

**ANÁLISIS DE LA VARIABILIDAD DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD ( $\gamma$ ) EN  
LAS REACCIONES QUÍMICAS QUE DESCRIBEN EL TRANSPORTE  
REACTIVO EN COLUMNAS DE LABORATORIO**

**OSCAR LEONARDO HERNÁNDEZ VELÁSQUEZ  
2012162**



**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL  
BUCARAMANGA 2009**

**ANÁLISIS DE LA VARIABILIDAD DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD ( $\gamma$ ) EN  
LAS REACCIONES QUÍMICAS QUE DESCRIBEN EL TRANSPORTE  
REACTIVO EN COLUMNAS DE LABORATORIO**

**OSCAR LEONARDO HERNÁNDEZ VELÁSQUEZ  
2012162**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Civil  
Modalidad: Pasantía en Investigación – Grupo GPH**

**Director  
LEONARDO DAVID DONADO G.  
Profesor  
Universidad Nacional de Colombia**

**Co- Director  
DAVID ALONSO BARAJAS S.  
Profesor  
Universidad Industrial de Santander**



**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL  
BUCARAMANGA 2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero Agradecerle a la Universidad que me acogió gratamente desde mis inicios y forjó mi perfil actual con educación de excelente calidad.

A la Escuela de Ingeniería Civil que marca las directrices de nuestro programa académico para ofrecernos los conocimientos más convenientes y útiles para la vida profesional.

A todos los profesores que pudieron enseñarme alguna teoría o lección que hoy hace parte de mi criterio profesional en formación y también de mi personalidad.

Al Profesor Leonardo D. Donado quien dirigió este proyecto de investigación y al Profesor David A. Barajas por su ayuda Incondicional y Co-dirección en el desarrollo del mismo.

A todos mis amigos y compañeros con los que disfruté mi vida universitaria y dejaron huella en esta etapa de mi vida, quisiera nombrarlos pero basta con decirles que todos los momentos vividos con ellos me llenan hoy de alegría al recordarlos.

A Diana le doy las gracias por compartir su vida conmigo y apoyarme incondicionalmente.

A Diego, Christian y Sebastián por ser mis hermanos y acompañarme, le doy gracias a mis padres, les dedico este logro y solo espero retribuir sus grandes esfuerzos con total gratitud el resto de mi vida.

## TABLA DE CONTENIDO

|                                    | <b>Pág.</b> |
|------------------------------------|-------------|
| 1. Introducción.....               | 1           |
| 2. Modelo de actividad.....        | 7           |
| 3. Aproximación numérica.....      | 11          |
| 3.1 Modelo con una reacción.....   | 11          |
| 3.2 Modelo con dos reacciones..... | 13          |
| 4. Análisis de resultados.....     | 18          |
| 5. Conclusiones.....               | 32          |
| 6. Referencias bibliográficas..... | 33          |

## LISTA DE TABLAS

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Tabla 3.1.1</b> Concentraciones para modelo de una reacción.....   | 11   |
| <b>Tabla 3.1.2</b> Parámetros adimensionales.....                     | 12   |
| <b>Tabla 3.2.1</b> Concentraciones para modelo de dos reacciones..... | 14   |

## LISTA DE FIGURAS

|  | Pág. |
|--|------|
| <b>Figura 1.1</b> Tasa de reacción cinética $r'_k$ para $Pe=0.1$ .....                 | 19   |
| <b>Figura 1.2</b> Tasa de reacción cinética $r'_k$ para $Da = 100$ .....               | 19   |
| <b>Figura 1.3</b> Concentración dimensional, especie iónica $c_1$ ( $Mg^{2+}$ ).....   | 20   |
| <b>Figura 1.4</b> Concentración dimensional, especie iónica $c_2$ ( $CO_3^{2-}$ )..... | 21   |
| <b>Figura 1.5</b> Coeficiente de actividad $\gamma_1$ de la especie $c_1$ .....        | 22   |
| <b>Figura 1.6</b> Coeficiente de actividad $\gamma_2$ de la especie $c_2$ .....        | 23   |
| <b>Figura 2.1</b> Solución tasa de reacción cinética $r'_k$ , $Da = 100$ .....         | 24   |
| <b>Figura 2.2</b> Solución tasa de reacción en equilibrio $r'_e$ $Da = 100$ .....      | 25   |
| <b>Figura 2.3</b> Tasa de reacción cinética $r'_k$ , $Pe = 0.1$ .....                  | 26   |
| <b>Figura 2.3b</b> Tasa de reacción cinética $r'_k$ , $Pe = 0.1$ .....                 | 27   |
| <b>Figura 2.4</b> Tasa de reacción en equilibrio $r'_e$ con $Pe=0.1$ .....             | 28   |
| <b>Figura 2.5</b> Concentración de la especie iónica $c'_1$ para $Pe=0.1$ .....        | 28   |
| <b>Figura 2.6</b> Concentración de la especie iónica $c'_3$ para $Pe=0.1$ .....        | 30   |
| <b>Figura 2.7</b> Coeficiente de actividad $\gamma_1$ de la especie $c'_1$ .....       | 30   |
| <b>Figura 2.8</b> Coeficiente de actividad $\gamma_2$ de la especie $c'_2$ .....       | 31   |
| <b>Figura 2.9</b> Coeficiente de actividad $\gamma_3$ de la especie $c'_3$ .....       | 31   |

## RESUMEN

**TITULO\*:** Análisis de la variabilidad del coeficiente de actividad en las reacciones químicas que describen el transporte reactivo en columnas de laboratorio.

**AUTOR\*\*:** Oscar Leonardo Hernández Velásquez

**PALABRAS CLAVES:** Transporte reactivo, tasa de reacción, actividad, coeficiente de actividad, fuerza iónica.

El modelamiento del transporte reactivo en acuíferos expresa en términos matemáticos las variables que causan estos fenómenos fisicoquímicos y mediante una ecuación diferencial parcial multicomponente, no homogénea, no lineal se encuentra una solución por métodos numéricos que describe la variación de las concentraciones conocidas como tasas de reacción. Este trabajo estudia la influencia de la variabilidad del coeficiente de actividad de las especies acuosas en el cálculo de las tasas de reacción halladas mediante expresiones semianalíticas desarrolladas en trabajos de investigación anteriores. El análisis se realiza para dos casos de estudio en columnas de laboratorio: una sola reacción en desequilibrio (e.g., magnesita) y, dos reacciones simultáneas, una en equilibrio o instantánea y otra en desequilibrio o lenta (e.g., yeso y calcita). El coeficiente de actividad es función de la fuerza iónica, que es la interacción electrostática de los iones disueltos en la solución y se analiza el modelo para el cual  $\gamma < 1$ , es decir, una solución no diluida, con el propósito de simular un ambiente salino de características iónicas considerables. Tras obtener los resultados de los modelos de actividad, se observa que el efecto de la interacción iónica en el medio facilita la disolución del mineral y a su vez retarda la precipitación del mismo para el caso de una sola reacción cinética. En el modelo de dos reacciones simultáneas se observó un efecto diferente pues la tasa de reacción cinética (i.e., disolución) aumenta y la reacción en equilibrio (i.e., precipitación) disminuye para elevados valores del número de *Damköhler*. En términos generales, la variación de los coeficientes de actividad hace que las reacciones cinéticas aumenten, y se tengan mayores valores que si no variaran. Las reacciones en equilibrio en cambio se ven disminuidas comparativamente con el caso de coeficientes de actividad constante.

---

\* Pasantía de investigación – Grupo de Investigación GPH

\*\* Ingeniería Civil, Universidad Industrial de Santander. Director: Leonardo David Donado Garzón, Universidad Nacional de Colombia. Co-Director: David Alonso Barajas Solano, Universidad Industrial de Santander.

## ABSTRACT

**TITLE\*:** Analysis in the variability of the activity coefficient ( $\gamma$ ) on chemical reactions describing the reactive transport in laboratory columns.

**AUTHOR\*\*:** Oscar Leonardo Hernández Velásquez.

**KEY WORDS:** Reactive transport, reaction rate, activity, activity coefficient, ionic strength.

Reactive transport modeling in aquifers expresses mathematically the main variables causing this physical-chemical phenomenon by a non-homogeneous, very non-linear, multi-component partial differential equation and finds a solution by means of numerical methods describing the reaction rates of each species involved on the chemical reactions. This paperwork studies the influence of the activity coefficient variability (when activity model or thermodynamically effective concentration model is added) for aqueous species in regards of the reaction rates calculated by means of semi-analytical expressions developed in earlier researches. The analysis is made for two study cases in laboratory columns: one disequilibrium reaction (e.g., magnesite) and two simultaneous reactions, the first one on equilibrium and the other one on disequilibrium or slow (e.g., gypsum and calcite). The activity coefficient is a function of the ionic strength, which is, the electrostatic interaction among ions dissolved in the solution and the model when  $\gamma < 1$  is analyzed, that is, a non-diluted solution able to simulate a saline environment with proper ionic features. When results of the activity models were taken, it was possible to see that ionic interaction in the environment makes easier the mineral dissolution and also delays its own precipitation; this is for the one kinetic reaction case. The two simultaneous reactions model had a different effect because kinetic reaction rate (i.e., dissolution) increases and equilibrium reaction rate (i.e., precipitation) decreases for greater values of *Damköhler* numbers (relationship between characteristic transport time and reaction time) and highly diffusive processes. For a conclusion, activity coefficients variability makes kinetic reactions to increase and to have greater values unlike the invariable model. On the other hand, equilibrium reactions decrease when compared with constant activity coefficient models.

---

\* Research Internship – research group GPH

\*\* Civil engineering. Industrial University of Santander. Adviser: Leonardo David Donado Garzón, National University of Colombia, Co-Adviser: David Alonso Barajas Solano, Industrial University of Santander

## 1. INTRODUCCION

El estudio de las aguas subterráneas mediante el modelamiento de los fenómenos de transporte reactivo provocados por el desequilibrio entre las especies acuosas en un medio poroso saturado, que está fundamentado principalmente por procesos de difusión molecular, dispersión hidrodinámica y advección de la masa (*e.g.*, Bear, 1972, 1979; De Marsily, 1986; Domenico y Schwartz, 1990; Steefel, 1994), ha tomado interés para la comunidad científica debido a que permite explicar de una manera más veraz la hidrodinámica de los acuíferos.

Las reacciones en el medio subterráneo son debidas al desequilibrio químico entre las especies presentes allí, provenientes de rocas y suelos en determinado espacio e instante. Tal razón es la que indujo a considerar un vínculo estrecho entre las reacciones químicas y el movimiento natural del agua, el cual capta y mezcla a través del subsuelo dichos compuestos; por lo tanto se han de consideración los fenómenos de transporte (*e.g.*, Domenico y Schwartz, 1990; Steefel, C; Lasaga, A. 1994. Sánchez-Vila et al., 2007).

A medida que el agua se abre paso entre las rocas o minerales, un conjunto de especies entra en constante interacción debido al fenómeno de difusión, provocando reacciones descritas por la cinética de las reacciones químicas, causando que las especies entren en fases de disolución/precipitación según las condiciones de su entorno. La nomenclatura de estas reacciones está definida directamente por el tiempo en el que cada reacción, sea directa o inversa, se lleve a cabo con respecto al transporte físico de la materia. (*e.g.* Sánchez Vila, et al., 2007), lo cual hace posible, para cada caso, idealizar un modelo diferente. Aunque no es nada extraño encontrar reacciones de los dos

tipos, sí es importante definir qué especies se encuentran presentes y qué análisis (equilibrio ó cinético) describe mejor cada reacción entre ellas.

Una reacción en equilibrio es señal de alta estabilidad termodinámica, se asume que la transferencia de masa entre reactivos y productos es casi instantánea, por lo tanto cuando las reacciones toman más tiempo en transcurrir con respecto a las fuerzas físicas que tratan de hacer cambiar las concentraciones, las aproximaciones teóricas que describen el equilibrio carecen de información importante para representar los procesos allí involucrados; es en este caso cuando se hace necesario un análisis de tipo cinético capaz de estudiar las reacciones con respecto al tiempo (*Domenico y Schwartz, 1990*).

Al estar definidas teóricamente las posibles causas que intervienen en el tiempo de la reacción, es necesario representar matemáticamente este fenómeno tratando de ajustar las variables del transporte reactivo a una ecuación que lo caracterice apropiadamente, de manera que a la hora de modelar el sistema sea posible definir estos factores y conseguir soluciones que representen en efecto, la naturaleza de estas reacciones. Una solución bastante lógica es aquella que determina cómo varían espacial y temporalmente las concentraciones de las especies involucradas en estos procesos; de hecho, esta es la base con la que diferentes autores han trabajado hasta la fecha y según su enfoque y sus nuevas consideraciones en cada nuevo análisis es que continúa solucionándose el problema aquí planteado.

Los modelos matemáticos existentes mejor constituidos hoy en día representan el problema como un sistema multicomponente expresado en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no homogéneas y su variabilidad en el espacio y tiempo la hace altamente no lineal (*Sánchez-Vila et al., 2007*), por lo tanto su solución no se puede obtener de manera analítica; sin embargo, ciertos autores (*e.g. Molins et al., 2004; Krautle y Knabner, 2005*) han logrado

desacoplar este problema consiguiendo una aproximación de las concentraciones de especies presentes en la reacción en función de las tasas de reacción cinéticas (*Donado et al.*, en preparación). Dichas aproximaciones se obtienen mediante métodos numéricos.

*De Simoni et al.* (2005, 2007) muestra una expresión analítica para calcular la tasa de reacción de un sistema multicomponente en equilibrio formulando una metodología que tiene en cuenta la tasa a la cual se mezclan las especies en el medio acuoso limitando el rendimiento de las reacciones a las características de este fenómeno. El reto de este estudio es encontrar una expresión general capaz de demostrar que la cantidad de reactivos y productos generados tras la reacción depende de la tasa a la cual se mezcla la solución.

Por su parte, *Sanchez-Vila et al.* (2007) desarrollaron una expresión semi-analítica para el cálculo de la tasa de reacción cinética  $r_k$  en un caso de precipitación/disolución de un sistema multicomponente en una dimensión que aunque incluye modelos de actividad un poco simplificados, describe claramente el comportamiento temporal y espacial de dicha tasa; adicionalmente presenta un análisis adimensional de esta solución ampliando el alcance de su estudio y facilitando así mismo su uso mediante términos como el número de *Damköhler* (e.g., *Knapp*, 1989), que expresa en general la tendencia de la reacción a llegar al equilibrio y se definirá teóricamente y analizará en el desarrollo de este documento.

Tras retomar estos dos estudios, *Donado, et al.*, (en preparación) buscan expresar la tasa de reacción cinética y de equilibrio para un sistema multicomponente en 1D que modela estos dos tipos de reacciones simultáneamente con el cual logra establecer que la tasa de reacción en equilibrio es función de la tasa a la que se mezclan los componentes y de la tasa de reacción cinética. El análisis y la formulación se realizan de manera implícita y también recurre a números adimensionales con los cuales, para diferentes condiciones, se hacen observaciones concluyentes sobre el efecto

de las concentraciones y sus tasas de reacción en el tiempo. Igualmente, como se advirtió anteriormente, este es un problema expresado mediante una ecuación diferencial no homogénea y tras nuevas investigaciones, cada vez menos lineal, pero su solución sigue siendo posible por medio de métodos numéricos.

A pesar del gran avance conseguido en el estudio y modelamiento del transporte reactivo, muchas variantes que podrían tener gran relevancia en estos sistemas han sido omitidas bien sea por falta de consideración o solo porque la concepción del fenómeno en sí es de entrada un poco compleja, por lo tanto, hasta no lograr reconocer cómo estos factores afectan las reacciones químicas en las aguas subterráneas sería imposible tratar de expresarlos inicialmente de forma matemática para después ser acoplados a la ecuación de transporte.

Recopilando brevemente las variables tomadas en cuenta por los autores antes mencionados en cada uno de sus modelos, se podría empezar por tres fenómenos principales del transporte reactivo que son la difusión de las especies en el medio, la dispersión hidrodinámica del flujo y la advección de la masa (*Steeffel, 2004, Sánchez-Vila et al., 2007*), factores a los cuales se le añaden las características químicas de una reacción que según la tasa a la que cambian las concentraciones de las especies involucradas se analiza bajo condiciones cinéticas o de equilibrio. También se encontró una herramienta útil para evaluar la tasa de reacción de un sistema en equilibrio, ésta es la tasa de mezcla de una solución que se “inyecta” a otra causando desestabilización en la componente resultante produciendo la reacción (*De Simoni et al., 2005, 2007*). Cuando se analizó el problema de las reacciones de tipo cinético fue necesario establecer una nueva forma para calcular la variación de las concentraciones utilizando modelos de actividad que expresaran de mejor forma cómo interaccionan todas las especies presentes en la solución aunque se haya limitado estrictamente a definir las (las actividades) como valores constantes.

Entre los factores omitidos en el modelamiento del transporte reactivo, debido a su complejo análisis y formulación matemática se encuentra la variación de la temperatura en el transcurso del tiempo y espacio en el que se presenta la reacción. Dichos diferenciales pueden ser principalmente ocasionados por la transferencia térmica del medio sólido hacia el flujo o producido por las posibles reacciones exotérmicas en las vecindades agregando una actividad termodinámica que de alguna forma choca con las suposiciones y consideraciones hechas para generar los modelos existentes en los que se definen parámetros químicos para cierta temperatura obviando este hecho, sin embargo, un gran número de reacciones bajo determinadas condiciones pueden estar exentas de tal desequilibrio térmico (*Domenico y Schwartz, 1990*).

El pH en una solución expresa la concentración de iones de hidrógeno y clasifica una solución como ácida, neutra o alcalina pero esta escala varía según la temperatura de la solución debido a la constante de equilibrio del agua, por lo tanto y como ejemplo, para una temperatura diferente a 25° C el pH neutro del agua ya no sería 7; este es otro factor de interés en el análisis de las características de las reacciones químicas aunque no se tendrá en cuenta para el presente estudio.

La investigación realizada en este reporte busca introducir un modelo de actividad para analizar los efectos que tienen las reacciones de tipo cinético en las tasas de reacción de todo un sistema acuoso como las aguas subterráneas desde el enfoque del transporte reactivo.

Este trabajo de investigación se enfocará en analizar cómo es posible introducir la variabilidad del coeficiente de actividad  $\gamma$  a los modelos ya existentes (*Sánchez-Vila et al., 1997; Donado, et al., en preparación*) y observar los resultados obtenidos para las tasas de reacción de las especies involucradas en la reacción química.

Los acuíferos costeros o provenientes de formaciones geológicas de tipo marino son los sistemas que materializan idealmente la existencia del fenómeno de la variabilidad del coeficiente de actividad  $\gamma$  a causa de la interacción electrostática de las especies en el medio acuoso salino causando nuevas variables de cambio en las tasas de reacción de las especies (*Domenico y Schwartz, 1990; Murray, 1994*)

Inicialmente se define el modelo de actividad, y sus características, a continuación se plantean los términos y ecuaciones de transporte que representará las reacciones químicas junto con sus condiciones iniciales y de frontera para seguir con el desarrollo de la aproximación numérica de los modelos anteriormente nombrados utilizando el método de diferencias finitas (*Chapra, 2003; Burden, 2002*), por último, con los resultados obtenidos se presentará un análisis comparativo con respecto a las soluciones arrojadas por el modelo de *Sánchez-Vila et al., (1997)* y el de *Donado, et al. (en preparación)*.

## 2. MODELO DE ACTIVIDAD

Uno de los factores involucrados en las reacciones de tipo cinético es la actividad, que es la concentración “termodinámica” de las especies en una solución. En este caso se debe usar el modelo de actividad que representa el comportamiento no lineal de las especies en soluciones no diluidas y su comportamiento se debe a la interacción electrostática entre los iones de la solución. La razón de este fenómeno es que los iones se comportan químicamente como si fueran menos concentrados en soluciones salinas como acuíferos costeros o de ambientes geológicos marinos debido a que las especies disueltas se cubren electrostáticamente por los iones del agua y las sales, ocasionando una interacción iónica parcial, por otro lado, en soluciones diluidas dicha interacción sería del 100% aproximadamente. La ecuación de acción de masas toma esto en cuenta reemplazando la concentración molar por la actividad ó concentración termodinámicamente efectiva (*Domenico y Schwartz, 1990; Fetter, 1994*) y la tasa de reacción a su vez se define como una función del producto de actividad iónica (IAP):

$$r = Sk_0(1 - \Omega) = \frac{\sqrt{K}}{\tau_r}(1 - \Omega) , \quad (1)$$

donde  $r$  es la tasa de reacción del mineral,  $\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{k_0 S}$  es el tiempo de la reacción y el factor IAP se define como  $\Omega = c_i c_j / K$ , además  $k_0$  es la tasa cinética de reacción de formación del mineral,  $S$  la superficie específica del mineral, y  $K$  es la constante de equilibrio de la reacción y  $c$  identifica las concentraciones de las especies acuosas. Las constantes de equilibrio de las

reacciones son calculadas con la energía libre de la reacción en términos de las concentraciones efectivas o actividades y se relacionan así:

$$K_e^* = a_i a_j \quad (2)$$

$$r_k = S k_0 \left( 1 - \frac{a_i a_j}{K_k^*} \right), \quad (3)$$

donde  $a_i$  es la actividad de cada especie,  $K_e^*$  es la constante de equilibrio de la reacción en equilibrio y  $K_k^*$  es la constante de equilibrio de la reacción cinética,  $r_k$  es la tasa de reacción cinética. Estas leyes corresponden a la relación entre las actividades en cada reacción, por lo tanto se deben encontrar los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de cada especie utilizando las ecuaciones (6), (7) y (8). Las constantes de equilibrio se pueden definir en términos de las concentraciones así:

$$K_e = \frac{K_e^*}{\gamma_1 \gamma_2} \quad (4)$$

$$K_k = \frac{K_k^*}{\gamma_1 \gamma_3} \quad (5)$$

La actividad ó concentración termodinámicamente efectiva se calcula con la fórmula:

$$a = \gamma c \quad (6)$$

Donde  $c$  es la concentración molar de la especie y  $\gamma$  es el coeficiente de actividad de la misma; típicamente  $\gamma$  está cerca a la unidad en soluciones muy

diluidas pues el recubrimiento de las moléculas del agua sobre los otros iones no es tan fuerte y permite que ocurra una libre reacción, pero decrece a medida que la salinidad aumenta, además para salinidades relativamente altas,  $\gamma$  puede exceder este valor. Recopilando lo anterior, para soluciones muy diluidas  $\gamma \rightarrow 1$ , para soluciones con presencia de sales  $\gamma < 1$  y para altas concentraciones salinas  $\gamma > 1$  (Murray, 2004).

Para el interés de este estudio se hará énfasis en el caso  $\gamma < 1$ , por lo tanto se debe analizar cómo encontrar el valor de este coeficiente de actividad  $\gamma$  o factor de corrección con el fin de utilizar las concentraciones efectivas o actividades  $a_i$  de cada especie. El coeficiente de actividad  $\gamma$  se calculará en este caso con el modelo definido por la ecuación extendida de *Debye-Hückel* (Domenico y Schwartz, 1990).

$$\gamma = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} + \dot{b}I \quad (7)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes que dependen de la temperatura,  $a_i$  es el radio iónico de la especie,  $\dot{b}$  es 0.041,  $z_i$  es la valencia de la especie y la fuerza iónica  $I$  de la solución se calcula con la formula

$$I = 0.5 \sum M_i z_i^2 \quad (8)$$

Donde  $M_i$  es la concentración molar de cada especie y  $z_i$  es su respectiva valencia. Esta ecuación está limitada para fuerzas iónicas hasta de 0.1  $M$  ó bien, un total de sólidos disueltos de 500 mg/L (Langmuir y Mahoney, 1984). La fuerza iónica  $I$  o interacción electroestática es más grande cuando hay presencia de iones con valencias más grandes que  $\pm 1$ .

Conociendo la definición del coeficiente de actividad  $\gamma$  y las variables de las que depende, es posible introducir este nuevo análisis a los modelos ya existentes de manera que sea posible observar cómo se ven afectadas las tasas de reacción de las especies presentes tanto en reacciones cinéticas como en equilibrio bajo este modelo de actividad y compararlas con las curvas obtenidas con previos análisis.

### 3. APROXIMACION NUMERICA

#### 3.1 Modelo con una reacción:

A continuación se establece un sistema con una reacción química representada por leyes cinéticas analizado en una columna de suelo en una dimensión 1D, dicho medio poroso se encuentra inicialmente en equilibrio con respecto a las especies químicas presentes y se inyectará la solución que desestabilizará el sistema. La reacción se representa así:



Este modelo pretende representar la precipitación/disolución de la magnesita, en la que las especies iónicas son: 1)  $Mg^{2+}$  (ión magnesio) y  $CO_3^{2-}$  (ión carbonato), y su reacción es:  $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow MgCO_{3(s)}$

Sus concentraciones dimensionales son:

**Tabla 3.1.1** Concentraciones Iniciales

|             | <i>Locales</i>        | <i>Externas</i> |
|-------------|-----------------------|-----------------|
| $Mg^{2+}$   | $8.37 \times 10^{-5}$ | 2.148           |
| $CO_3^{2-}$ | $9.56 \times 10^{-5}$ | 0.465           |

La disolución o precipitación de la magnesita se representa por medio de un término fuente/sumidero en la ecuación de transporte de cada una de las concentraciones de sus especies en medio acuoso:

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} = -q \frac{\partial c_i}{\partial t} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r \quad (10)$$

Donde  $\phi$  es la porosidad,  $q$  es el vector de velocidad de *Darcy*,  $D$  es el tensor de dispersión hidrodinámica y  $r$  la reacción entre las dos especies. Este sistema por si solo es indeterminado por lo que al realizar combinaciones lineales de estas ecuaciones se determina la componente  $u = c_1 - c_2$ , la cual cumple con la solución de un soluto conservativo ya que representa físicamente procesos conservativos en la reacción. Su comportamiento depende de las condiciones iniciales y de frontera impuestas al sistema, pero se determina fácilmente por la solución de:

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} = -q \frac{\partial u}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (11)$$

Para mejorar el análisis matemático del sistema, los términos se adimensionalizaron y las escalas de tiempo advectivo y del tiempo de difusión se relacionaron en el número de *Péclet*  $Pe = \tau_d / \tau_a$ . Este número relaciona el tiempo característico de difusión  $\tau_d$  con el tiempo advectivo  $\tau_a$  en la reacción.

En la tabla 3.1 se presentan los términos adimensionalizados:

Los términos adimensionalizados son:

**Tabla 3.1.2** Parámetros Característicos y Adimensionales

|      |                                  |      |   |
|------|----------------------------------|------|---|
| (12) | $u' = u / \sqrt{K}$              | (17) | $Pe = \frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{ql}{D}$ |
| (13) | $c'_i = c_i / \sqrt{K}$          | (18) | $x' = x / l$                                |
| (14) | $\tau_d = l^2 / D$               | (19) | $t' = t / \phi \tau_d$                      |
| (15) | $\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{Sk_0}$ | (20) | $r' = \frac{\tau_d}{\sqrt{K}} r$            |
| (16) | $\tau_a = l / q$                 | (21) | $Da = \frac{\tau_d}{\tau_r}$                |

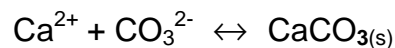
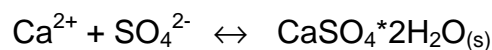
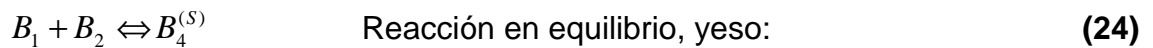
Las ecuaciones adimensionales para este modelo son:

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial c'_i}{\partial x'} + \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x'^2} + r' \quad (22)$$

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} \quad (23)$$

### 3.2 Modelo con dos reacciones:

Se conformará un sistema con dos reacciones, una de ellas en equilibrio y otra en estado cinético. Este es analizado en una columna de suelo en 1D, al igual que el modelo anterior. El suelo está saturado y en equilibrio, se inyectará una solución conformada por las especies químicas que causarán las reacciones buscadas. Las reacciones del modelo están representadas de la siguiente forma:



Y sus concentraciones dimensionales son:

**Tabla 3.2.1** Concentraciones Iniciales

|                               | <i>Locales</i>          | <i>Externas</i>         |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.0063035               | 0.00381678              |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.0171206               | 0.0416028               |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 3.1551x10 <sup>-6</sup> | 7.6165x10 <sup>-6</sup> |

Las especies iónicas son: (1) Ca<sup>2+</sup> (ión calcita), (2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ión sulfato), (3) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ión carbonato).

En total se tienen cinco especies, dos de las cuales son minerales formados por el proceso de precipitación y las otros tres son especies de actividad variable. La primera reacción se encuentra en equilibrio y la segunda tiene comportamiento cinético. Este sistema se puede representar mediante la matriz estequiométrica  $S$  y subdividirse en dos más que representen la reacción cinética  $S_k$  y la reacción en equilibrio  $S_e$ :

$$S = \begin{bmatrix} S_e \\ S_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_2 & B_3 & B_1 & B_5^{(S)} & B_4^{(S)} \\ 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (26)$$

Las ecuaciones de conservación de masa para cada especie acuosa están definidas a continuación:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = -q \frac{\partial c_1}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + r_k + r_e \quad (27)$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = -q \frac{\partial c_2}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + r_e \quad (28)$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = -q \frac{\partial c_3}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} + r_k \quad (29)$$

A continuación, para encontrar una solución se debe desacoplar el sistema por medio de la matriz de componentes  $\mathbf{U}$  creando un vector  $u$  que es una combinación lineal de las concentraciones de las especies conservativas ( $B_1, B_2$  y  $B_3$ ) así:

$$u = c_2 + c_3 - c_1 \quad (30)$$

Y una componente cinética  $u_k$ :

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad (31)$$

Ahora bien asumiendo que el sistema funciona de acuerdo a la ley de conservación de la masa donde un mol de  $B_1$  que causa precipitación de los minerales está asociada a exactamente un mol de  $B_2$  y  $B_3$ , la ecuación de transporte para  $u$  se puede escribir así como (11).

La aproximación que permite computar las reacciones en términos de la componente cinética  $u_k$  para las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$  sustituyendo (2) en (30) es:

$$c_1 \equiv f(u_k, K_e) = \frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_e}}{2} \quad \text{y} \quad c_2 \equiv f(u_k, K_e) = -\frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_e}}{2} \quad (32)$$

Basado en (32) se puede contar con una ecuación que calcule la tasa de reacción cinética  $r_k$  con la siguiente aproximación:

$$r_k \equiv f(u, u_k, K_e, K_k) = Sk_0 \left( 1 - \frac{u_k + u}{2K_k} \left[ u_k + \sqrt{u_k^2 + 4K_e} \right] \right) \quad (33)$$

Ahora, remplazando a (33) en la ecuación de transporte de masa para cada especie analizada se obtiene una expresión en función de las tasas de reacción cinética y de equilibrio.

$$r_e = r_k \left( \frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial c_1}{\partial k_e} \left( \phi \frac{\partial K_e}{\partial t} + q \frac{\partial K_e}{\partial x} - D \frac{\partial^2 K_e}{\partial x^2} \right) - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial K_e^2} \left( \frac{\partial K_e}{\partial x} \right)^2$$

**(34)**

Como se puede observar, la tasa de reacción de equilibrio es función de la tasa de reacción cinética y de la tasa a la que se mezclan las especies en la solución. Para poder solucionar (34) es necesario calcular la segunda derivada con la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} = \frac{\partial^2 c_2}{\partial u_k^2} = \frac{2K_e}{[u_k^2 + 4K_e]^{3/2}}$$

**(35)**

Calculando la tasa de reacción desde la ecuación de transporte de masa en función de la componente cinética  $u_k$  se halla la tasa de reacción  $r_e$  desde (34) y luego las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$  de (32).

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} u_k = -q \frac{\partial u}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + r_k(u_k, u)$$

**(36)**

Esta ecuación está solo en función de  $u_k$ , es una ecuación diferencial parcial no lineal y no homogénea y es imposible solucionarla analíticamente con métodos de cálculo tradicionales, por lo tanto se resolverá por el método de aproximación numérica de las diferencias finitas (*Chapra, 2003; Burden, 2002*) y la hace altamente dependiente de las condiciones de frontera.

### **Numeración Adimensional**

Esta aplicación fue desarrollada por *Donado et al.*, (en preparación) para facilitar el modelamiento numérico de este fenómeno debido a la facilidad y flexibilidad en la práctica. Los términos adimensionales se presentan a continuación y

están en función del largo de la columna  $l$ , el coeficiente de dispersión  $D$ , flujo promedio  $\bar{q}$ , tiempo de reacción  $\tau_r$ , y las constantes de equilibrio  $K_e$  y  $K_k$  y su media geométrica  $K_G = \sqrt{K_e K_k}$ .

$$K_e = \frac{K_e^*}{\gamma_1 \gamma_2} \quad (37)$$

$$K_k = \frac{K_k^*}{\gamma_1 \gamma_3} \quad (38)$$

De la misma forma, las componentes adimensionales  $u'$  y  $u'_k$  se resuelven por el método de las diferencias finitas. La componente cinética  $u'_k$  se obtiene al resolver la ecuación (39) y la tasa de reacción cinética adimensional está definida por (40).

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t'} = -P_e \frac{\partial u'_k}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x'^2} + r'_k \quad (39)$$

$$r'_k = Da K_r^{1/4} \left( \frac{1}{K_r^{1/2}} - c'_1 c'_3 \right) \quad (40)$$

Dónde  $K_r = \frac{K_e}{K_k}$ . Una vez (39) y (40) sean resueltas es posible calcular la tasa de reacción adimensional para el subsistema en equilibrio de la siguiente expresión:

$$r'_e(x, t) = \left( \frac{\partial c'_1}{\partial u'_k} - 1 \right) r'_k - \frac{\partial^2 c'_1}{\partial u_k'^2} \left( \frac{\partial u'_k}{\partial x'} \right)^2 + \left( \frac{\partial K_e}{\partial t'} + Pe \frac{\partial K_e}{\partial x'} - \frac{\partial^2 K_e}{\partial x'^2} \right) \frac{\partial c'_1}{\partial K_e} - \frac{\partial^2 c'_1}{\partial K_e^2} \left( \frac{\partial K_e}{\partial x'} \right)^2 \quad (41)$$

El primer término del costado derecho es la tasa de reacción de equilibrio ( $r_e^A$ ) que depende de la tasa de reacción cinética y el segundo término ( $r_e^B$ ) depende de la tasa de mezcla de la solución.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### Modelo de una reacción

La solución del modelo con una reacción cinética (disolución/precipitación de la magnesita) evaluada en el centro de la columna muestra en la figura 1.1 la variación de la tasa de reacción  $r'_k$  para un valor fijo de  $Pe=0.1$  y diferentes valores de  $Da$ , donde se compara la solución analítica de *De Simoni et al.*, (2005) para una reacción en equilibrio la cual se asemeja a la representación para  $Da=100$ , observando que para valores menores la reacción tiene comportamiento de tipo cinético tal y como fue demostrado por *Sánchez-Vila et al.* (2007) y *Ortiz* (2008).

En la figura 1.2 se observa la variación de  $r'_k$  para un valor de *Damköhler* igual a 100 y diferentes números de *Péclet*, advirtiéndose que con valores menores a uno, la tasa de reacción cinética no varía significativamente, por lo contrario, cuando  $Pe$  toma valores mayores a uno,  $r'_k$  aumenta y mientras mayor sea  $Pe$  la reacción tiende a convertirse en una reacción en equilibrio, *Ortiz* (2008).

En la figura 1.3 se grafica la concentración dimensional de la especie iónica  $c_1$  (Magnesio,  $Mg^{2+}$ ) para diferentes valores de  $Da$  que claramente crece hasta estabilizarse de nuevo, lo que significa que hubo disolución de la magnesita con respecto a esta especie. Las curvas con línea continua representan las concentraciones afectadas por el coeficiente de actividad  $\gamma$ , las de líneas a trazos representan las concentraciones del modelo propuesto por *Ortiz* (2008) y se aprecia que en la reacción afectada por el modelo de actividad es mayor el valor de la concentración al final.

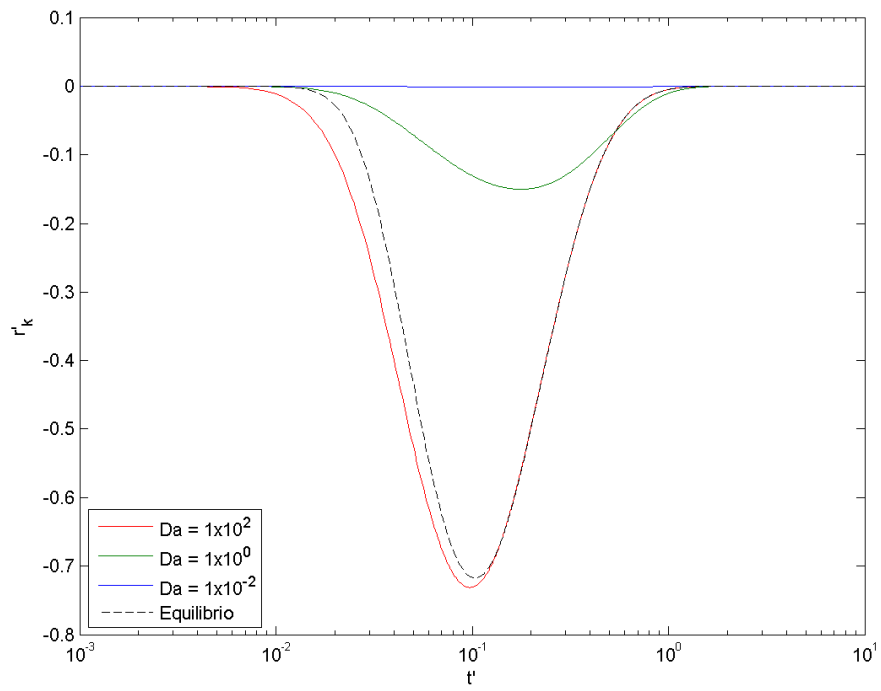


Figura 1.1 Tasa de reacción cinética  $r'_k$  para  $Pe=0.1$ ,  $x'=0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

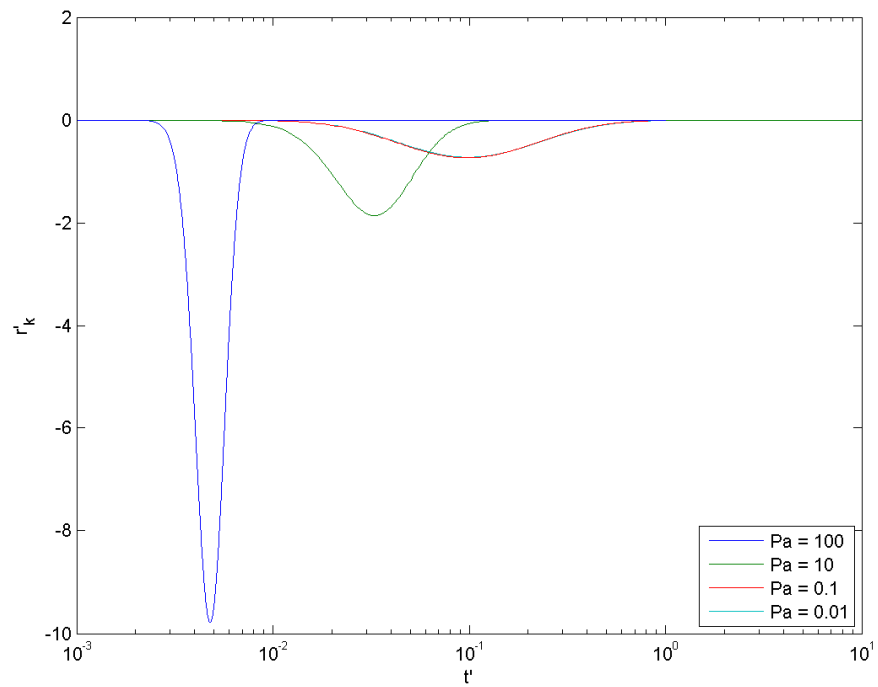
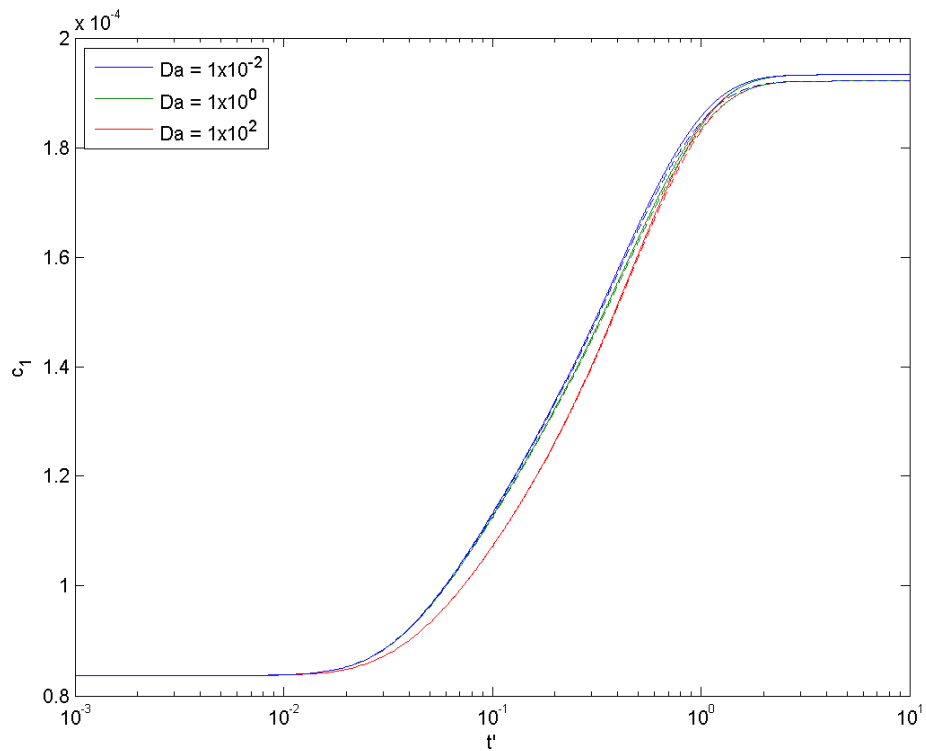


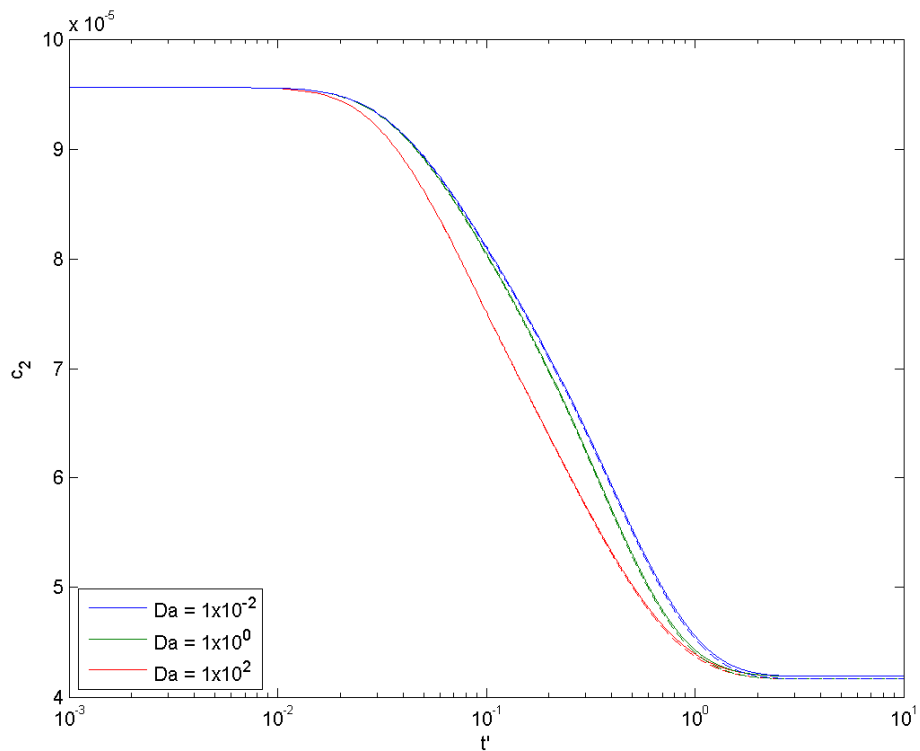
Figura 1.2 Tasa de reacción cinética  $r'_k$  para  $Da = 100$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

La variación de la concentración de la especie iónica  $c_2$  (carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) en la Figura 1.4 se comporta de manera inversa disminuyendo su concentración en el transcurso de la reacción, lo que significa que mientras se disolvía parte del magnesio, inmediatamente mas iones carbonato conformaban magnesita en la columna hasta estabilizarse de nuevo, aunque también los procesos de arrastre físico influyen en la medición las concentraciones de las especies.

En cuanto al comportamiento de la especie afectada por el modelo de actividad, se observa que le es más complejo pasar del estado iónico al estado sólido pues la interacción electrostática del medio así lo impone, de manera que en ambientes no salinos le es más fácil al carbonato conformar el mineral.



**Figura 1.3** Concentración dimensional de la especie iónica  $c_1$  ( $\text{Mg}^{2+}$ )  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



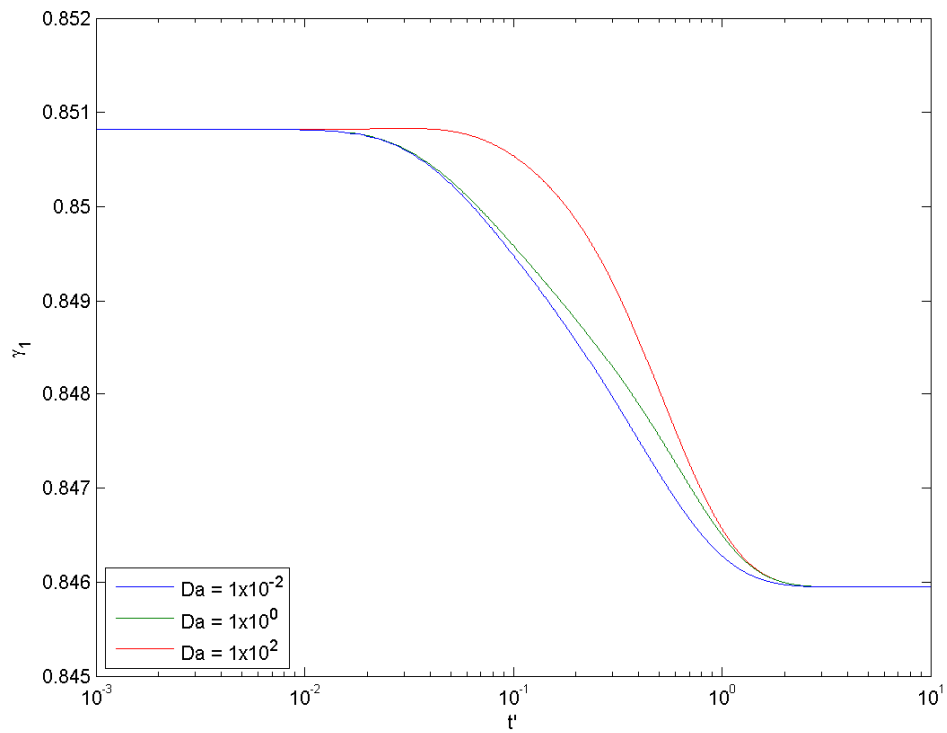
**Figura 1.4** Concentración dimensional de la especie iónica  $c_2$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ )  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

Las curvas de las concentraciones se presentaron de manera dimensional para hacer posible la comparación del modelo presentado en esta investigación con el de *Ortiz* (2008), pues en el análisis adimensional desaparece la constante de equilibrio  $K$  de la reacción, que depende de los coeficientes de actividad  $\gamma$ .

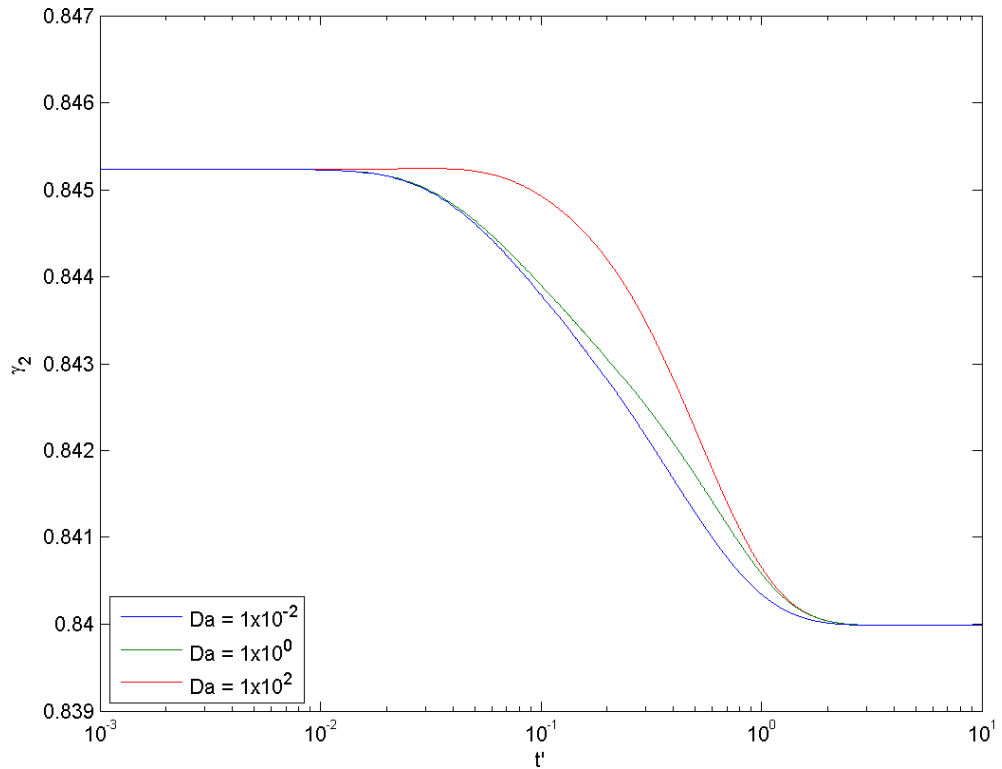
La variación de los coeficientes de actividad analizada en un punto de la columna para las dos especies presentes en la reacción,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  se grafican en la figuras 1.5 y figura 1.6 para valores de  $Da$  diferentes, que representan en sí, diferentes tiempos de reacción como se aclaró anteriormente, sin embargo, después de alcanzar el equilibrio las curvas convergen en un mismo valor.

En la figura 1.3 la concentración de la especie  $c_1$  aumenta, por lo tanto la fuerza iónica  $I$  también lo hace, hecho que conlleva a que haya mayor interacción electrostática que implica una disminución de la actividad de la especie a razón de  $\gamma_1$  (figura 1.5); pero por otra parte, así como la concentración de la especie

$c_2$  disminuye, no necesariamente tendría que aumentar el coeficiente de actividad  $\gamma_2$  (figura 1.6) al disminuir un poco la fuerza iónica  $I$ , pues el efecto de este parámetro es global e involucra a todas las especies presentes en el medio; adicionalmente, el modelo de *Debye-Hückel* es altamente sensible al cambio de sus variables (*Domenico y Schwartz, 1990*).



**Figura 1.5** Coeficiente de actividad  $\gamma_1$  de la especie  $c_1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

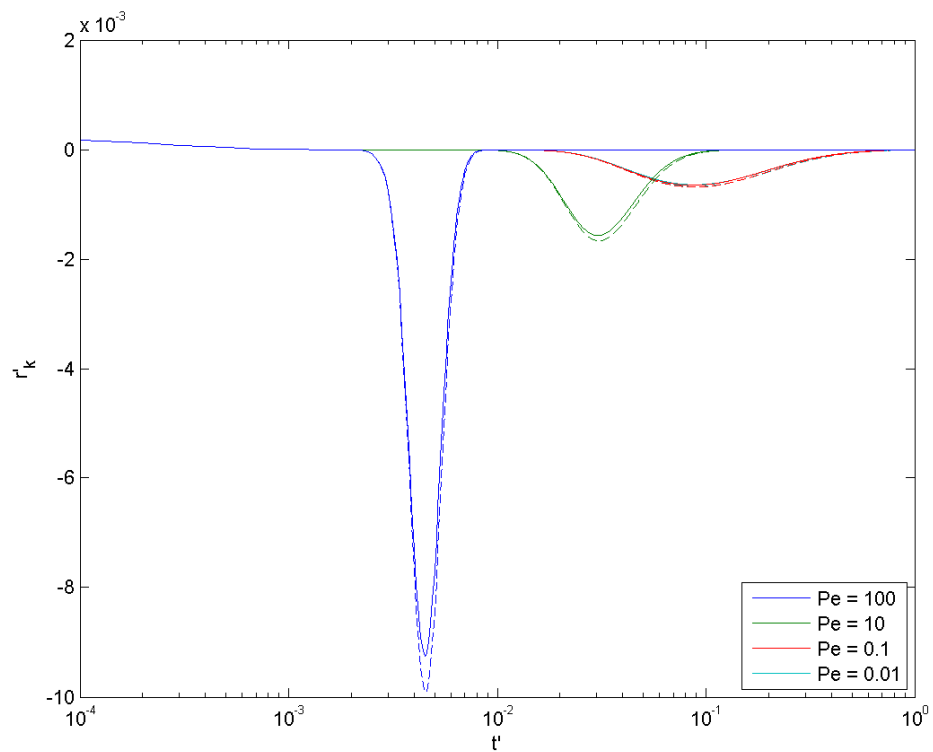


**Figura 1.6** Coeficiente de actividad  $\gamma_2$  de la especie  $c_2$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

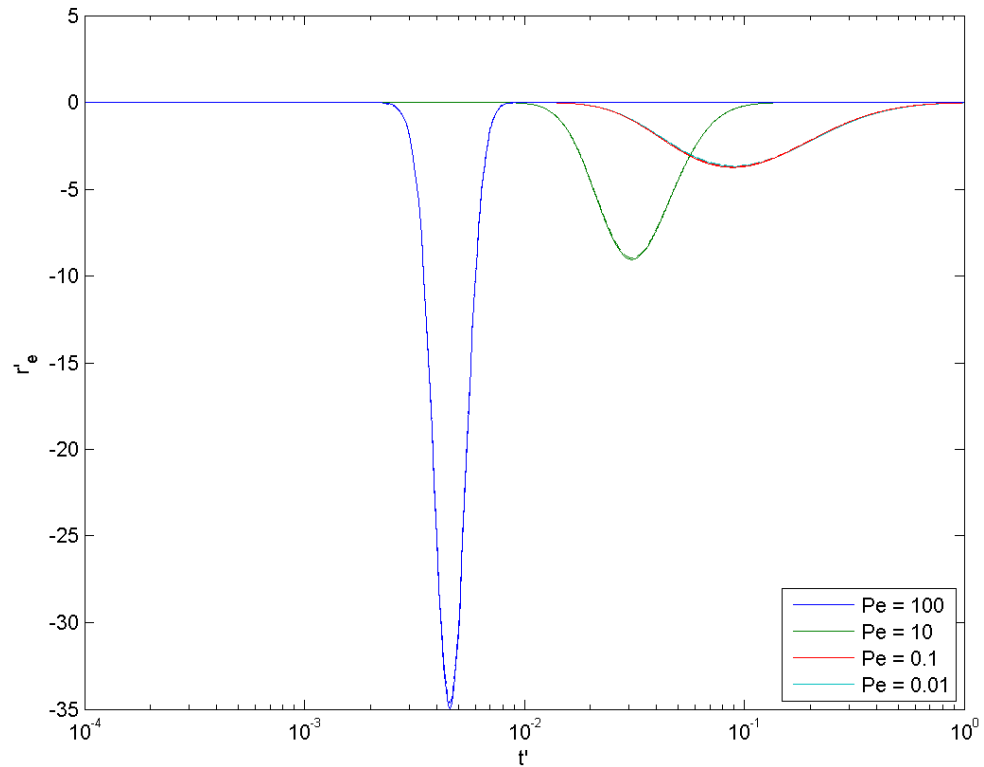
### Modelo de dos reacciones

La solución del sistema que modela tres especies iónicas involucradas en dos reacciones, una en equilibrio y la otra de tipo cinético muestra en la figura 2.1 la tasa de reacción cinética para un valor de  $Da = 100$  con diferentes valores de  $Pe$ , observando que para valores más grandes que la unidad, la tasa de reacción crece directamente, pero para valores de  $Pe$  menores que uno (1)  $r'_k$  no cambia, a su vez, la introducción del modelo de actividad redujo levemente la curva con respecto a la solución obtenida por *Donado, et al.*, (en preparación) representada en las líneas a trazos, lo que advierte que hubo menor precipitación de calcita.

La figura 2.2 muestra la tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$  para diferentes valores de  $Pe$  con  $Da=100$ . Se observa claramente que para el valor de  $Pe = 100$  la tasa de reacción toma un valor máximo bastante notable y decae en un corto lapso de tiempo, además  $r'_e$  no tiene ninguna variación para valores de  $Pe$  menores a uno. Con respecto al modelo de actividad, se precia que la tasa reacción creció un poco comparada con la de *Donado et al.*, (en preparación), es decir, aumentó la precipitación del yeso.



**Figura 2.1** Solución tasa de reacción cinética  $r'_k$  ,  $Da = 100$  ,  $x' = 0.5$  ,  $t' \in [0,1]$  ,

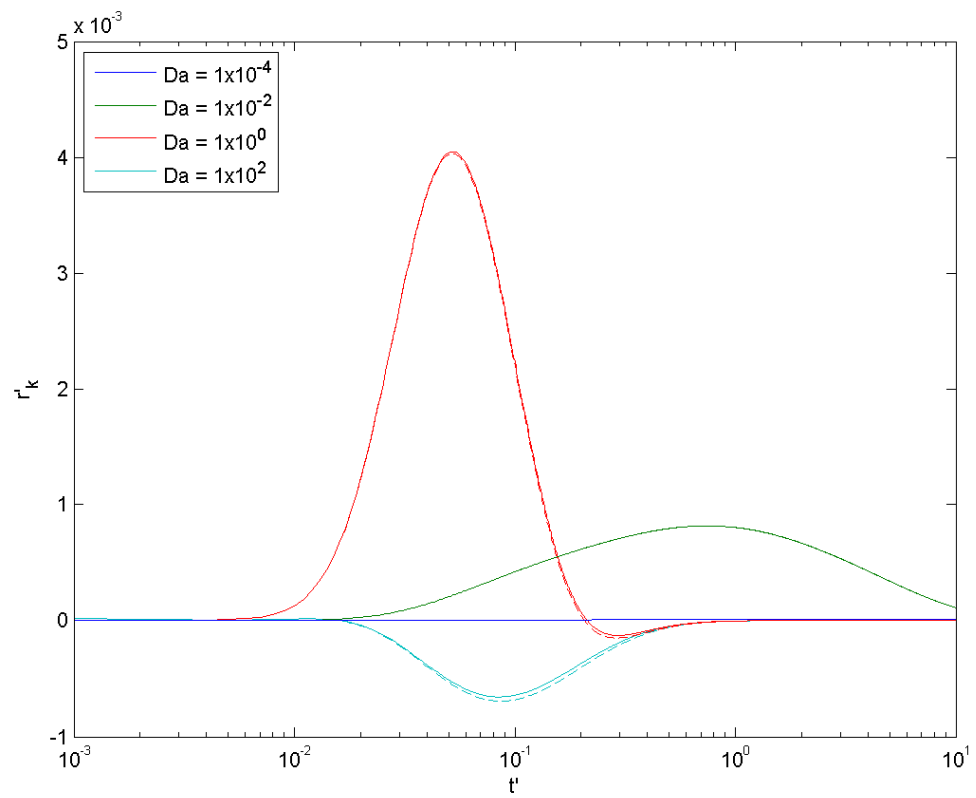


**Figura 2.2** Solución tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$ ,  $Da = 100$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,1]$ ,

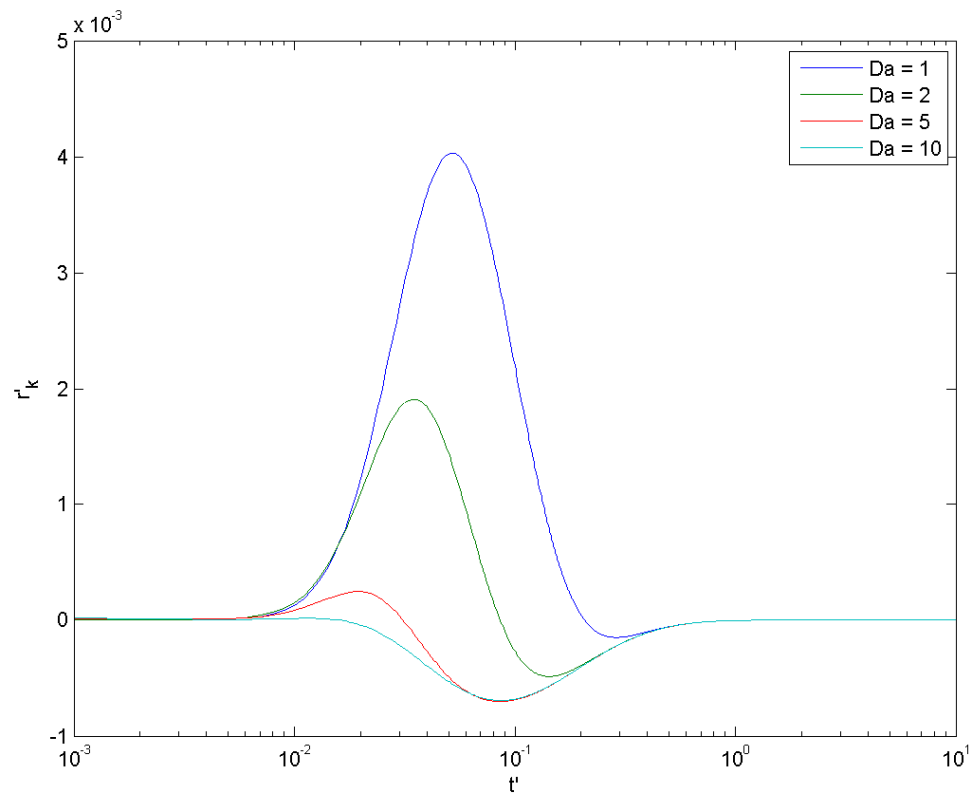
En la figura 2.3 se grafica la tasa de reacción cinética  $r'_k$  para un valor de  $Pe = 0.1$  fijo y diferentes valores de  $Da$ . Para valores menores a uno,  $r'_k$  es positiva con una tendencia suave y para valores mayores, la tasa de reacción empieza a disminuir hasta que se vuelve negativa. En general, entre más cerca esté  $Da$  a 1,  $r'_k$  es mayor.

Cuando se analiza el efecto de los coeficientes de actividad en la tasa de reacción, se puede observar que las curvas alcanzan un valor mayor cuando  $r'_k$  es positivo pero disminuye para valores negativos con respecto a las de *Donado, et al.*, (en preparación) pero respetando sus fronteras, es decir, aumenta la disolución y disminuye la precipitación del mineral.

Nótese en la figura 2.3b cómo en el intervalo de  $Da \in [1,10]$  la tasa de reacción cinética pasa de positiva a negativa mientras  $Da$  crece, o bien, para un tiempo característico de difusión  $\tau_d$  mayor al tiempo reactivo  $\tau_r$  se inició un proceso de precipitación de calcita.



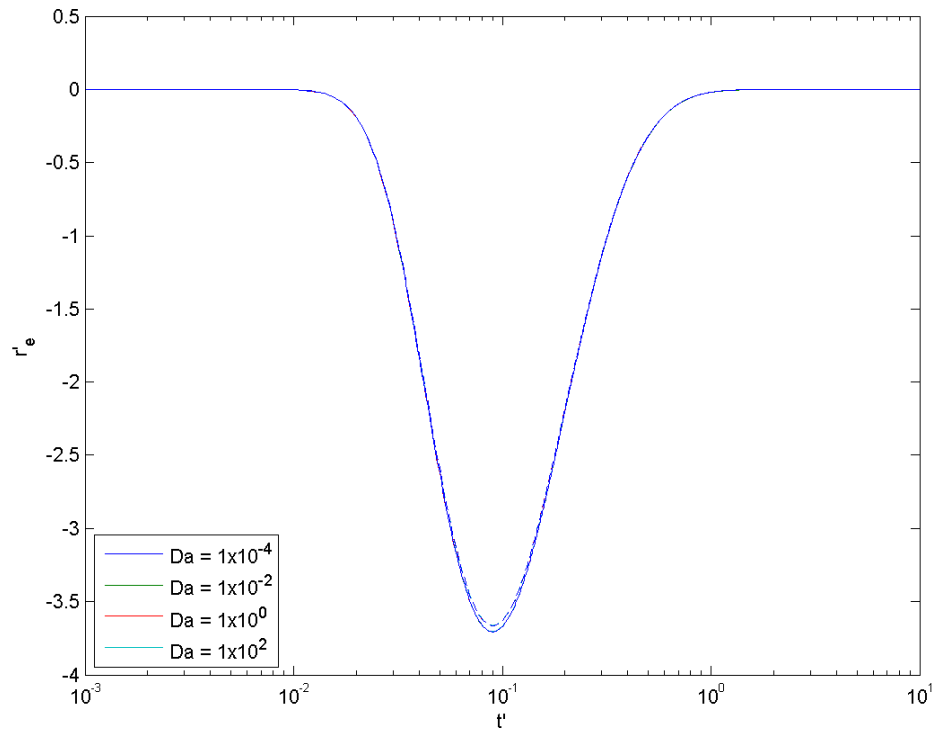
**Figura 2.3** Tasa de reacción cinética  $r'_k$  para  $Pe=0.1$ ,  $x'=0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



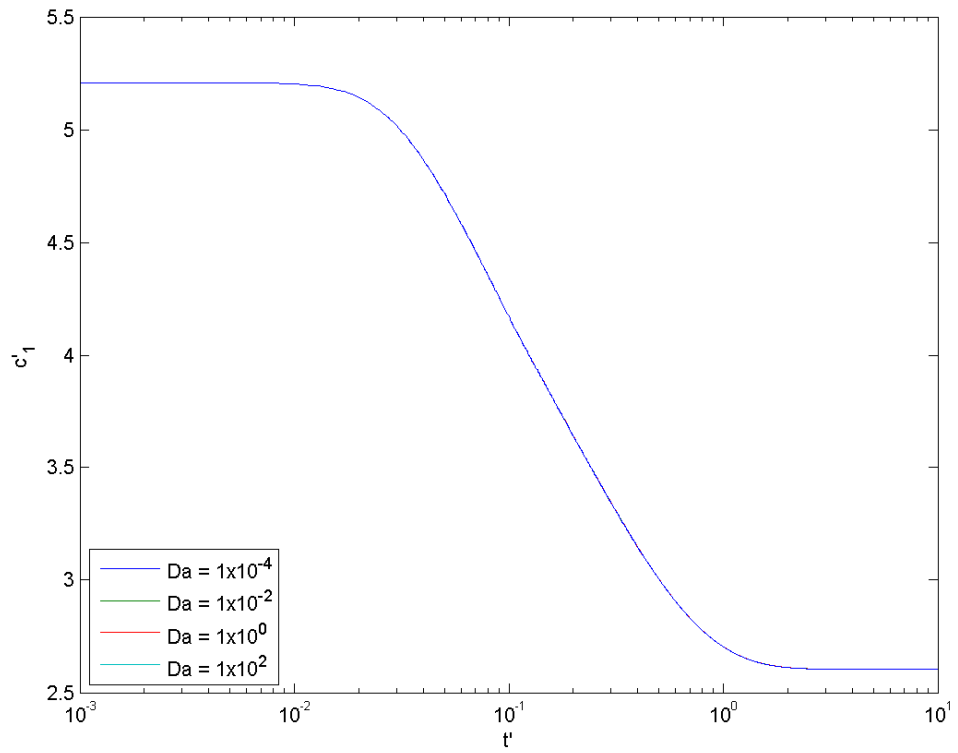
**Figura 2.3b** Tasa de reacción cinética  $r'_k$ ,  $Pe=0.1$ ,  $x'=0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

En la figura 2.4 se grafica la tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$  para un valor de  $Pe=0.1$  y se aprecia que para diferentes valores de  $Da$ ,  $r'_e$  no varía pues la reacción en equilibrio es independiente del tiempo, aunque para el modelo de actividad introducido a causa de la interacción electrostática si hay un efecto en el cambio de las concentraciones en la reacción y la tasa aumenta a favor de la precipitación del mineral.

En la figura 2.5 se gráfica la concentración de la especie iónica  $c'_i$  (calcio  $Ca^{2+}$ ) presente tanto en la reacción en equilibrio como en la cinética, para  $Pe=0.1$  con diferentes valores de  $Da$  y se observa que en este punto de la columna hubo un comportamiento decreciente de la especie idéntico para las cuatro curvas, lo cual se representó en la precipitación del yeso (Figura 2.4), sin embargo, el transporte físico de las partículas acuosas ó arrastre del material en el medio también afecta la concentración de  $Ca^{2+}$  medida en este punto.



**Figura 2.4** Tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$  para  $Pe=0.1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

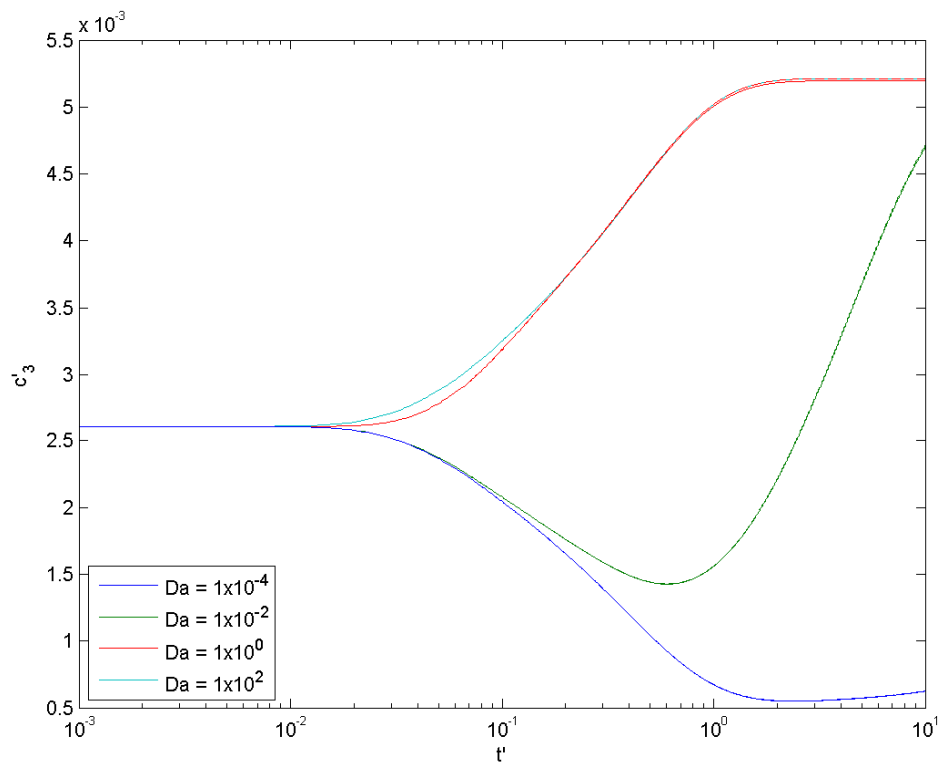


**Figura 2.5** Concentración especie iónica  $c'_1$  (calcio  $Ca^{2+}$ ) para  $Pe=0.1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

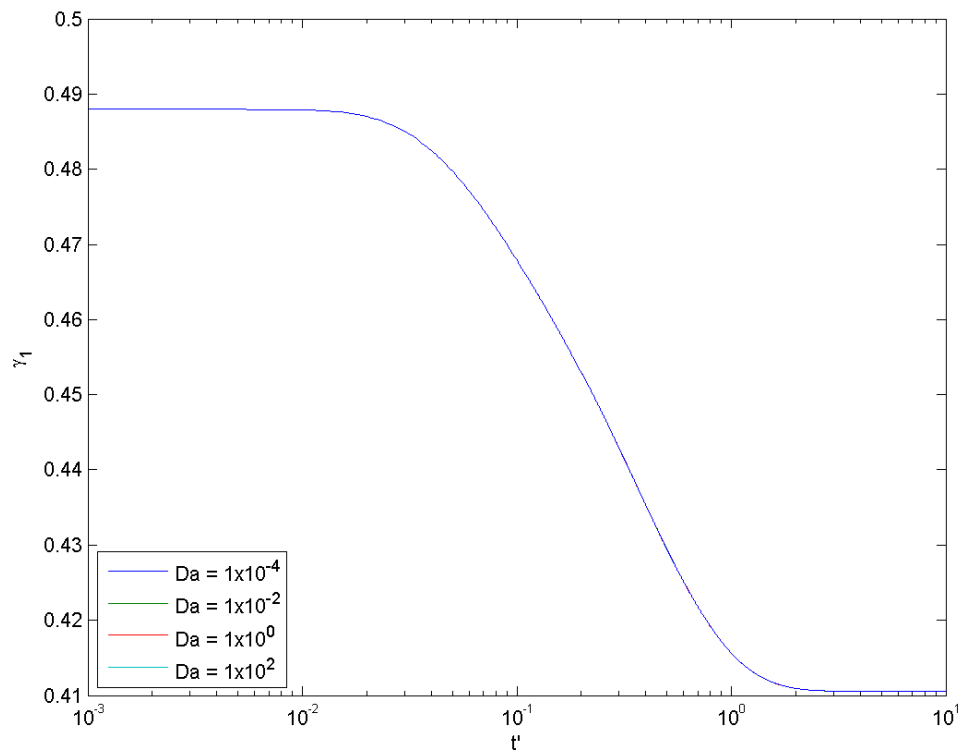
En la figura 2.6 se grafica la concentración de iones  $c'_3$  (Carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ ) para un valor de  $Pe=0.1$  y cuatro valores de  $Da$  donde se puede apreciar que para  $Da \geq 1$  aumentó el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) o bien, hubo disolución de calcita y para valores menores a uno, disminución de la especie asociada con una tasa de reacción negativa (precipitación) aunque después incrementa su valor y se estabiliza, sin embargo cuando  $Da = 1 \times 10^{-4}$  la concentración no alcanza el equilibrio (en este punto de la columna) reflejándose en la figura 2.3 con la inerte curva de  $r'_k$  para el mismo valor de  $Da$ .

Los resultados analizados en este punto de la columna sugieren que el mineral de la reacción en equilibrio (yeso) se haya precipitado tempranamente por su fuerte tendencia a reaccionar rápidamente (para conformar mineral en este caso), provocando disolución de la calcita inicialmente (tasas de reacción positivas) aunque para números de *Damköhler* mayores a uno inicia un comportamiento decreciente de  $r'_k$  que tiende a la precipitación del mineral. No obstante, para  $Da$  menores a uno, las tasas de reacción describen que existe una pequeña disolución nuevamente.

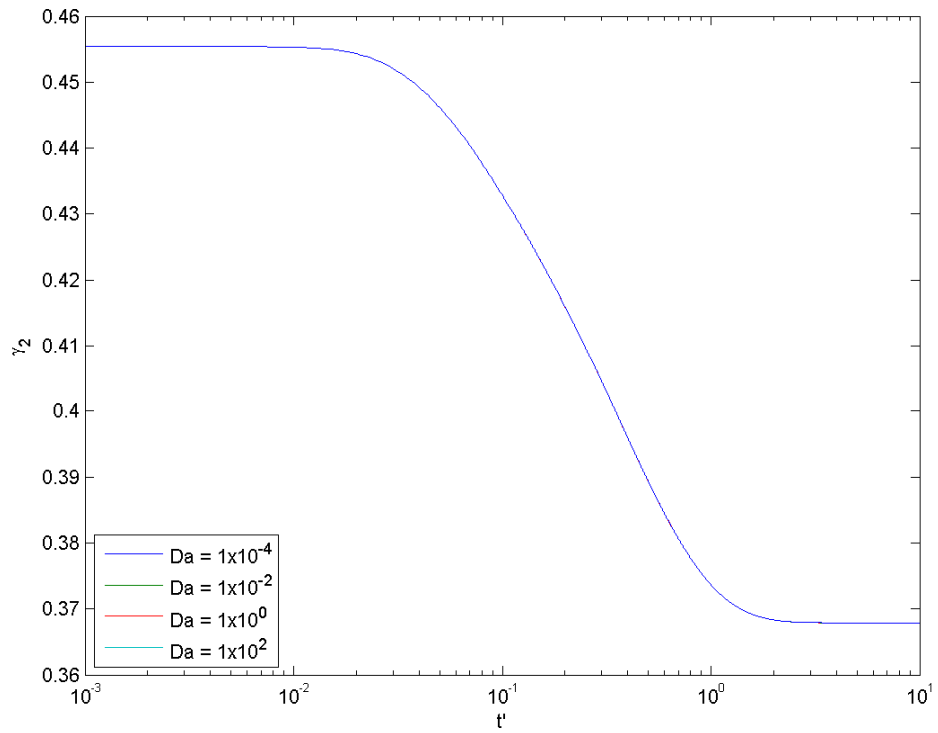
A continuación se trazan las gráficas de la variabilidad del coeficiente de actividad  $\gamma$  para las tres especies en la figura 2.7, figura 2.8 y figura 2.9 para diferentes valores de  $Da$  con  $Pe=0.1$  resultando una curva muy similar en las tres variables con un decrecimiento que refleja el aumento de la fuerza iónica en el medio a causa de la presencia de nuevas concentraciones de las especies en la columna y también por reacciones de disolución referenciadas como tasas de reacción positivas.



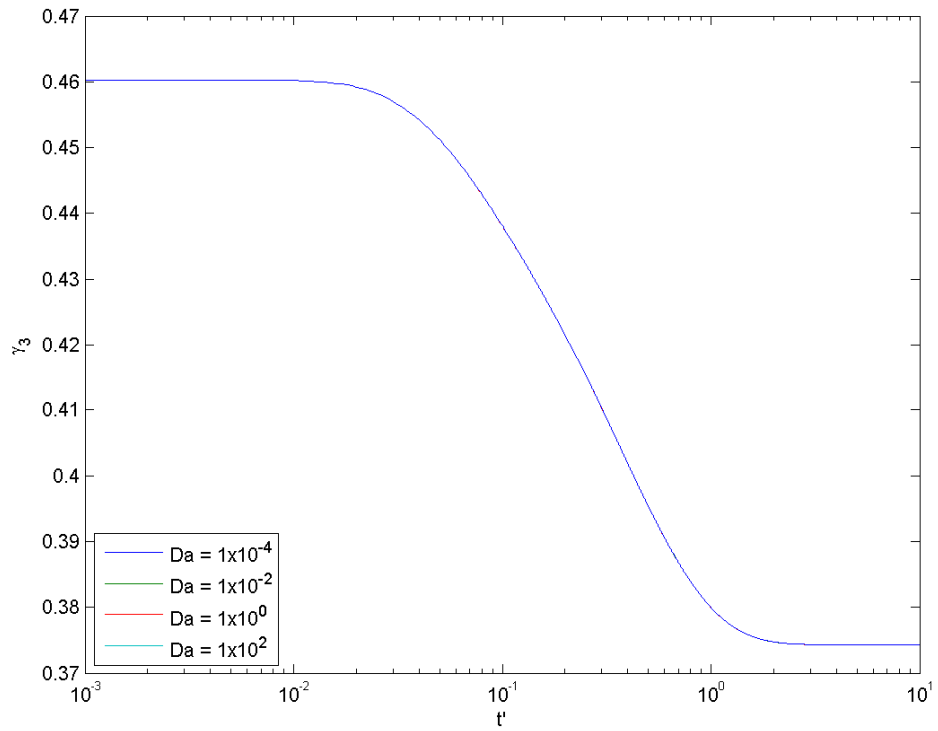
**Figura 2.6** Concentración especie iónica  $c'_3$  (carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ ) para  $Pe=0.1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 2.7** Coeficiente de actividad  $\gamma_1$  de la especie  $c'_1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 2.8** Coeficiente de actividad  $\gamma_2$  de la especie  $c'_2$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 2.9** Coeficiente de actividad  $\gamma_3$  de la especie  $c'_3$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

## 5. CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos, comparado con la solución obtenida por *Ortiz* (2008) se concluye que el efecto de la actividad acelera el proceso de disolución mientras que para las especies disueltas en el medio resulta menor su capacidad para conformar el mineral en su fase sólida.

La solución del segundo sistema que incorporó dos reacciones (yeso y calcita) reveló que la tasa de reacción cinética  $r'_k$  se elevó con respecto al modelo ya expuesto por *Sanchez-Vila et al.*, (2007) y *Donado, et al.*, (en preparación) es decir, para determinados  $Da$  que rigen una tasa de reacción positiva, el modelo de actividad consigue aumentar su valor en el pico y para las tasas de reacción negativas, este decrece.

La tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$ , por lo contrario, se traslada hacia abajo haciendo que para las condiciones de precipitación (tasas negativas) haya un incremento y para las tasas positivas (disolución) una disminución. También se concluye que los comportamientos de las tasas de reacción cinéticas no siempre serán los esperados para determinados parámetros de  $Da$ , ya que varían de acuerdo a como se plantee cada sistema inicialmente.

Con respecto a los coeficientes de actividad  $\gamma$  se concluye que al desequilibrar el sistema inyectando la nueva solución hay un incremento en la fuerza iónica entre las especies haciendo cada vez más bajas las concentraciones termodinámicas o actividades en el tiempo sin importar si las reacciones son de precipitación o disolución (tasas negativas y positivas respectivamente).

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Chapra, S.C. y Canale, R.P.* (1999) Métodos numéricos para ingenieros, tercera edición, Mc Graw-Hill. pág. 84-109
- De Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and A. Guadagnini* (2005) A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, 41, W11410, doi:10.1029/2005WR004056.
- Domenico, P.A. y Schwartz F.W.* (1990) Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and sons, Inc. Principles of Aqueous Geochemistry. Res. 11, 390-410.
- Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera* (En preparación) Solution for multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions.
- Fetter C.W.* (1994). Applied Hydrogeology, 3rd. Edition. Englewood Cliffs, NJ. Prentice-Hall.
- Freedman, V.L., et al.,* (2003). Influence of mineral precipitation and dissolution on hydrologic properties of porous media in static and dynamic systems. Source: Applied Geochemistry. Vol. 18
- Kang Q.J., Zhang D.X. y Chen S.Y* (2003) Simulation of dissolution and precipitation in porous media, *Journal of Geophysical research-solid earth. Geochemistry & Geophysics.* IDS: 740HU, DOI: 10.1029/2003JB002504

- Kielland, J.* (1937). Activity coefficients of ions in aqueous solution. Individual Activity of ions in aqueous Solutions. Res. VIII, 1675-1678.
- Knapp, R. B.* (1989), Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1955–1964.
- Murray, J.W.* (2004). Activity scales and activity corrections, University of Washington. Chapter 6.
- Ortiz, V.M.* (2008), Análisis del transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de cinética química en columnas unidimensional de medio poroso saturado. Pasantía de Investigación, GPH. Universidad Industrial de Santander.
- Sanchez-Vila, X., M. Dentz, and L. D. Donado,* (2007), Transport-controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L10404, doi:10.1029/2007GL029410.
- Steefel, C. I., y A. C. Lasaga* (1994), A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, *Am. J. Sci.*, 294, 529– 592.
- Steefel, C.I., y K.T.B. MacQuarrie* (1996). Approaches to modeling of reactive transport in porous media, Ch. 2. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Eds.), *Reactive Transport in Porous Media, Reviews in Mineralogy*, vol. 34. Mineralogical Society of America, Washington, DC.