

## CAPÍTULO 4 TRANSPORTE DE SUSTANCIAS INERTES Y REACTIVOS

En este capítulo se darán las ecuaciones y conocimientos para entender como estudiar el transporte de solutos, es decir, lo necesario de la teoría básica que define el movimiento de los solutos (inertes o reactivos) contenidos en el agua.

### *4.1 Flujo de agua*

El transporte de partículas en un medio fluido, como es el caso de un río, se produce básicamente por dos mecanismos que son la dispersión turbulenta y la advección. Para poder simular, con precisión estos dos mecanismos, es preciso conocer el campo de velocidades que se distribuye en el agua. El objetivo de este apartado es el cálculo del campo de velocidades del fluido, esto debe ser realizado antes del estudio del transporte.

El flujo de fluido esta controlado por dos ecuaciones,

- Ecuación de continuidad (Conservación de masa del fluido), con frecuencia, es suficiente con  $v = Q/A$  y similares.
- Ecuaciones del movimiento (Conservación de la cantidad de movimiento). Pudiendo darse como las ecuaciones de Navier Stokes, que al tratarse de ríos se simplifican en las ecuaciones de Saint-Venant y en especial, para régimen uniforme, en la ecuación de Manning.

Para la modelación del flujo de fluido deben resolverse estas dos ecuaciones. Sin embargo, para este estudio no se ha realizado el cálculo, sino que se han impuesto el caudal del río. El caudal de agua residual se utiliza como parámetro en el análisis de sensibilidad del modelo.

### *4.2 Mecanismos de transporte*

En este apartado se muestran y explican los mecanismos de transporte de contaminantes en el agua de los ríos, advección y dispersión turbulenta, y las leyes que los rigen.

#### **4.2.1 Advección**

Los sólidos disueltos son transportados juntamente con el agua circulante. Este proceso se denomina convección o también, transporte por advección. La cantidad de soluto que se transporta es proporcional a su concentración en el agua y al caudal circulante. Por tanto este mecanismo se puede definir como el arrastre del soluto en un fluido en movimiento.

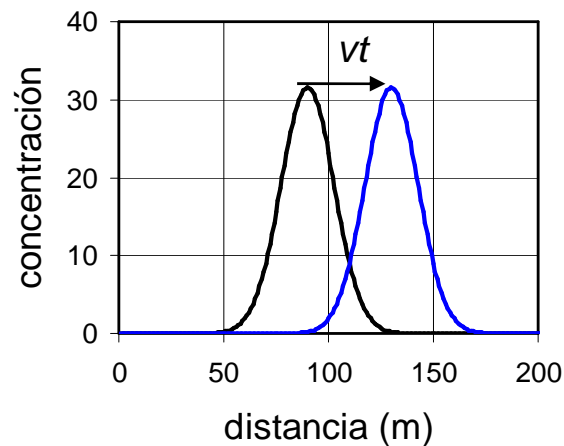


Figura 4.1: El penacho se desplaza en la dirección del movimiento (Carrera, 2005).

El flujo de masa unidimensional,  $F_x$ , debido a la convección es igual al caudal de agua por unidad de superficie, es decir, la velocidad por la concentración de sólidos disueltos:

$$F_x = v_x \cdot c \quad (8)$$

Donde,

- ' $v_x$ ' es la velocidad del fluido en la dirección  $x$  y ' $c$ ' es la concentración del soluto.

Por si mismo, la advección da lugar al flujo en pistón, donde todo el fluido es substituido por el nuevo fluido, al ser ocupado por el frente de concentración. La marcada frontera que provoca el flujo en pistón que se muestra en la figura 4.2, donde la línea vertical representa como avanza un frente de soluto debido únicamente a la advección.

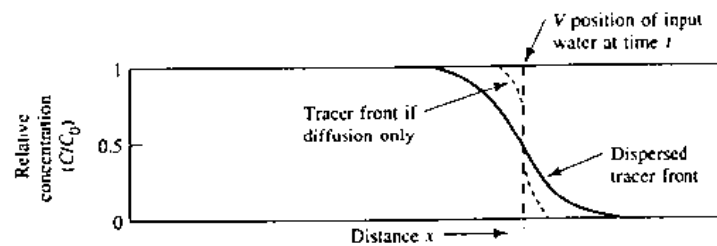


Figura 4.2: Transporte por Advección donde además intervienen otros procesos de transporte de un soluto en un flujo unidimensional; Fetter (1988).

### 4.2.2 Dispersión turbulenta

Este mecanismo de transporte representa la mezcla causada por las fluctuaciones de la velocidad respecto a la media del fluido.

Este proceso depende directamente de la magnitud de la turbulencia, es decir, del tamaño de los remolinos presentes en el agua del río. Se mide mediante la constante de proporcionalidad con la velocidad es la dispersividad ( $\alpha$ ) que tiene unidades de longitud, el gradiente de concentraciones, la anisotropía y los posibles efectos de escala.

Así que las fluctuaciones de velocidad producen flujo másico de los solutos inertes o los reactivos presentes en el agua contaminada, véase figura 4.3.

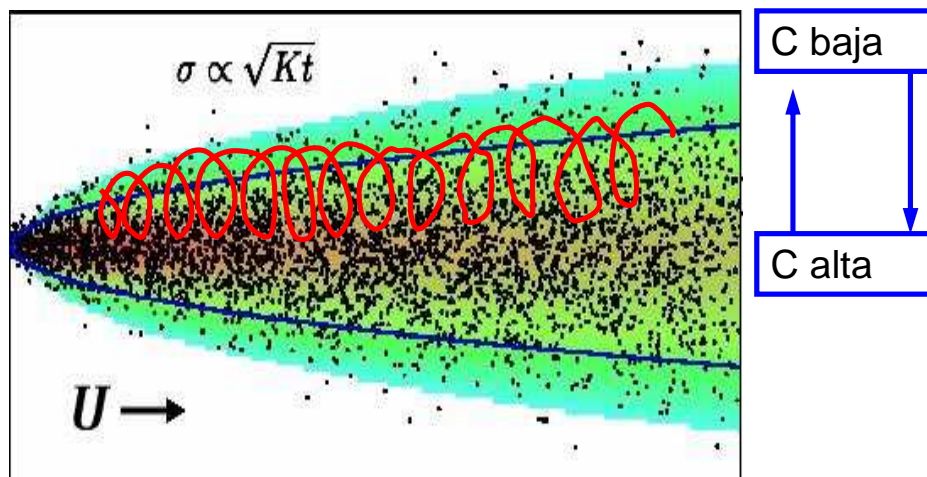


Figura 4.3: Flujo másico por gradiente de concentraciones. En término medio existe flujo de masa hacia arriba (Carrera, 2005).

Los efectos de este mecanismo en los ríos se muestran como una expansión (aumento de la zona contaminada) y una dilución (reducción de concentración máxima), véase la figura 4.4.

Se aplica la ley de Fick para representar el flujo dispersivo, siendo la ecuación (9).

$$J_D = -D\nabla c \quad (9)$$

Donde,

- $J_D$  = Flujo másico dispersivo.
- $D$  = Constante de proporcionalidad, coeficiente de dispersión.
- $\nabla c$  = Gradiente de concentraciones.

El signo negativo de la ecuación 9 nos indica que el flujo dispersivo va de zonas de mayor a zonas de menor concentración.

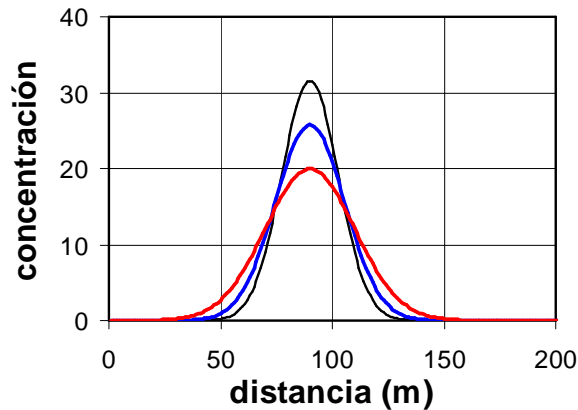


Figura 4.4: Expansión y dilución de un contaminante en aguas superficiales (Carrera, 2005).

Existen diferentes fórmulas para el cálculo de  $D$  en ríos y según Carrera (2005) va bastante bien la ecuación 10.

$$D = 10,6 \cdot d \cdot \left( \frac{v^2}{v_*} \right), \quad (10)$$

Donde,

- $d$  es la profundidad del agua (calado).
- $v_*$  es la “velocidad de cizalla”, que se puede aproximar como  $\sqrt{gdm}$  para un flujo uniforme en canales abiertos, siendo  $m$  la pendiente y  $g$  la gravedad

A partir de este parámetro se puede obtener la dispersividad.

$$\alpha = \frac{D}{v}, \text{ donde 'D' es el coeficiente de Dispersión y 'v' la velocidad del agua.} \quad (11)$$

### 4.3 Derivación de la ecuación advección-dispersión para el transporte de un soluto

La derivación de esta ecuación está basada en el trabajo de Freeze & Cherry (1979), Bear (1972), y Ogata (1970).

Entonces la derivación está basada en la ecuación de conservación de la masa de un flujo de masa de soluto, siendo el flujo es a escala macroscópica.

La velocidad lineal media,  $v$ , tiene tres componentes  $v_x$ ,  $v_y$ , y  $v_z$ . La concentración de soluto,  $c$ , es la masa de soluto por unidad de volumen de dilución. Entonces la masa de soluto por unidad de volumen en un río.

El soluto es transportado por advección y por dispersión hidrodinámica o turbulenta. Por tanto, en la dirección 'i' el transporte de soluto viene dado por las ecuaciones 12 y 13.

$$\text{Transporte por advección} = v_i \cdot c \cdot dA \quad (12)$$

$$\text{Transporte por dispersión} = -D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial i} \cdot dA \quad (13)$$

Donde,

- $dA$  es un diferencial de área perpendicular a la dirección 'i'.

La masa total de soluto que es transportada en la dirección 'i' y por unidad de área transversal por unidad de tiempo,  $F_i$ , es la suma del transporte por advección y dispersión:

$$F_i = v_i \cdot c - D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial i} \quad (14)$$

Así queda la ecuación de transporte, que expresa la conservación de masa de soluto.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) - v \cdot \nabla c + f + R \quad (15)$$

Donde,

- $D$  = Coeficiente de dispersión.
- $v$  = velocidad del agua.
- $f$  = Término fuente o sumidero, no reactivo.
- $R$  = Término fuente / sumidero por reacciones.

#### 4.4 Caracterización de la solución de la ecuación de transporte

El objetivo del estudio de la calidad del agua es conocer que sucede en el interior de un río, de manera que se pueda predecir su comportamiento como reactor. Ahora bien, la complejidad de lo que sucede en el interior del río, hace que no podamos predecir exactamente su comportamiento, sino que se intenta realizar un modelo en el que intervengan una serie de especies y procesos característicos de un río y así evaluar su evolución en el tiempo y en el espacio. En este apartado se describen brevemente la manera de deducir los parámetros a partir de ensayos de trazadores.

#### Parámetros e Interpretación de los Parámetros de transporte

Del estudio de la calidad de aguas realizado con la ayuda de un estudio de trazadores, se obtienen los parámetros que definen el comportamiento de transporte del río y que permiten conocer características propias del río que se alejan de la idealidad.

Un ensayo de trazadores consiste en introducir de manera repentina una masa de trazador,  $M$ , y medir las concentraciones que llegan a un punto situado aguas abajo. Se define la función de distribución de tiempos de residencia como:

$$f(t) = \frac{Q \cdot c}{M} \quad (16)$$

Donde,

- ‘ $Q$ ’ es caudal de agua en el río, ‘ $c$ ’ la concentración y ‘ $M$ ’ es la masa del trazador.

Los parámetros estrictamente necesarios para caracterizar el río son el tiempo de permanencia medio,  $\tau$ , y la varianza de la función distribución de los tiempos de permanencia,  $\sigma^2$ . Estos dos parámetros se relacionan con los de transporte visto en el apartado anterior, por:

$$\tau = \frac{A \cdot L}{Q} \quad (17)$$

$$\sigma = \sqrt{2 \cdot D \cdot z} \quad (18)$$

Donde,

- ‘ $A$ ’ es el área de río, ‘ $L$ ’ es la longitud del tramo de río estudiado y ‘ $Q$ ’ es el caudal.
- ‘ $D$ ’ es el coeficiente de dispersión y ‘ $z$ ’ es el calado.

### Tiempo de Residencia Medio, $\tau$

El tiempo de residencia o permanencia medio es la media de los tiempos que tardan las sustancias introducidas en el vertido en atravesar el río. Este tiempo se calcula a partir de la función distribución de los tiempos de residencia:

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot f(t) \cdot dt \quad (19)$$

El tiempo de permanencia medio es un parámetro importante en el estudio de un río porque indica el tiempo medio que tarda una partícula, ya sea de agua o de contaminante en recorrer el río.

### Varianza de la Función Distribución de los Tiempos de Residencia, $\sigma^2$

Este parámetro indica el alargamiento que tiene la función distribución de los tiempos de residencia de las partículas de trazador que han circulado por el río hasta la salida de este. Nos indica si la mayoría de las partículas han tardado en salir para un tiempo similar al tiempo de permanencia medio,  $\tau$ , o bien, si estos tiempos se alejan de  $\tau$ .

La varianza de la función distribución de tiempos de residencia  $f(t)$  se calcula como:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 \cdot f(t) \cdot dt \quad (20)$$

Este parámetro está muy relacionado con la dispersión hidrodinámica, apartado 4.2.1, que sufre un contaminante a medida que este avanza a través del río.

#### **4.5 Transporte reactivo (código RCB)**

El código RCB está diseñado para modelar problemas complejos que tienen procesos térmicos, hidráulicos y geoquímicos acoplados, simula transporte reactivo de especies disueltas y gaseosas en problemas no isotérmicos saturados o no saturados. Tiene las siguientes capacidades:

- Simulación de los flujos de líquido y/o gas en una aproximación multifase.
- Simulación de transporte de calor.
- Simulación del transporte (advección, dispersión y difusión) de especies químicas en la fase líquida o gaseosa.
- Simulación de las siguientes reacciones químicas: complejación acuosa (incluyendo reacciones redox y de ácido-base), adsorción (incluyendo intercambio catiónico) por medio de modelos electrostáticos y no-electrostáticos, precipitación y disolución de minerales y interacción gas-líquido.

La precipitación y la disolución puede ser considerada cinemáticamente o en equilibrio. Las otras reacciones son siempre consideradas en equilibrio.

- Efectos de la precipitación y disolución sobre la porosidad y la permeabilidad.
- El código puede utilizar elementos finitos 1D, 2D o 3D para la discretización espacial.

##### **4.5.1 Ecuaciones de flujo de fluido y de calor**

El problema de flujo está formulado en una aproximación multifase, es decir, un medio

fluido formado por sustancias disueltas, agua y gas. Dentro del medio interactúan diferentes aspectos como son los térmicos e hidráulicos y que deben ser tenidos en cuenta, interactuando simultáneamente y considerándolos de una manera integrada.

Para el problema reflujo se consideran tres fases: sólida (mineral), líquida (agua y aire disuelto), gaseosa (mezcla de aire seco y vapor de agua). Igualmente se consideran tres componentes: agua, aire seco y calor. Por tanto las ecuaciones del balance de masa están formuladas para cada componente. Las leyes constitutivas que se han utilizado para expresar el balance másico están en función de las variables de estado, donde cada una estas está asociada a cada balance másico.

### Ecuaciones de Balance

El balance másico total de agua se expresa como se muestra en la ecuación 21.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_l^w \cdot \rho_l \cdot S_l + \omega_g^w \cdot \rho_g \cdot S_g) + \nabla \cdot (j_l^w + j_g^w) = f^w \quad (21)$$

Donde,

Los subíndices 'l' y 'g' hacen referencia al líquido y al gas y el superíndice 'w' para el agua, 'ω' es la fracción másica (kg·kg<sup>-1</sup>) de una componente en una fase.

- ρ es la densidad (kg·m<sup>-3</sup>) de una fase.
- S es el grado de saturación (m<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>).
- j (kg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) es el flujo total (advección, dispersión y difusión).
- f es un termino de fuente/pozo externo (kg·m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>).

El primer término representa el cambio de masa de agua en la fase líquida, el segundo término representa el cambio de la masa de agua a la fase gaseosa (vapor) y el tercero y cuarto términos representan el transporte de agua en fase líquida y gaseosa, respectivamente.

### Ecuaciones constitutivas y restricciones en el equilibrio

Un conjunto de leyes constitutivas y de equilibrio son necesarias para expresar diversos tipos de parámetros o variables dependientes de las ecuaciones de balance másico (ω, ρ, S, **j**, **i**<sub>c</sub>) como funciones de las variables de estado o de las variables independientes (P<sub>l</sub>, P<sub>g</sub> y T).

La figura 4.5 es un resumen de las leyes constitutivas y las restricciones al equilibrio que se deben incorporar a la formulación general. También muestra las variables dependientes que se calculan en cada una de las leyes.



Equation	Variable Name	Variable
<i>Constitutive equation</i>		
Darcy's law	liquid and gas advective flux	$\mathbf{q}_l, \mathbf{q}_g$
Fick's law	vapour and air non-advective fluxes	$\mathbf{i}_g^w, \mathbf{i}_l^a$
Fourier's law	conductive heat flux	$\mathbf{i}_c$
Retention curve	Liquid phase degree of saturation	$S_l, S_g$
Phase density	liquid density	$\rho_l$
Gases law	gas density	$\rho_g$
<i>Equilibrium restrictions</i>		
Henry's law	Air dissolved mass fraction	$\omega_l^a$
Psychrometric law	Vapour mass fraction	$\omega_g^w$

Figura 4.5: Ecuaciones constitutivas y restricciones en el equilibrio (Caldentey, 2005).

Las leyes constitutivas pueden contener parámetros físicos que, a la vez, son función de las variables de estado.

#### 4.5.2 Reacciones químicas

En este apartado se darán las bases de los conocimientos utilizados para la construcción química y bioquímica del modelo.

##### Equilibrio químico

###### *Especies, reacciones y coeficientes estequiométricos*

Un sistema químico está compuesto de un conjunto de especies y reacciones. Una especie química está definida como cualquier entidad química que se pueda distinguir de la resta a partir de su composición elemental, y de la fase en la que se encuentra presente. Por ejemplo, CO<sub>2</sub> gas es una especie diferente a CO<sub>2</sub> disuelto. Las especies están compuestas por constituyentes atómicos, como en el caso de la especie de materia orgánica simple, está formada por un átomo de carbono, dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno.

No todas las especies son necesarias para describir totalmente el sistema químico. El subconjunto de especies que son estrictamente necesarias está formado por las que se conocen como componentes. Estas componentes se pueden elegir arbitrariamente entre todas las especies.

Aunque los  $N_c$  constituyentes atómicos podrían servir como conjunto de componentes, no se utilizan nunca porque los constituyentes atómicos raramente se encuentran presentes en fase acuosa. Por esta razón, es más conveniente seleccionar como componentes  $N_c$

combinaciones lineales de  $N_s$  especies químicas.

En un sistema formado por  $N_s$  especies químicas, cualquiera de las  $N_r$  reacciones que tienen lugar pueden ser representadas como una combinación lineal de la manera que se expresa en la ecuación 22.

$$\sum_{j=1}^{N_s} (v_{ij} \cdot Q_j) = 0; \quad i = 1, \dots, N_r \quad (22)$$

Donde,

- $Q_j$  es la fórmula química de la  $j$ -ava especie.
- $v_{ij}$  es su coeficiente estequiométrico en la reacción  $i$ .

La matriz  $\mathbf{S}$  de coeficientes estequiométricos es una  $N_r \times N_s$  matriz rectangular con un rango igual a  $N_r$ , que puede escribirse de la forma:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1N_c} & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2N_c} & 0 & -1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{N_r,1} & v_{N_r,2} & \cdots & v_{N_r,N_c} & 0 & 0 & \cdots & -1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

En RCB los valores de  $v_{ij}$  de la submatriz  $\mathbf{S}^*$  ( $\mathbf{S} = \mathbf{S}^* - \mathbf{I}$ ) se obtienen de una base de datos termodinámicas definiendo unos conjuntos de especies acuosas como primarias. El código comprueba que este conjunto de especies sea independientes y capaz de formar el resto de especies, denominadas secundarias, siendo combinación lineal de las primarias.

#### *Reacciones de complejación acuosa*

El movimiento continuo de los iones disueltos juntamente con el gran número de estos por unidad de volumen, causa numerosas colisiones haciendo posible la formación de parejas de iones y/o complejos disueltos que normalmente tienen una vida efímera.

Por lo que hace a estas reacciones son casi instantáneas, pueden ser consideradas como reacciones en equilibrio. Aplicando la ley de acción de masas se obtiene:

$$\log K_a = S_a \log c_a + S_a \log \gamma_a(c_a) \quad (24)$$

Donde,

- $\mathbf{K}_a$  es el vector de constantes de equilibrio, que solo depende de la temperatura y de la presión.
- $\mathbf{S}_a$  es la matriz de coeficientes estequiométricos para reacciones de complejación acuosa.

- $\mathbf{c}_a$  es el vector de concentraciones molales de las especies acuosas y  $\gamma_a$  es el vector de los coeficientes de actividad termodinámica, calculados a partir de  $\mathbf{c}_a$  de acuerdo con la fórmula de B-dot (Helgeson and Kirkham, 1974).

Substituyendo (22) en (23) se pueden calcular las concentraciones de las especies secundarias,  $\mathbf{c}_a$  (asociadas a la matriz  $-I$  en (22)), a partir del conjunto de concentraciones de  $N_c$  especies primarias,  $\mathbf{c}_{a1}$ .

$$\log c_{a2} = \log K_a + S_a^* \log c_{a1} + S_a^* \log \gamma_{a1}(c_a) \quad (25)$$

#### *Interacciones sólido-líquido*

Bajo condiciones de equilibrio, las reacciones de disolución-precipitación pueden ser descritas por la ley de acción de masas que se establece como:

$$\log X_m + \log \gamma_m + \log K_m = S_m^* \log c_{a1} + S_m^* \log \gamma_{a1} \quad (26)$$

Donde,

- $\mathbf{X}_m$  es el vector de la fracción molar de la m-ava especie de la fase sólida.
- $\gamma_m$  es su coeficiente de actividad termodinámica.
- $\mathbf{S}_m$  es la submatriz de coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución ( $N_m \times N_{a1}$ ,  $N_m$  es el número de minerales).
- $\mathbf{K}_m$  es el vector de constantes de equilibrio.

La condición de equilibrio solo proporciona una relación entre las concentraciones de las especies acuosas involucradas.

#### *Interacciones gas-líquido*

Se asume que todas las reacciones gas-líquido son suficientemente rápidas respecto al flujo para llegar al equilibrio. Luego la ley de acción de masas es,

$$\log p_f = -\log K_f - \log \gamma_f + S_f^* \log c_{a1} + S_f^* \log \gamma_{a1} \quad (27)$$

Donde,

- $\mathbf{p}_f$  es el vector de las presiones parciales de las especies gaseosas en la fase gaseosa.
- $\gamma_f$  son los coeficientes de actividad.
- $\mathbf{S}_f^*$  es la submatriz de coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución de gas ( $N_f \times N_{a1}$ ).
- $\mathbf{K}_f$  es el vector de las constantes de equilibrio.

### Reacciones cinéticas

Algunos procesos geoquímicos progresan muy lentamente respecto el flujo de fluido y nunca pueden llegar al equilibrio, tales como disoluciones y precipitaciones de algunos minerales. También reacciones de complejación acuosa, particularmente reacciones redox, no pueden siempre ser consideradas en equilibrio.

Contrariamente a la aproximación en equilibrio, la expresión cinética proporciona una manera explícita de calcular la cantidad de reactantes y productos por unidad de volumen y de tiempo. Esto se expresa a través de una ley cinética. Para reacciones cinéticas en que intervienen minerales, RCB usa una formulación general que incluye diversos tipos de funciones experimentales (Steeffel and Lasaga, 1994), tales como la de los minerales que se expresa como se muestra en la ecuación 28.

$$r_k = \sigma_k \xi_k e^{-\frac{E_{a,k}}{RT}} \sum_{j=1}^{N_k} k_{kj} \prod_{i=1}^{N_c+N_s} a^{p_{kji}} \left( \Omega_k^{\theta_{kj}} - 1 \right)^{n_{kj}} \quad (28)$$

Donde,

- $r_k$  es la tasa de disolución del mineral (moles de mineral por unidad de volumen y unidad de tiempo).
- $E_{a,k}$  es la energía de activación aparente del conjunto del proceso reactivo.
- $N_k$  es el número de términos de la expresión experimental.
- $k_{kj}$  es una constante experimental.
- $a^{p_{kji}}$  representa el efecto catalítico de algunas especies, donde el valor de  $p_i$  está determinado experimentalmente.
- $\Omega_k$  es el índice de saturación para la reacción del mineral k-ésimo.
- Los parámetros  $\theta$  y  $\eta$  deben ser determinados a partir de experimentos.

El término entre paréntesis, denominada función de desequilibrio, decrece la tasa de reacción no linealmente, cuando la solución se acerca al equilibrio.

El factor  $\xi_k$  coge el valor de +1 o -1 en función de si  $\Omega_k$  es más grande o más pequeño que 1 (precipitación o disolución), según Caldentey (2005).

### Cinética de reaireación

Para este tipo de reacciones cinéticas es necesario conocer la concentración de  $[O_2]$ , que viene controlada por la velocidad de reaireación y que se modela como una reacción cinética de primer orden que representa la interacción entre la superficie del río y la atmósfera.

$$R_{O_2(atm)} = -\frac{d[\Delta]}{dt} = \kappa_{O_2(atm)} [\Delta] \quad (29)$$

Donde,

- $R_{O_2(atm)}$ , corresponde a la tasa neta reaireación de  $O_2$ .
- $\kappa_{O_2(atm)}$ , es la constante cinética de reaireación (disolución de  $O_2$ ).
- $\Delta$  es el déficit de  $O_2$ , que es la diferencia entre la concentración de saturación de  $O_2$  y la concentración real de  $O_2$ .

La definición de la constante cinética de primer orden de reaireación se realiza a partir de la presión parcial del gas en saturación y la constante de Henry a la temperatura deseada y así obtener la concentración en saturación del gas.

Sabiendo que el déficit de oxígeno es la diferencia entre la concentración de saturación de  $O_2$  en disolución en el agua y la real, como se muestra en la ecuación 30.

$$\Delta = [O_2]_{sat} - [O_2]_{real} \quad (30)$$

La cual también mide la capacidad del cuerpo de agua para sostener vida.

Para definir la constante de reaireación hay que tener en cuenta que depende de muchos factores (turbulencia, algas, turbidez, sustancias flotantes en superficie, etc). Estos factores se pueden aproximar con ecuaciones como la de O'Connor y Dobbins (Carrera, 2005):

$$k_r (d^{-1}) = \frac{3,9}{h} \sqrt{\frac{u}{h}} \quad (31)$$

Donde  $u$  es la velocidad media del agua (m/s)  $h$  es la profundidad del río (m),  $a = 1/h$  es la superficie específica. Y se muestran un a serie de valores de la constante de reaireación en la tabla 4.3.

Tabla 4.1. Intervalos de  $k_r(1/d)$  a 20°C, según Peavy, Rowe y Tchobanoglous, 1985.

Medio hídrico superficial	Intervalos de $k_r(1/d)$ a 20°C
Lagunas y charcos	0.1-0.23
Ríos muy lentos y lagos grandes	0.23-0.35
Ríos grandes y lentos	0.35-0.46
Ríos grandes	0.46-0.69
Torrentes	0.69-1.15
Rápidos y cascadas	más de 1.15

Entonces con el producto entre la constante de saturación y la constante de los factores del medio, se obtiene la correcta definición de la constante de reaireación  $k_{O_2(atm)}$ , para el código RCB según Saaltink et al. (2005), se da en la ecuación 32.

$$k_{O_2(atm)} = [O_2]_{sat} \cdot k_r \quad (32)$$

Donde,

- $[O_2]_{sat}$ , está en  $(mol/m^3)$ .
- $k_r$ , está en  $(s^{-1})$ .
- $k_{O_2(atm)}$ , está en  $(mol/m^3 \cdot s^{-1})$ .

### Cinética de degradación de la materia orgánica, del nitrógeno y de fósforo tipo Monod

La mayoría de tratamientos de degradación de la materia orgánica disuelta ( $S_s$ ) y sustancias nitrogenadas y/o fosfatadas que se han utilizado en el modelo y descritas anteriormente, están basadas en los modelos cinéticos de primer orden introducidos por Reichert *et al.* (2001). En este modelo la tasa de descomposición del material disuelto viene dada por la concentración de microorganismos que lo elimine, e incluso se modela la desintegración de los propios organismos considerando dos tipos de mecanismos de eliminación, que son la propia consumición con la respiración, tanto aerobia como anaerobia, y la muerte de algunos organismos como son las algas y los organismos depredadores o consumidores.

Para realizar el modelo cinético con respecto a la degradación de la materia orgánica se deben considerar dos tipos de materia orgánica. El primero es la materia orgánica disuelta ( $S_s$ ), disponible para ser degradada y utilizada como fuente de energía y también como alimento para los microorganismos heterótrofos presentes en el agua libre. El segundo tipo de materia orgánica es la materia orgánica particulada ( $X_s$ ), no disponible para su degradación, que representarían los organismos muertos y que una vez tenga lugar la hidrólisis de la materia orgánica pasará a ser materia orgánica disuelta y por tanto degradable. En la degradación de la materia orgánica también participan especies nitrogenadas como nutrientes de las especies biológicas que degradan la materia orgánica.

Para la degradación del nitrógeno, como son las especies de amonio ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) y nitrato ( $NO_3^-$ ), se degradan por oxidación de las bacterias nitrificadoras y las algas.

Como ejemplo, se expone la reacción cinética de nitrificación en primer estadio, es decir, como actúan los microorganismos nitrificadores de primer orden ( $X_{N1}$ ) oxidando el amonio ( $NH_4^+$ ) y dando como producto nitrito ( $NO_2^-$ ). Destacar que este proceso solo sucede en condiciones aeróbicas.

La expresión de su reacción cinética del tipo Monod se expresa según Reichert, *et al.* (2001).

$$R_{groXn1} = k_{gro,Xn1} \frac{O_2}{K_{O_2,Xn1} + O_2} \frac{[NH_4]}{K_{NH_4,Xn1} + [NH_4]} X_{N1} \quad (33)$$

Donde,

- $R_{gro,Xn1}$ , corresponde a la tasa neta de degradación de nitrificación en el primer estado.
- $K_{gro,Xn1}$ , es una variable cinética, indica la velocidad de reacción y depende de la temperatura que se da la reacción.
- $O_2$  es la concentración de oxígeno presente en el medio.
- $K_{O_2,Xn1}$  es la constante cinética de media saturación de oxígeno para organismos nitrificadores de primer estadio.
- $[NH_4^+]$  es la concentración de Amonio presente en el medio.
- $K_{NH_4,Xn1}$  es la constante cinética del Amonio para organismos nitrificadores de primer estadio.
- $X_{N1}$  es la concentración de organismos nitrificadores de primer estadio.

### Catalización

La tasa de oxidación de la materia orgánica para bacterias aeróbicas heterótrofas ( $X_{Het}$ ) es independiente de la concentración de las moléculas de oxígeno disueltas, mientras esta se mantenga por encima de un nivel crítico, que es la constante cinética media de saturación, Saaltink et al. (2005) y esto sirve no solo para las bacterias heterótrofas sino para los demás microorganismos. Por debajo de este nivel crítico, la tasa de respiración aeróbica decrece al disminuir la concentración de  $O_2$ , y desaparece cuando no queda oxígeno. Resulta descrito cuantitativamente para la pseudo ley de Monod. De acuerdo con esta formulación, la respiración aeróbica de los organismos heterotróficos por el  $O_2$  obedece a la ecuación 34.

$$R_{O_2, Het, aer} = R_{max} \frac{O_2}{K_{O_2, Het, aer} + O_2} \quad (34)$$

Donde,

- $R_{max}$  es la tasa máxima (i.e. cuando el aporte del sustrato limitante no está restringido).
- $O_2$  es la concentración de oxígeno disuelto.
- $K_{O_2, Het, aer}$  es la concentración de media de saturación, o constante de Monod.

La ecuación 34 es formalmente equivalente a la de Michaelis-Menten para reacciones enzimáticas y proporciona una expresión robusta para representar la tasa completa de consumo de un sustrato en un proceso microbiano complejo, incluso cuando falte información detallada de los caminos intermedios de la reacción.

La saturación de oxígeno ocurre porque el nivel máximo de actividad enzimática está fijado para la disponibilidad de los materiales orgánicos (CHONP), que sirven como fuente de energía a las bacterias. Además, podemos identificar  $R_{max}$  de la ecuación 34 como la tasa de oxidación de carbono orgánico cuando el medio está saturado en  $O_2$ .

$$R_{O_2, Het, aer} = k_{O_2, Het} \cdot X_{Het} \frac{O_2}{K_{O_2, Het, aer} + O_2} \quad (35)$$

Donde,

- $K_{O_2, Het, aer}$ , es el coeficiente de la tasa de primer orden para la oxidación del carbono mediante la respiración aeróbica heterotrófica.
- Todos los cambios en la reactividad de la materia orgánica están incorporados en el coeficiente  $k_{O_2, Het, aer}$ .
- $X_{Het}$  es la concentración de organismos heterotróficos.

### Inhibición

Mientras las moléculas de oxígeno están presentes a un nivel suficiente en el agua libre del río, toda la oxidación de la materia orgánica disuelta ( $S_s$ ) tiene lugar mediante la respiración aeróbica por los organismos heterotróficos. Solo cuando prácticamente todo el  $O_2$  se ha reducido, la desnitrificación será capaz de empezar a oxidar las partículas de

materia orgánica que quedan (Wang, Y & Van Capellen, P.,1996). El oxígeno inhibe entonces la desnitrificación, posiblemente porque bloquea la reductasa del nitrato, la enzima responsable de la reducción del nitrato al producto intermedio que es el nitrito y por último se obtiene amonio. Esto es considerado en el modelo, ya que la desnitrificación es modelada por dos reacciones representando los dos tipos de procesos que se suceden.

Se han propuesto una gran variedad de ecuaciones matemáticas para describir la inhibición de un proceso metabólico. Una manera de expresar la inhibición de la desnitrificación por  $O_2$  (Van Cappellen *et al.*, 1993) para el primer estadio de este proceso (Reichert *et al.*,2001) es:

$$R_{gro,Het,anox} = k_{gro,Het,anox} \frac{Ss}{K_{Ss,Het,anox} + Ss} \frac{[NO_3]}{K_{NO_3,Het,anox} + [NO_3]} \frac{[HPO_4]}{K_{HPO_4,Het,anox} + [HPO_4]} \frac{K_{O_2,Het,aer}}{K_{O_2,Het,aer} + [O_2]} X_{Het} \quad (36)$$

Donde,

- $K_{NO_3,Het,anox}$  es la constante de media-saturación de la concentración de nitrato.
- $K_{O_2,Het,aer}$  es la constante de inhibición debido a el oxígeno.
- $k_{gro,Het,anox}$  es el coeficiente para la tasa de primer orden de la desnitrificación.
- $K_{HPO_4,Het,anox}$  es la constante de media-saturación de la concentración de ortofosfato.
- $X_{Het}$  es la concentración de microorganismos heterotróficos.
- $[HPO_4]$  es la concentración de ortofosfato en el medio.
- $Ss$  es la concentración de materia orgánica disuelta presente en el medio de agua libre.
- $[NO_3]$  es la concentración de nitrato presente en el río.

La ecuación 35 también contempla la limitación de la desnitrificación por la disponibilidad de nitrato. Naturalmente, una reacción microbiológica puede estar afectada por más de un inhibidor. Siendo la representación gráfica de la constante de media-saturación (K) y la constante de inhibición, las de la figura 4.6 y figura 4.7.



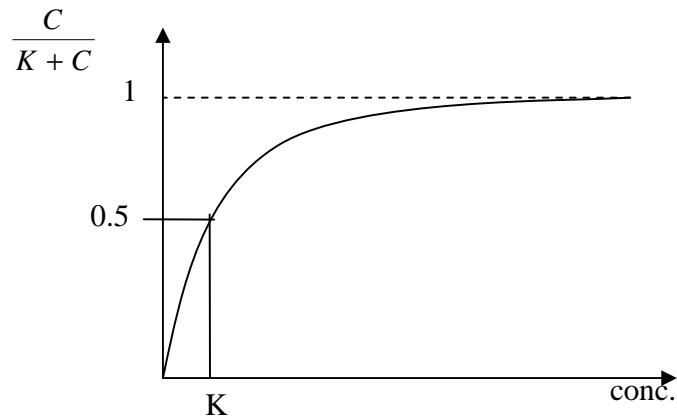


Figura 4.6: Evolución de la concentración por catalización, donde  $K$  es el valor medio de saturación

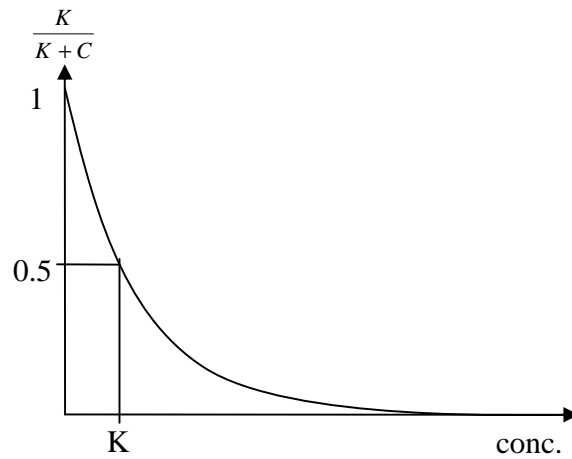


Figura 4.7: Evolución de la concentración por Monod inhibición.

### 4.5.3 Ecuaciones de transporte reactivo

Se utiliza la formulación matemática para el transporte reactivo de Saaltink *et al.* (2005), a la que se añaden los términos para el transporte y química de las especies gaseosas.

Entonces, las ecuaciones de transporte reactivo se pueden escribir como se muestra en la ecuación 37.

$$U_a \frac{\partial S_l \rho_l c_a}{\partial t} + U_d \frac{\partial \rho_l c_d}{\partial t} + U_m \frac{\partial \rho_l c_m}{\partial t} + U_a \frac{\partial \frac{S_g}{RT} \rho_f}{\partial t} = U_a L_f(c_a) + U_f L_g(p_f) + U S_k r_m(c_a) \quad (37)$$

La ecuación 37 son las  $N_c$  ecuaciones globales de transporte reactivo. Los vectores  $\mathbf{c}_a$ ,  $\mathbf{c}_d$ ,  $\mathbf{c}_m$ , (mol kg<sup>-1</sup>) y  $\mathbf{p}_f$  (Pa) son las concentraciones de especies acuosas, especies adsorbidas,

minerales, pseudo-minerales y presiones parciales de las especies gaseosas respectivamente.

La matriz  $\mathbf{S}_k$  y el vector  $\mathbf{r}_m$  contienen los coeficientes estequiométricos y las tasas de las reacciones cinéticas, que pueden ser consideradas como función de todas las concentraciones acuosas.

Las matrices  $\mathbf{U}_a$ ,  $\mathbf{U}_d$ ,  $\mathbf{U}_m$  y  $\mathbf{U}_g$  se conocen como las matrices de componentes para las especies acuosas, adsorbidas, minerales y gaseosas, respectivamente. La matriz  $\mathbf{U}$  es la matriz de componentes para todas las especies.

Utilizando las ecuaciones de equilibrio mineral se pueden eliminar  $N_m$  de las  $N_c$  ecuaciones de transporte como explica Saaltink *et al* (2005) con más detalle. Esto se consigue multiplicando las ecuaciones para la matriz  $\mathbf{E}$ , Kernel de  $\mathbf{U}_m$ . Esto elimina las concentraciones de minerales en equilibrio y reduce el número de las ecuaciones de transporte por nodo a  $N_c - N_m$ . El resultado es:

$$EU_a \frac{\partial S_l \rho_l c_a}{\partial t} + EU_d \frac{\partial \rho_s c_d}{\partial t} + EU_g \frac{\partial \frac{S_g}{P_g} p_f}{\partial t} = EU_a L_f(c_a) + EU_g L_g(p_f) + EU S_k r_k(c_a) \quad (38)$$

Como se ha explicado anteriormente las variables  $\mathbf{c}_a$ ,  $\mathbf{c}_d$ ,  $\mathbf{p}_f$  se pueden escribir como a función de  $N_c - N_m$  variables primarias  $\mathbf{c}_i$ .

$L_l$  y  $L_g$  son operadores lineales, dados en la ecuación 38, para la advección, dispersión/difusión y términos fuente/pozo no químicos para las fases líquida y gaseosa, respectivamente.

$$\begin{aligned} L_l(\cdot) &= -\nabla \cdot (q_l \rho_l(\cdot)) + \nabla \cdot (D_l S_l \rho_l \nabla(\cdot)) + m_l \\ L_g(\cdot) &= -\nabla \cdot \left( q_g \frac{1}{RT}(\cdot) \right) + \nabla \cdot \left( D_g S_g \frac{P_g}{RT} \nabla \left( \frac{(\cdot)}{P_g} \right) \right) + m_g \end{aligned} \quad (39)$$

Donde,

$m_l$  y  $m_g$  son los términos fuente/sumidero no químicos ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) y  $\mathbf{D}_l$  y  $\mathbf{D}_g$  son los tensores de dispersión/difusión ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

En dos dimensiones se puede obtener la matriz de la ecuación 39.

$$D_\alpha = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_{L,\alpha} v_{x,\alpha}^2 + \alpha_{T,\alpha} v_{y,\alpha}^2}{|v_\alpha|} & \frac{(\alpha_{L,\alpha} - \alpha_{T,\alpha}) v_{x,\alpha} \cdot v_{y,\alpha}}{|v_\alpha|} \\ \frac{(\alpha_{L,\alpha} - \alpha_{T,\alpha}) v_{x,\alpha} \cdot v_{y,\alpha}}{|v_\alpha|} & \frac{\alpha_{L,\alpha} v_{y,\alpha}^2 + \alpha_{T,\alpha} v_{x,\alpha}^2}{|v_\alpha|} \end{pmatrix} + ID_{0,\alpha} \tau_\alpha \quad (40)$$

Donde,

- el subíndice  $\alpha$  hace referencia a la fase y los términos  $\alpha_L$  y  $\alpha_T$  son las dispersividades longitudinal y transversal (m).
- $v_{x,\alpha}$  y  $v_{y,\alpha}$  son las velocidades (m s<sup>-1</sup>) en las direcciones x y y para la fase  $\alpha$ .
- $D_o$  es la difusión molecular (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) en la fase pura y  $\tau$  es la tortuosidad.

#### 4.5.4 Solución Numérica

Previamente a la solución del transporte de soluto, se tiene que resolver la ecuación de flujo en el medio de agua libre, pero en este estudio no ha sido necesario resolver la ecuación, sino que se ha impuesto la velocidad del agua del río, ya que se consideran condiciones estacionarias.

#### Transporte Reactivo

Las ecuaciones para el transporte reactivo con elementos finitos están basadas en las ecuaciones del transporte conservativo. Para la solución del sistema no lineal se utiliza el método de Newton Rapson o DSA (Direct Substitution Approach). Como criterios de convergencia se utilizan los de la máxima diferencia relativa entre las dos últimas iteraciones y el máximo valor del residuo. Entonces el sistema para evitar problemas de estabilidad numérica, se utilizan dos criterios referidos a la discretización espacial y temporal, como son el número de Courant y el de Peclet.