



**Escola de Camins**  
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

**Estudi de processos de mescla en  
una columna de laboratori  
mitjançant anàlisi d'imatge**

Treball realitzat per:  
**Ruben Moncayo Gallardo**

Dirigit per:  
**Paula Rodríguez Escales**  
**Oriol Bertran Oller**  
**Daniel Fernández Garcia**

Màster en:  
**Enginyeria Ambiental**

Barcelona, 12 de novembre de 2020

Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

**TREBALL FINAL DE MÀSTER**



## HIGHLIGHTS

- S'han realitzat vuit assaigs en una columna de laboratori reomplerta amb perles de vidre per avaluar el procés de mescla mitjançant anàlisi d'imatges.
- S'han provat diferents configuracions de posicionament de la columna i la il·luminació per a poder estudiar d'una manera òptima els resultats sobre el procés de mescla donats als diferents medis reproduïts a les columnes.
- S'ha obtingut una relació entre la intensitat de la llum de les imatges dels assaigs i les concentracions del producte utilitzant un model lineal per parts.
- S'han generat mapes de concentracions a fals color per a poder dur a terme l'anàlisi dels assaigs de manera semi-quantitativa.
- Els resultats suggereixen que el procés de mescla es veu potenciat per velocitats elevades i per la presència d'una interfície quan el flux passa d'un medi més groller a un medi més fi (C2F).

## RESUM

En aquest Treball Final de Màster s'ha determinat experimentalment la rellevància que té una interfície entre dos medis porosos macroscòpics diferents en el procés de mescla mitjançant dos reactius incoloros que produeixen un producte de color quan es mesclen. L'experiment s'ha realitzat en una columna de laboratori on s'han reproduït diferents medis amb perles de vidres de diferents diàmetres (2 mm i 4 mm). S'han fet assaigs per a dos medis homogenis i dos medis heterogenis. Els diferents assaigs s'han dut a terme sota un regim de flux constant i diferent rang de nombre de Péclet, per a comprendre millor els efectes que té la velocitat del flux en el procés de mescla. S'han comparat diferents configuracions de la il·luminació per a obtenir uns resultats òptims en l'adquisició de les imatges dels assaigs. Aquest producte de color s'ha quantificat mitjançant un processament d'imatge, on s'ha utilitzat una calibració píxel a píxel per a convertir les intensitat de la llum a concentracions a partir d'una funció per parts. S'ha comprovat que als medis homogenis, una velocitat alta i una granulometria petita és més eficaç per a produir mescla. En els medis heterogenis, el flux que va d'un medi groller a un medi fi produeix molta més mescla que un flux que va d'un medi fi a un medi groller.

## AGRAÏMENTS

M'agradaria donar-li les gràcies als meus tutors del TFM, a la Paula Rodríguez i en Daniel Fernández, del Grup de Hidrogeologia del Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental per les idees i la supervisió del treball. Al Oriol Bertran, per la seva incommensurable ajuda durant totes les tardes al laboratori; i totes les altres fora del laboratori resolent-me dubtes. A les meves amigues, Laila Ferrer i Brunela Nardi per fer de conselleres en els moments més complicats. Per últim, als meus pares, que m'han ensenyat que tot esforç té la seva recompensa. A tots, gràcies.

# CONTINGUT

1.	INTRODUCCIÓ.....	- 1 -
2.	OBJECTIUS.....	- 6 -
3.	METODOLOGIA .....	- 7 -
3.1	Disseny experimental .....	- 8 -
3.1.1	Columnes de laboratori i empaquetament.....	- 8 -
3.1.2	Il·luminació .....	- 13 -
3.1.3	Cambra fosca.....	- 14 -
3.2	Experiments de transport .....	- 15 -
3.2.1	Assaigs de traçador conservatiu.....	- 15 -
3.2.2	Assaigs de traçadors reactius.....	- 24 -
3.3	Processament i anàlisi de dades.....	- 30 -
3.3.1	Model d'advecció/dispersió.....	- 30 -
3.3.2	Calibració píxel a píxel amb anàlisis d'imatges .....	- 32 -
4.	RESULTATS.....	- 35 -
4.1	Optimització experimental.....	- 36 -
4.2	Interpretació dels assaigs de traçador conservatiu .....	- 40 -
4.3	Interpretació dels assaigs de traçadors reactius .....	- 43 -
4.3.1	Avaluació dels processos de mescla .....	- 43 -
4.3.2	Avaluació de la interfície en la reacció .....	- 45 -
5.	CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR.....	- 47 -
6.	REFERENCIES.....	- 48 -

## ANEXOS

ANNEX 1 DISSENY DE LA COLUMNA DE LABORATORI

ANNEX 2 ASSAIGS DE TRAÇADOR CONSERVATIU

ANNEX 3 ASSAIGS DE TRAÇADORS REACTIUS

## TAULES

Taula 3.1 Dades tècniques de la columna de Spectrum Labs™	- 8 -
Taula 3.2 Dades tècniques de la columna COMPLAS	- 9 -
Taula 3.3. Dades tècniques dels <i>glass beads</i> de LBG	- 10 -
Taula 3.4. Dades tècniques del sistema AUTWOMATIC Type II de Wasserlab	- 11 -
Taula 3.5 Porositat de les columnes	- 12 -
Taula 3.6 Dades tècniques dels focus Amzdeal	- 13 -
Taula 3.7. Dades tècniques del bromur de sordi (NaBr) de l'empresa Panreac	- 16 -
Taula 3.8. Dades tècniques del electròde Orion™ de Thermo Fisher Scientific	- 17 -
Taula 3.9. Resultats de les mesures dels patrons de NaBr	- 18 -
Taula 3.10. Dades tècniques de la bomba peristàtica MINIPULS 3 de Gilson	- 20 -
Taula 3.11. Resultats de les mesures de la bomba peristàtica	- 20 -
Taula 3.12 Números de Reynolds i Péclet segons RPM	- 22 -
Taula 3.13 Velocitats escollides per als assaigs	- 23 -
Taula 3.14. Dades tècniques del molibdat sòdic de la marca Honeywell Fluka™	- 25 -
Taula 3.15. Dades tècniques del Tiron™ d'ACROS Organics™	- 25 -
Taula 3.16. Dades tècniques del àcid succínic de Alfa Aesar	- 25 -
Taula 3.17 Fotografies dels assaigs de traçadors reactius	- 29 -

## FIGURES

Figura 3.1 Empaquetament de les columnes	- 12 -
Figura 3.2 Cambra fosca	- 14 -
Figura 3.3. Mostres de dissolucions patró de NaBr	- 18 -
Figura 3.4. Corba de calibració del Br	- 19 -
Figura 3.5. Corba de calibració RPM – ml/min	- 21 -
Figura 3.6 Dissolucions patró de MoTi <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	- 26 -
Figura 3.7 Dissolucions patró a la columna de 2mm	- 28 -
Figura 3.8 Assaig de traçadors reactius (C. 4 mm / Vel. Ràpida)	- 29 -
Figura 3.9 Ajust de l'equació de Parker i dades experimentals (C. 2 mm)	- 31 -
Figura 3.10 Corbes de calibració de la concentració vs. intensitat normalitzada	- 32 -

Figura 3.11 Matriu de valors de la intensitat d'una imatge .....	- 33 -
Figura 3.12 Mapa de concentracions amb i sense el filtratge gaussià $t_8 = 22s$ .....	- 34 -
Figura 4.1 Equacions de la recta per a dues calibracions d'un pixel .....	- 36 -
Figura 4.2 Configuració de llum reflectida (esquerra) i de llum transmesa (dreta) .....	- 37 -
Figura 4.3 Histograma de $r^2$ dels píxels per a llum reflectida.....	- 38 -
Figura 4.4 Histograma de $r^2$ dels píxels per a llum transmesa .....	- 38 -
Figura 4.5 Configuració de llum transmesa sense (esquerra) i amb coberta (dreta) .....	- 39 -
Figura 4.6 Histograma de $r^2$ dels píxels per a llum transmesa (amb cobertura).....	- 39 -
Figura 4.7 Assaig traçador conservatiu homogeni 2 mm.....	- 40 -
Figura 4.8 Assaig traçador conservatiu homogeni 4 mm.....	- 41 -
Figura 4.9 Assaig traçador conservatiu heterogeni F2C.....	- 41 -
Figura 4.10 Assaig traçador conservatiu heterogeni C2F .....	- 42 -
Figura 4.11 Comparació columnes homogènies / Ràpid.....	- 43 -
Figura 4.12 Comparació columnes homogènies / Mig .....	- 44 -
Figura 4.13 Comparació columna heterogènia F2C.....	- 45 -
Figura 4.14 Comparació columna heterogènia C2F.....	- 46 -

# 1. INTRODUCCIÓ

Les aigües subterrànies són una font essencial per al abastiment d'aigua a la població, tant per a usos urbans, com rurals o industrials. Des que van començar a ser utilitzades, el subsòl ha rebut les aigües residuals, tant urbanes com industrials, que en molts casos han provocat una contaminació d'aquestes aigües, veient limitat el seu ús (Foster, S. S. D, 2001). L'expansió de les xarxes de subministrament, el creixement de les zones urbanes i rurals, l'increment de la superfície de reg, l'expansió industrial i els baixos costos del aigua són factors que han pogut intervenir en el deteriorament del recurs hídric. Aquestes fets, juntament amb els creixents nivells de contaminació que els hi afecten cada cop més, han conduït en els darrers anys a la sobreexplotació dels aqüífers i a un increment de la demanda d'aigua, tenint conseqüències en la seva qualitat (Delgado Munevar, 2015) i quantitat. Hi ha indicis generalitzats que demostren la degradació dels recursos hídrics causats per la sobreexplotació i el control inadequat de la contaminació de les aigües subterrànies (Foster, S. S. D, 2001).

Pel que fa a la sobreexplotació de les aigües subterrànies, la Recàrrega d'Aqüífers (MAR per les seves sigles en anglès *Managed Aquifer Recharge*) és una tècnica utilitzada per a mitigar aquest problema. La MAR és una tècnica eficient per a reciclar les aigües de pluja o efluents d'aigües residuals tractats en zones urbanes i rurals (Dillon et al., 2010). Tanmateix, aquestes aigües no poden ser utilitzades com a aigua potable ja que contenen concentracions de substàncies que superen els valors màxims establerts per la legislació vigent. A més dels contaminants tradicionals, els compostos orgànics emergents (EOC per les seves sigles en anglès *Emerging Organic Compounds*) han originat una nova preocupació social. Aquest compostos estan associats amb productes químics utilitzats en entorns urbans (productes farmacèutics, productes de bellesa o d'estil de vida), àrees industrials (additius, tensioactius, retardants de flama) i zones agrícoles (pesticides, antibiòtics utilitzats en activitats veterinàries). La recàrrega d'aqüífers no només ha de promoure l'emmagatzematge d'aigua disponible en aqüífers, sinó també millorar la qualitat de l'aigua que es recarrega, reduint la concentració dels macro i microcontaminants presents en aquestes aigües (Rodríguez-Escales et al., 2017).

La millora de la qualitat de les aigües sovint passa per processos de degradació catalitzats per microorganismes, com l'eliminació de manera permanent de contaminants a partir de la transformació bioquímica o la mineralització (Sturman et al., 1995).

En tots els processos de degradació es requereix d'una barreja efectiva entre els compostos que s'injecten i les aigües subterrànies. Per exemple, la bioremediació en l'aigua subterrània



només pot ocórrer quan els acceptors d'electrons, els donants d'electrons, els nutrients limitadors i els microorganismes capaços de dur a terme la degradació dels contaminants estan presents simultàniament (Cirpka, Frind & Helmig 1999). Les reaccions de degradació només tenen lloc quan els compostos de tractament i les aigües contaminades estan lo suficientment a prop com per a que la mescla els posi en contacte entre ells. La propagació dels compostos de tractament en tota la zona contaminada augmenta la extensió on aquests poden entrar en contacte amb les aigües contaminades i per tant poder reaccionar entre elles (Roseanna M. Neupauer & James D. Meiss, 2014).

En aquest sentit, moltes vegades els processos de degradació estan limitats pels processos de mescla, ja que sense aquests processos entre els soluts reactius del medi porós, no es poden donar reaccions químiques (Cirpka et al., 1999). En medis porosos, on el flux es laminar, la mescla s'aconsegueix mitjançant la dispersió: a escala macroscòpica condueix a la deformació del plomall de solut de la seva forma original, mentre que a escala de porus condueix a la mescla dels compostos en la interfície de contacte entre reactius (Jose & Cirpka, 2004; Oates & Harvey, 2006). En última instància, la difusió molecular a escala de porus provoca la barreja directa dels reactius (Acharya et al., 2007; Jose & Cirpka, 2004; Oates & Harvey, 2006), mentre que la dispersió indirectament millora la mescla augmentant l'àrea de contacte (Jose & Cirpka, 2004; Oates & Harvey, 2006).

L'estudi del procés de mescla entre soluts en el medi porós ha tingut molta rellevància en el camp de la hidrogeologia en les últimes dècades, donat que es necessari un bon coneixement d'aquest per a poder predir el caràcter i el comportament dels contaminants en el medi.

Els models matemàtics de transport reactiu en medis porosos han permès als investigadors fer prediccions sobre el processos que ocorren al subsòl, com el transport de contaminants, la diagènesis i la formació de minerals, processos que no es poden observar directament ja que són físicament inaccessibles. Els models de transport d'aigua subterrània que descriuen amb precisió la dispersió de soluts no reactius en un aquífer, poden predir les concentracions de soluts reactius de manera molt poc precisa. S'assumeix de manera general que els diferents paràmetres dels models son iguals tant per a espècies reactives com per a espècies no reactives. Tot i això, el transport reactiu inclou la reacció química que té lloc a escala microscòpica i de manera no homogènia, per lo que aquest fet pot estar mal descrit pels paràmetres que s'utilitzen per a descriure el transport de espècies no reactives (Gramling, Harvey & Meigs, 2002).

La concentració d'una espècie a escala de porus pot ser bastant variable, i la distribució de la concentració del reactiu a escala de porus pot ser controlada predominantment per difusió

molecular, un procés que pot donar-se lentament (Cao & Kitanidis, 1998; Rashidi et al., 1996).

Un model que utilitza una concentració mitja d'una espècie dins de la porositat pot predir en excés la quantitat de reacció química que es produeix en el medi, donat que es pot estar assumint una mescla completa a escala de porus que no s'està donant.

Gramling analitza aquest problema en el seu article *Reactive Transport in Porus Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization* on quantifica experimentalment mitjançant anàlisi d'imatges el procés de mescla, i on compara els resultats amb una solució analítica calculada per a una determinada reacció. Aquesta comparació resulta en que les concentracions enregistrades en els experiments donen concentracions de, al voltant, un 20% menys del que preveia la solució analítica, demostrant que els models que assumeixen mescla completa a escala de porus poden sobreestimar la reacció durant el transport.

Aquestes prediccions poden afectar significativament la comprensió d'una varietat de processos de transport reactiu, incloent les estimacions de la durada i la eficàcia del processos de remediació de les aigües subterrànies (Gramling et al. 2002).

Per un altra banda, donat que el subsòl està constituït de diferents capes de materials diferents els quals presenten unes característiques concretes, l'heterogeneïtat del medi és un factor interessant a avaluar i a tenir en compte en el procés de mescla.

Tot i que la relació entre l'heterogeneïtat física i el procés de mescla segueix sent indefinit, és ben sabut que l'equació d'advecció-dispersió proporciona una mala representació de la barreja a totes les escales. La manca d'una quantificació adequada de la mescla compromet la fiabilitat de les simulacions de transport reactives. Per tant, es necessiten estudis de procés de mescla en experiments de laboratori.

Els experiments de laboratori son una excel·lent manera de proporcionar dades per a desenvolupar teories de transport i validar codis numèrics. Tenen diversos avantatges: es coneixen les condicions de contorns i les condicions inicials, les propietats del medi porós poden ser definides de forma separada i els experiments es poden repetir si es necessari. Existeix una varietat de mètodes per a la determinació qualitativa i quantitativa del transport de solut en un medi porós. Tradicionalment això es fa mitjançant mètodes intrusius on s'analitzen fluids extrets al laboratori. Aquests mètodes requereixen un laboratori ben equipat per a la anàlisi química. A més la resolució temporal i espacial de la determinació de

la concentració es limita a causa del mostreig de punts, i no es poden excloure les pertorbacions del camp de flux (Konz et al., 2008).

Un mètode de laboratori prometedora per a la comprensió de la mescla és la visualització de traçadors òptics a altes resolucions espacials i temporals, que pot ajudar a avançar en l'estudi del procés de mescla (Castro-Alcalá et al., 2012).

Per comprendre millor aquest fenomen a escala molecular, els investigadors han desenvolupat tècniques òptiques no invasives de mesura, que principalment són la fluorescència induïda per làser, on es mesura la fluorescència d'un producte de reacció, i la imatge d'absorció, on l'absorció de la llum està relacionada amb la concentració del producte de reacció per la Llei de Beer-Lambert (Gramling et al., 2002; Tidwell & Glass, 1994; Zhang, Schneider, & Collicott, 1995).

La imatge d'absorció o *absorption imaging* implica una configuració més senzilla mitjançant l'enregistrament d'una reacció química colorimètrica amb una càmera CCD (càmera digital amb un dispositiu de càrrega acoblada sensor d'imatge) i un processat d'imatge digital per a quantificar l'absorció (Gramling et al., 2002; Tidwell and Glass, 1994; Zhang et al., 1995).

Per un altre part, els mecanismes o condicions de dispersió que provoquen la propagació d'un contaminant durant el flux a través d'un medi porós es poden agrupar en cinc categories: difusió, efectes del fluid, efectes del medi, interacció medi-fluid i condicions inicials i de contorn (Sternberg, 2004).

Si parlem de la interacció medi-fluid, la correcta comptabilitat dels efectes d'una interfície (pla de contacte entre dos medis) a través de diferents materials porosos és un problema recurrent en la modelització del transport advectiu-dispersiu de contaminants en dominis porosos (Berkowitz et al., 2009).

L'heterogeneïtat física determina els fluxos intersticials en els medis porosos. Els nutrients i la distribució de la matèria orgànica en profunditat influeixen en els processos fisicoquímics i microbians que ocorren subsuperficialment (Perujo et al., 2017). Les comunitats bacterianes que habiten en els sediments superficials catalitzen una sèrie de processos que inclouen l'absorció, l'emmagatzematge i la mineralització de la matèria orgànica dissolta, així com l'assimilació de nutrients inorgànics (Findlay & Sinsabaugh, 2003; Romaní et al., 2004). Aquests processos no només són rellevants en el medi natural, sinó també en aplicacions fetes per l'home per a la millora de la qualitat de l'aigua (com la l'eliminació d'aigües residuals terrestres o les instal·lacions MAR). La mida i distribució dels grans de sediments són paràmetres clau que determinen els fluxos intersticials, que també modulen

la distribució de donants i aceptors d'electrons, i en conseqüència, la distribució dels processos microbians.

A partir dels fets exposats en aquesta secció es pretén estudiar el procés de mescla en una columna de laboratori que es trobarà saturada (i que simularà l'aqüífer contaminat) on s'injectarà un flux (que simularà el compost de tractament). Aquest estudi es realitzarà a partir de diferents assaigs que es faran a la columna on s'hi reproduiran diferents medis. Els fluids utilitzats estaran carregats d'uns traçadors reactius que inicialment son incoloros, i que donaran una reacció colorimètrica quan s'hi produeixi la mescla. El color es registrarà amb una càmera fotogràfica amb imatges contínues que permetran analitzar, una vegada tractades, analitzar l'evolució del procés de mescla i quin és l'efecte de les diferents variables considerades en aquest procés.

## 2. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest treball es l'estudi del procés de mescla en un medi porós macroscòpic mitjançant un traçador colorimètric. Aquest medi es reproduirà amb perles de vidre (*glass beads*) en una columna de laboratori dissenyada específicament per a aquest propòsit.

Per a assolir aquest objectiu s'avaluarà el procés de mescla en diferents escenaris, reproduïbles al laboratori, donats per la combinació de dos paràmetres:

- Mida de gra del medi; s'utilitzaran dues mides de *glass beads* diferents, reproduint dos medis homogenis i dos medis heterogenis, fent especial atenció en aquests últims a la seva interfície entre fases.
- Velocitats d'entrada del flux; es variarà la velocitat a la que entra el flux a la columna, en un règim de flux constant, on les diferents velocitats seran calculades a partir del número de Péclet i dins d'un model de flux laminar (nombre de Reynolds).

Per a realitzar l'anàlisi de l'evolució de la mescla s'enregistraran els assaigs mitjançant una càmera fotogràfica digital. Les fotografies dels assaigs seran tractades per a poder realitzar posteriorment el seu anàlisi a partir d'uns mapes de concentracions a fals color.

Transversalment, també s'optimitzarà la metodologia per al estudi d'experiments en columnes de laboratori mitjanant anàlisi d'imatge a partir de l'experiència adquirida durant la realització dels experiments.

### 3. METODOLOGIA

En aquesta secció s'explica el procediment que s'ha seguit per a complir amb els objectius establerts en aquest Treball Final de Màster. Per a estudiar el medi reproduït a les columnes, així com el procés de mescla s'han fet dues tipologies d'assaigs; assaigs de traçador conservatiu i assaigs de traçadors reactius.

Prèviament per a cadascun d'aquests assaigs, s'ha realitzat un seguit de patrons necessaris per a la calibració de les eines utilitzades per al correcte enregistrament de les dades i per a la posterior interpretació dels resultats obtinguts de cadascun dels assaigs.

Aquesta secció s'ha dividit en 3 apartats, on s'exposa:

- El **disseny experimental** dels assaigs, on s'enumera i es descriuen els elements principals que es requereixen per dur a terme els assaigs.
- Els **experimentes de transport** realitzats, on s'explica el procediment que s'ha seguit per a realitzar tant els patrons com els assaigs (assaigs de traçador conservatiu i assaigs de traçadors reactius).
- El **processament i anàlisi de les dades** dels assaigs, on s'explica el tractament que se li ha donat a les dades recollides per a poder realitzar posteriorment el seu anàlisi.


## 3.1 Disseny experimental

Per a realitzar els experiments s'ha utilitzat una columna de laboratori reomplerta amb perles de vidre per simular un medi porós (3.1.1 Columnes de laboratori i empaquetament) on s'ha controlat la llum del seu entorn (3.1.2 Il·luminació i 3.1.3 Cambra fosca) per a poder obtenir uns resultats òptims dels assaigs.

### 3.1.1 Columnes de laboratori i empaquetament

Per a la realització dels experiments, en primer lloc es va optar per una columna de base circular. Aquesta columna es tracta d'una columna cromatogràfica de la empresa Spectrum Labs per a sistemes aquosos, amb base circular fabricada de vidre, i amb unes dimensions de 25 mm de diàmetre i una llargada de 600 mm (veure la Taula 3.1). Els connectors dels extrems tenen un (1) orifici cadascun per on s'injecta i s'extreu el fluid de la columna. Aquests connectors tenen una membrana fina (10 µm) per a evitar l'obturació.

Taula 3.1 Dades tècniques de la columna de Spectrum Labs™

<b>Empresa</b>	Spectrum Labs
<b>Model</b>	Spectra/Chrom™ 124042
<b>Material</b>	Vidre
<b>Base</b>	4,9 cm <sup>2</sup>
<b>Longitud</b>	60 cm
<b>Volum de la columna</b>	294,6 cm <sup>3</sup>
<b>Columna Spectrum Labs™ Spectra/Chrom™ 124042</b>	


Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.thespectrumalbs.com](http://www.thespectrumalbs.com).

Aquesta columna, però, ha mostrat donar molts error durant la calibració píxel a píxel, per lo que es va decidir utilitzar un altre tipus de columna, que s'explica a continuació.

Aquesta segona columna utilitzada ha estat dissenyada per l'Oriol Bertran (doctorand del Grup de Hidrogeologia UPC-CSIC) i fabricada per l'empresa COMPLAS (Barcelona). Aquesta columna té una base de geometria quadrada. Les dimensions que s'han considerat per a la columna amb han estat de 40x40x300 mm.

La columna està fabricada de metacrilat, i està composta per el cos de la columna i per un suport independent on s'aguanta aquesta (veure la Taula 3.2).

**Taula 3.2 Dades tècniques de la columna COMPLAS**

<b>Fabricant</b>	COMPLAS
<b>Material</b>	Metacrilat
<b>Base</b>	16 cm <sup>2</sup>
<b>Longitud</b>	30 cm
<b>Volum de la columna</b>	480,0 cm <sup>3</sup>
<b>Columna COMPLAS</b>	


Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de COMPLAS.

La tapa es fixa a la columna mitjançant vuit (8) cargols de plàstic i té una ranura per a subjectar una junta tòrica de goma per a assegurar la estanqueïtat de fluids a la columna. Ambdues peces, inferior i superior, tenen quatre (4) orificis cadascuna per on s'injecta i s'extreu el fluid de la columna, respectivament. El detall del disseny de la columna, així com les dimensions completes, es pot veure al Annex 1 *Disseny de la columna de laboratori*.



Per a reproduir el medi porós a la columna, s'han utilitzat perles de vidre o *glass beads* de la empresa Labbox de dos diàmetres diferents; 2 mm per a reproduir un medi fi i 4 mm per a reproduir un medi groller (veure la Taula 3.3).

**Taula 3.3. Dades tècniques dels *glass beads* de LBG**

<b>Empresa</b>	Labbox
<b>Models</b>	BEAD-002-1K0/ BEAD-004-1K0
<b>Material</b>	Vidre
<b>Diàmetre</b>	2 mm i 4 mm
<b>Tolerància</b>	$\pm 0,2$ mm i $\pm 0,3$ mm
<b>Glass beads de 2 mm</b>	


Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.labbox.com](http://www.labbox.com)

Es reproduïxen quatre (4) medis diferents a la columna; dos homogenis i dos heterogenis. Les columnes amb els medis homogenis estan reomplertes cadascuna d'elles per una mida de *glass beads* diferents, 2 mm i 4 mm. Les columnes amb els medis heterogenis, estan reomplertes una primera meitat amb *glass beads* d'un determinat diàmetre, i la segona meitat amb *glass beads* del diàmetre restant, obtenint dues columnes diferents.

Per al ompliment de la columna (així com per als patrons i dissolucions utilitzades) s'ha utilitzat aigua Tipus II, aigua purificada (d'ara endavant aigua Milli-Q) produïda per el sistema de purificació d'aigua AUTWOMATIC Type II de l'empresa Wasserlab (veure la Taula 3.4).

El motiu d'utilitzar aigua Milli-Q al laboratori es que aquesta es troba lliure de qualsevol substància que pugui causar interferències en els processos o produir un deteriorament de les condicions inicials de composició dels productes utilitzats (Wasserlab, 2020). L'Organisme Internacional d'Estandarització (*International Organization for Standardization, ISO*) marca les especificacions del aigua per a ús de laboratori a la ISO 3696:1987.

Taula 3.4. Dades tècniques del sistema AUTWOMATIC Type II de Wasserlab

<b>Empresa</b>	Wasserlab
<b>Model</b>	AUTWOMATIC TYPE II
<b>Conductivitat (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>) a 25 °C</b>	<1
<b>Contingut de sílice (SiO<sub>2</sub>) màxim (mg/L)</b>	0,02
<b>Sistema de purificació d'aigua AUTWOMATIC de Wasserlab</b>	

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.wasserlab.com](http://www.wasserlab.com)

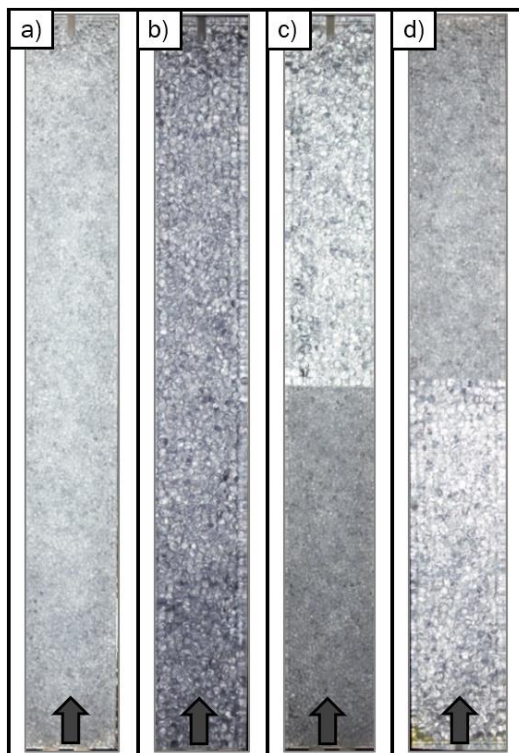
Per al empaquetament de les columnes, i amb l'objectiu d'obtenir un valor aproximat de la porositat del medi, s'ha seguit el següent procediment:

Es prepara una proveta de 500 ml d'aigua Milli-Q. A la columna se li col·loca a la base una peça de nailon per a prevenir que s'obturin els orificis amb els *glass beads*. S'introdueix una petita quantitat d'aigua Milli-Q de la proveta a la columna, es fica una petita quantitat de *glass beads* (2 mm) i es pressiona amb una vareta per a assegurar la màxima compactació del medi. Es repeteix el procés procurant en tot moment que no quedin bombolles d'aire entre els *glass beads* fins a emplenar tota la columna. Un cop empaquetada la columna, es col·loca la tapa amb la junta tòrica i es fixa amb els cargols, assegurant que queda completament estanca i sense cap bombolla d'aire a dins. Així, s'obté la columna homogènia per als *glass beads* de 2 mm (veure la Figura 3.1a).

Es segueix aquest mateix procediment introduint aquest cop *glass beads* de 4 mm per a obtenir la columna homogènia d'empaquetament de 4 mm (veure la Figura 3.1b).

Per als empaquetaments heterogenis de la columna, es segueix el mateix procediment, únicament tenint en compte que s'omple la primera meitat de la columna (~15 cm) amb *glass beads* de 2 mm, i abans d'emplenar la segona meitat amb *glass beads* de 4 mm, es col·loca una altra peça de nailon entre les dues granulometries per assegurar un canvi de medi ben definit. D'aquesta manera s'obté la columna heterogènia F2C (*fine to coarse*; de medi fi a medi groller) (veure la Figura 3.1c) tenint en compte que la injecció del flux es fa des de la part inferior de la columna. Donant la volta a la columna 180° s'obté la columna heterogènia C2F (*coarse to fine*; de medi groller a medi fi) (veure la Figura 3.1d).

Figura 3.1 Empaquetament de les columnes



a) Columna homogènia 2 mm; b) Columna homogènia 4 mm; c) Columna heterogènia F2C; d) Columna heterogènia C2F. La fletxa marca el sentit del flux. Font: Elaboració pròpia.

Per a obtenir la porositat dels diferents medis reproduïts, que es defineix com l'espai buit que queda en un material i que pot ser ocupat per un fluid ( $\emptyset$ ), es troba la diferència entre l'aigua inicial (500 ml) i l'aigua final de la proveta un cop omplerta la columna d'aigua i *glass beads*, i aquest valor es divideix entre el volum total de la columna (veure la Taula 3.5).

Taula 3.5 Porositat de les columnes

Columna		Volum de la columna	Volum d'aigua a la columna	Porositat ( $\emptyset$ )
Homogènia	Columna 2 mm	480 ml	195 ml	0,4063
	Columna 4 mm		196 ml	0,4083
Heterogènia	Columna F2C		202 ml	0,4208
	Columna C2F			

Font: Elaboració pròpia.

### 3.1.2 Il·luminació

Per a la correcta il·luminació de la columna durant els experiments s'han utilitzat dos (2) focus amb il·luminació LED de 135 W cadascun, amb un *softbox* que proporciona una llum més tènue, difusa i direccional, que fa que la llum no viatgi en línia recta, sinó que reboti en les parets opaques d'alumini i en el difusor translúcid (veure la Taula 3.6).

Taula 3.6 Dades tècniques dels focus Amzdeal

<b>Fabricant</b>	Amzdeal
<b>Potència</b>	2 x 135 W
<b>Material</b>	Alumini
<b>Alçada regulable</b>	68 - 200 cm
<b>Dimensions <i>softbox</i></b>	50 x 70 cm
<b>Focus Amzdeal</b>	

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.amazon.es](http://www.amazon.es)

Prèviament a la realització dels assaigs, s'han comparat dues (2) configuracions dels focus de llum per a determinar quina d'aquestes permet obtenir uns millors resultats amb al metodologia que es vol dur a terme. Aquestes configuracions son llum tranmesa i llum reflectida. L'elecció de la configuració del focus s'explica al Apartat 4.1 de Resultats.

### 3.1.3 Cambra fosca

Els experiments s'han realitzat al interior d'una cambra fosca, confeccionada al ETSEIB. Essencialment es tracta d'una "habitació" on s'han tapat totes les escletxes i entrades de llum de l'exterior per a poder controlar completament la il·luminació al seu interior. La cambra fosca es compon d'una estructura metàl·lica a la que se li col·loquen dues peces de tela per sobre: una tela negra i una tela *Blackout* (tela opaca al 99%) adquirides a la botiga Ribes & Casals (veure la Figura 3.2).

La funció de la tela *Blackout* es evitar la incidència de la llum exterior dins de la cambra fosca, mentre que la de la tela negra es proporcionar un fons obscur per a la realització de les fotografies que es realitzen per als experiments, donat que la tela *Blackout* té un color platejat.

Figura 3.2 Cambra fosca



Font: Elaboració pròpia.

## 3.2 Experiments de transport

Com ja s'ha comentat anteriorment, per al estudi del procés de mescla s'han realitzat dos tipus d'assaig. El primer d'ells es un assaig de traçador conservatiu per a determinar la dispersivitat dels medis reproduïts a les columnes (3.2.1. Assaigs de traçador conservatiu Disseny experimental). El segon d'ells es un assaig de traçadors reactius per a estudiar i interpretar el procés de mescla que es donen als medis mitjançant un reactiu colorimètric (3.2.2. Assaigs de traçadors reactius).

### 3.2.1 Assaigs de traçador conservatiu

Quan un solut conservatiu entra en un medi saturat i es mogut per un flux (es a dir, al aigua subterrània), es produeixen diversos processos complexos; la advecció, la difusió i la dispersió.

La traçabilitat mitjançant l'addició de sals a les aigües subterrànies és un mètode establert i ben desenvolupat per a la determinació de paràmetres de flux d'aigües subterrànies com la velocitat de les aigües subterrànies i la direcció del flux, així com la dispersió hidrodinàmica (Moser, 1995).

La porositat i la dispersivitat són dos paràmetres importants que es requereixen per a poder caracteritzar aquests processos que intervenen en el transport d'un solut en un medi.

La porositat com ja s'ha dit, i que s'ha obtingut anteriorment (veure la Taula 3.5), es un valor adimensional que representa l'espai buit que queda en un material i que pot ser ocupat per un fluid ( $\Phi$ ). La dispersivitat es pot definir com la capacitat d'un medi porós per a dispersar mecànicament un fluid que circula per aquest medi, que s'expressa com un coeficient denominat dispersivitat mecànica ( $\alpha$ ) i que es dona en unitats de longitud.

Per a poder conèixer els valors de dispersivitat (i ajustar els valors de porositat) dels medis reproduïts, es realitza un assaig de traçador conservatiu per a cada una de les quatre (4) columnes (homogènies: 2 mm, 4 mm; heterogènies: F2C i C2F).

Per a que un compost químic pugui ser utilitzat com a traçador conservatiu per al estudi del moviment del aigua en un medi porós ha de tenir unes determinades característiques que son que (1) no ha de ser sorbit ni modificat químicament pel sòl o el medi, (2) només s'ha de produir de forma natural a nivells baixos, (3) no s'ha d'alterar biològicament, (4) ha de ser relativament fàcil de quantificar i (5) no ha d'afectar negativament al medi ambient (Bowman, 1984).

Un dels grups comunament utilitzats com a traçadors inorgànics són els anions halògens, que inclouen els fluorurs, els clorurs i els bromurs. Sota certes condicions, diversos d'aquests anions pateixen processos que els fa inadequats per a estudis de camp en determinats tipus de sòls. S'ha demostrat que el fluorur absorbeix els òxids d'alumini en sòls (Bowman, 1984; Flühler *et al.*, 1982). Sota certes condicions, el clorur pot ser absorbit pels òxids de ferro del sòl (Borggard, 1984; Gebhardt and Coleman, 1974; Thomas and Swoboda, 1970).

Levy and Chambers, al seu article *Bromide as a conservative tracer for soil-water studies* (1987), estudien el comportament del bromur a diferents tipus de sòls (amb diferents pH i % de matèria orgànica), a concentracions i temps d'exposició diferents. En aquest article es demostra que la sorció del bromur no es significativa amb el pas del temps i sota les concentracions de bromur que són utilitzades típicament en els estudis de sòls ( $10^{-4}$ - $10^0$  M Br).

El compost químic que s'ha utilitzat per a realitzar els assaigs de traçador conservatiu ha estat el bromur de sodi (d'ara endavant NaBr) de l'empresa Panreac (veure la Taula 3.7.)


**Taula 3.7. Dades tècniques del bromur de sodi (NaBr) de l'empresa Panreac**

<b>Compost químic</b>	Sodium Bromide
<b>Núm. Reg. CAS</b>	7647-15-6
<b>Fórmula molecular</b>	NaBr
<b>Massa molar</b>	102,90 g/mol

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.panreac.com](http://www.panreac.com).

Per a fer les mesures del NaBr s'ha utilitzat un elèctrode de bromur Orion™ de l'empresa Thermo Fisher Scientific (veure la Taula 3.8) que mesura els ions de bromur (Br) en solucions aquoses de forma ràpida i senzilla.

Taula 3.8. Dades tècniques del electròde Orion™ de Thermo Fisher Scientific

<b>Tipus</b>	Combination Ion Selective Electrode
<b>Model</b>	9635
<b>Núm. Catàleg TFS</b>	9635BNWP
<b>Tipus de connector</b>	Waterproof BNC
<b>Electròde Orion 9635BNWP</b>	

Font: Thermo Fisher scientific.

L'elèctrode mesura el potencial elèctric (PE) de la solució, que es proporcional al logaritme de la concentració iònica. Per tant, la relació entre el PE i la concentració iònica es pot determinar mesurant el potencial de, com a mínim, dues (2) solucions patró de concentració coneguda.

Amb aquest propòsit es preparen cinc (5) dissolucions patró amb diferents concentracions de NaBr, que van de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  M, amb un interval entre dissolucions d'un ordre de magnitud.

Primerament es preparen 100 mL d'una dissolució mare de  $10^{-1}$  M de NaBr. Es pesa la quantitat necessària de NaBr per a aconseguir  $10^{-1}$  M de NaBr en 100 ml:

$$100 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mol NaBr}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{102,90 \text{ g NaBr}}{1 \text{ mol NaBr}} = 1,029 \text{ g NaBr}$$

El NaBr s'introdueix en un matràs aforat de 100 ml, s'enrasa amb aigua Milli-Q i es mescla fins haver dissolt tot el producte en l'aigua. A partir de la dissolució mare, i mitjançant una regla de proporcionalitat, es realitzen un seguit de dilucions per a obtenir els patrons restants:

$$V_i = \frac{V_f \cdot C_f}{C_i}$$

On:

$V_i$  = Volum necessari de la dissolució mare per a preparar la dilució desitjada

$C_i$  = Concentració de la dissolució mare

$V_f$  = Volum de la dilució que es vol realitzar

$C_f$  = Concentració desitjada de la dilució



De manera que, per realitzar una dilució  $10^{-2}$  M en 100 ml a partir de una dissolució  $10^{-1}$  M:

$$V_i = \frac{100 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M}}{0,1 \text{ M}} = 10 \text{ mL de NaBr } 10^{-1} \text{ M}$$

Es repeteix aquest procés de dilució de manera que cada dissolució es forma a partir de la dissolució anterior. D'aquesta manera s'obtenen al final 90 ml dels patrons  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  M, i 100 ml del patró  $10^{-5}$  M.

A continuació, es realitza la mesura del PE de cadascuna de les dissolucions patró amb l'elèctrode mitjançant el software *Picolog*, d'on s'obtenen els resultats en volts (V). La mesura del PE es realitza en una petita mostra d'aquestes dissolucions patró (Figura 3.3), per tal de que si hi ha una contaminació de les mostres durant la mesura, es tingui dissolució patró de reserva per a tornar a realitzar-la.

Figura 3.3. Mostres de dissolucions patró de NaBr



Font: Elaboració pròpia.

Per a realitzar la mesura, es submergeix l'elèctrode en la mostra i s'agita fins a obtenir una lectura estable del PE de la dissolució patró. El procediment es repeteix tres cops per a cadascun dels patrons. Els resultats obtinguts es recullen a la Taula 3.9.

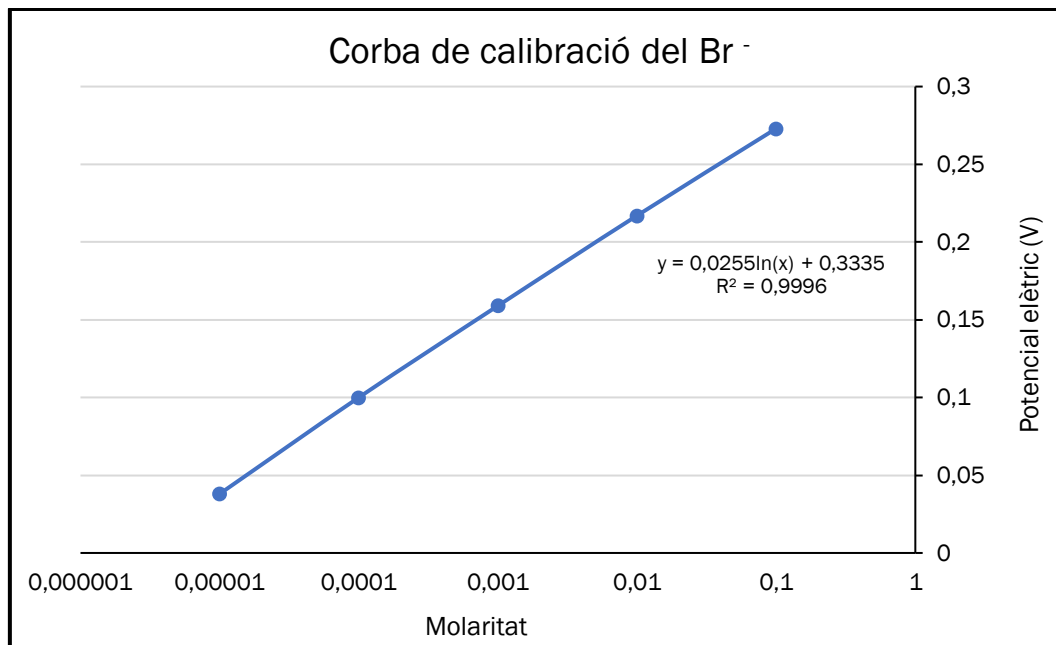
Taula 3.9. Resultats de les mesures dels patrons de NaBr

Molaritat (M)	Potencial elèctric (PE)	
	V	mV
$10^{-1}$	-0,273	-273
$10^{-2}$	-0,217	-217
$10^{-3}$	-0,159	-159
$10^{-4}$	-0,1	-100
$10^{-5}$	-0,038	-38

Font: Elaboració pròpia.

A partir d'aquests resultats, es genera una corba de calibració on es grafiquen els valors de concentració iònica (molaritat) amb escala logarítmica al eix horitzontal, amb els valors de potencial elèctric obtinguts amb escala lineal al eix vertical (veure la Figura 3.4).

Figura 3.4. Corba de calibració del Br<sup>-</sup>



Font: Elaboració pròpia.


A partir del gràfic semilogarítmic s'obté l'equació de regressió necessària per a convertir la mesura del electròde en PE (V) a concentració de Br<sup>-</sup> (M):

$$[\text{PE (V)}] = 0,0255 \cdot \ln [\text{molaritat (M)}] + 0,3335 \text{ a } R^2 = 0,9996$$

### Bomba peristàtica

Per a realitzar la injecció del fluid cap a la columna s'utilitza una bomba peristàtica, que té una coberta circular per on es fan passar uns tubs flexibles de plàstic que són els que transporten el fluid. Quan s'acciona la bomba, un rotor amb uns rodets giren i comprimeixen el tub flexible forçant el fluid a ser bombejat per a moure's a través dels tubs. La bomba utilitzada ha sigut una bomba peristàtica model MINIPULS 3 de l'empresa Gilson (veure la Taula 3.10).

**Taula 3.10. Dades tècniques de la bomba peristàtica MINIPULS 3 de Gilson**

<b>Empresa</b>	Gilson
<b>Model</b>	MINIPULS 3
<b>Codi (Gilson)</b>	F155001
<b>Nº de rodets</b>	10
<b>Velocitat</b>	0,01 a 48 RPM <sup>1</sup>
<b>Voltatge</b>	110/220V
<b>Bomba peristàtica Gilson Minipuls 3</b>	

Font informació: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.gilson.com](http://www.gilson.com).

La bomba té un regulador de velocitat que comprèn des de 0,01 a 48 RPM. Donat que es vol treballar amb caudal (ml/min), es genera una corba de calibració per a passar de velocitats RPM a ml/min. Per a això, es mesura la quantitat d'aigua Milli-Q que pot transportar la bomba peristàtica en un minut per a un seguit de velocitats RPM escollides (veure la Taula 3.11).

**Taula 3.11. Resultats de les mesures de la bomba peristàtica**

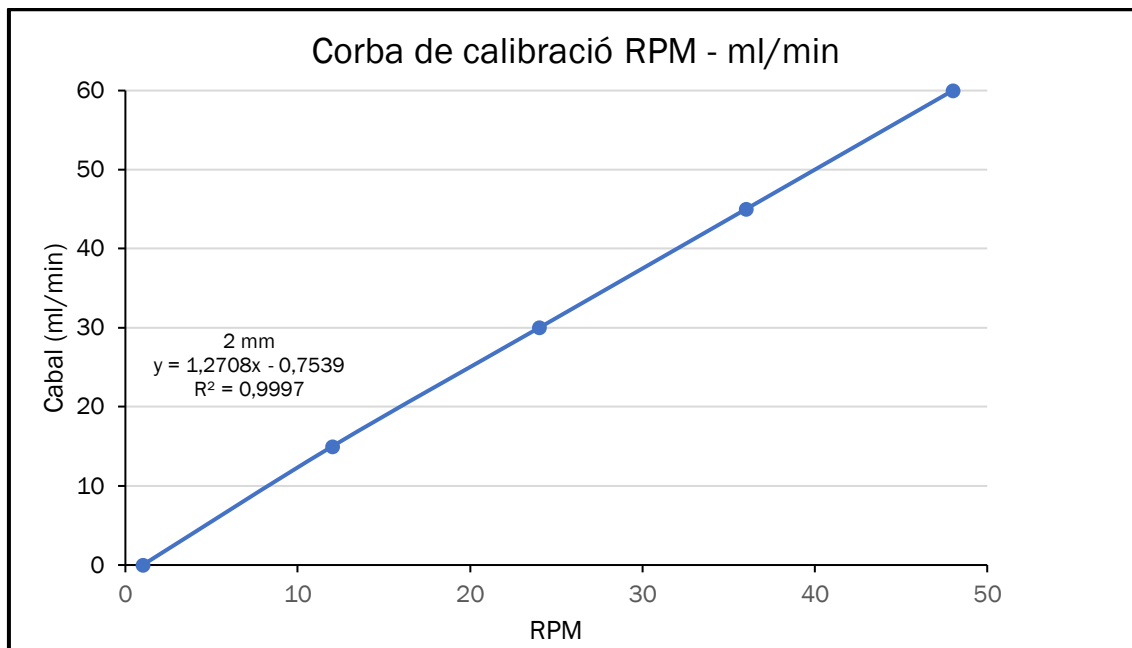
RPM	ml/min
1	1,1
12	15
24	30
36	45
48	60

Font: Elaboració pròpia.

A partir d'aquests resultats, es genera una corba de calibració on es grafiquen els valors de les velocitats en RPM al eix horitzontal, amb el valors dels cabals en ml/min al eix vertical (veure la Figura 3.5).

<sup>1</sup> Revolucions Per Minut: Número de rotacions completes d'un cos que gira al seu voltant per cada minut

Figura 3.5. Corba de calibració RPM – ml/min



Font: Elaboració pròpia.

A partir del gràfic s'obté l'equació de regressió necessària per a convertir la velocitat RPM de la bomba peristàtica a cabal en ml/min:

$$[\text{cabal (ml/min)}] = 1,2708 \cdot [\text{velocitat (RPM)}] - 0,7539 \text{ a } R^2 = 0,9997$$

Per a definir les diferents velocitats a les quals es vol realitzar els assaigs en cadascuna de les columnes s'ha calculat tant el número de Reynolds com el número de Péclet.

El número de Reynolds es calcula per garantir que les velocitats que es decideixin utilitzar als experiments resultin un flux laminar, i no pas un flux turbulent. Per tal, el número de Reynolds es estimat utilitzant la següent equació (Zhang et al., 1995):

$$Re = \frac{\rho v l^*}{\mu}$$

On:

$\rho$  = densitat del fluid (g/cm<sup>3</sup>)

$v$  = velocitat del flux (cm/s)

$l^*$  = longitud característica, definida per (Whitaker, 1972) (cm)

$\mu$  = viscositat dinàmica del fluid (g/cm · s)

El número de Péclet es calcula per conèixer si el flux es troba dominat per l'advecció o per la difusió. Per tant, el número de Péclet relaciona la taxa d'advecció del flux amb la seva taxa de difusió. Per tal, el número de Péclet es estimat amb la següent equació (Han, Bhakta & Carbonell, 1985):

$$P_e = \frac{vl^*}{D} = \frac{vd\phi}{D(1-\phi)}$$

On:

$D$  = coeficient de difusió molecular ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$d$  = diàmetre del material porós (cm)

$\phi$  = porositat

Per a les diferents RPM utilitzades per al càlcul del caudal, s'estimen els números de Péclet i Reynolds (veure la Taula 3.12 Números de Reynolds i Péclet segons RPM Taula 3.12).

**Taula 3.12 Números de Reynolds i Péclet segons RPM**

RPM	2 mm		4 mm	
	$R_e$	$P_e$	$R_e$	$P_e$
1	0,039	16,79	0,039	16,85
12	0,532	228,95	0,533	229,73
24	1,063	457,90	1,067	459,45
36	1,595	686,86	1,600	689,18
48	2,127	915,81	2,134	918,90

Font: Elaboració pròpia.

Com es pot observar, el número de Reynolds queda per sota de 2,2 el valor per sota del qual un sistema de flux en un medi porós es considera laminar. Els números de Péclet que s'obtenen (15-900) marquen que el flux està dominat per l'advecció.

Es decideix realitzar els assaigs, a priori, a tres (3) velocitats diferents. S'escullen velocitats amb números de Reynolds per sota de 2 per a evitar trobar-nos dins d'un flux turbulent. Per tant, les velocitats finals escollides son les que es presenten a la Taula 3.13, amb el seu cabal i RPM corresponent.

Taula 3.13 Velocitats escollides per als assaigs

RPM	Q (ml/min)	Vel (cm/min)
1	1,1	0,17
6	6,5	1,06
36	45	6,75

Font: Elaboració pròpia.

### Procediment dels assaigs de traçador conservatiu

Per a realitzar els assaigs de traçador conservatiu a cadascuna de les columnes s'ha seguit el següent procediment:

Es preparen 500 ml de una dissolució de  $10^{-2}$  M de NaBr i es mesura el seu PE (PE màxim al que poden arribar els valors del assaig;  $PE_{MAX}$ ).

$$500 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ mol NaBr}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{102,90 \text{ g NaBr}}{1 \text{ mol NaBr}} = 0,5145 \text{ g NaBr}$$

Es col·loca l'elèctrode Orion a una cel·la de flux, que permet realitzar les mesures del ió Br<sup>-</sup> del flux de sortida de la columna amb una quantitat mínima de mostra. Es connecta l'elèctrode a un ordinador i s'inicia el software *Picolog*, al que se li defineix cada quin interval de temps es vol registrar una mesura, en aquest cas cada deu (10) segons.

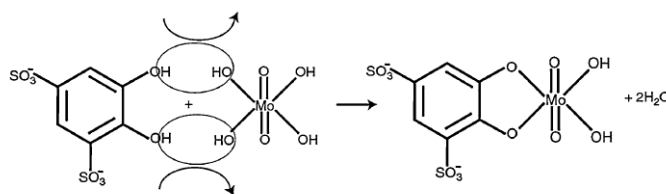
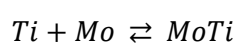
El enregistrament de les mesures del PE comença en el mateix moment en que es comença a injectar la dissolució de  $10^{-2}$  M de NaBr a la columna (omplerta amb aigua Milli-Q) mitjançant la bomba peristàltica. El software realitza una lectura de la concentració de Br<sup>-</sup> cada deu (10) segons. Donat que la dispersivitat no depèn de la velocitat, es realitza la injecció de dissolució de NaBr a una velocitat de 6 RPM (6,5 ml/min). Quan s'observa al registre del software *Picolog* que els valors de PE son constants (i la diferència amb el  $PE_{MAX}$  es mínima o nul·la) s'injecta de nou aigua Milli-Q i es segueix enregistrant l'assaig fins que el PE pren valors propers a 0 (es a dir, valors propis de l'aigua Milli-Q). Quan s'arriba a aquest punt, s'atura l'enregistrament i l'assaig finalitza.

Les dades enregistrades per al assaig de traçador conservatiu de cada columna es guarden a una fulla Excel per a poder treballar-hi posteriorment i realitzar la seva interpretació (veure Apartat 3.3.1 de Metodologia i Apartat 4.2 de Resultats).

### 3.2.2 Assaigs de traçadors reactius

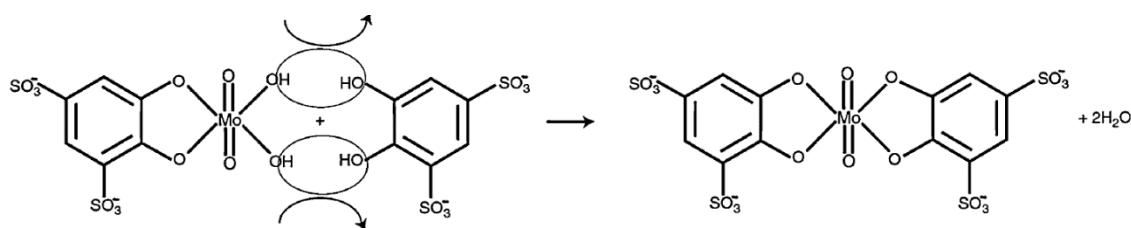
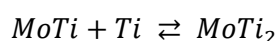
Per a estudiar la mescla reactiva mitjançant *absorption imaging* es necessita una reacció amb dos productes, inicialment incolor, que al barrejar-se reaccionen entre ells i formin un producte amb color, estable i soluble (Oates i Harvey, 2006).

Aquests autors proposen en el seu article la reacció colorimètrica del Tiron (1,2-dihidroxibenzè-3,5-àcid disulfònic) amb el molibdat per a la quantificació òptica de la reacció química durant la barreja de fluids en experiments de laboratori. La mescla d'aquests dos productes dona lloc a dues espècies amb un ratio de Tiron-Molibdat de 1:1 i 1:2. La primera reacció de complexació pot ser escrita com:



Font: Oates i Harvey (2006).

On  $Ti$  es la concentració molar del Tiron,  $Mo$  es la concentració molar de molibdat, i  $MoTi$  es la concentració molar del complex amb ratio 1:1. Aquest primer complex pateix una reacció addicional amb el Tiron per produir un segon complex:



Font: Oates i Harvey (2006).

La mescla d'una solució de Tiron i de molibdat en una proporció 2:1 tamponada a un pH 6,1 crea un producte de color del vi, que progressivament passa a taronja i després a groc a mesura que el producte es dilueix. Aquest producte pot ser enregistrat i quantificat digitalment mitjançant l'absorció de la llum per al estudi de processos de mescla fluid-fluid.

Així, per a poder realitzar l'estudi dels processos de mescla, que es realitza mitjançant l'anàlisi d'imatge, es necessari quantificar prèviament la intensitat de la llum d'un seguit de dissolucions patró de concentració de  $MoTi_2^{4-}$  coneguda.

Els compostos químics que s'han utilitzat per a realitzar els assaigs han sigut molibdat sòdic de la marca Honeywell Fluka™ (veure la Taula 3.14), Tiron™ d'ACROS Organics™ (veure la Taula 3.15), i àcid succínic de Alfa Aesar (veure la Taula 3.16).

**Taula 3.14. Dades tècniques del molibdat sòdic de la marca Honeywell Fluka™**

<b>Compost químic</b>	Sodium Molybdate
<b>Núm. Reg. CAS</b>	10102-40-6
<b>Fórmula molecular</b>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
<b>Massa molar</b>	241,94 g/mol

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.lab.honeywell.com](http://www.lab.honeywell.com).

**Taula 3.15. Dades tècniques del Tiron™ d'ACROS Organics™**

<b>Compost químic</b>	Tiron™
<b>Núm. Reg. CAS</b>	149-45-1
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	314,2 g/mol

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).

**Taula 3.16. Dades tècniques del àcid succínic de Alfa Aesar**

<b>Compost químic</b>	Succinic acid, 99+%
<b>Núm. Reg. CAS</b>	110-15-6
<b>Fórmula molecular</b>	HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
<b>Massa molar</b>	118,09 g/mol

Font: Elaboració pròpia a partir de la informació de [www.alfaesar.com](http://www.alfaesar.com)

Per a cadascuna de les columnes es segueix la preparació que s'explica a continuació:

Es prepara una 1 litre de dissolució mare amb 0,05 M de Tiron i 0,025 M de molibdat (afegit com a molibdat sòdic) tamponat a un pH de 6,1 amb 0,13 M d'àcid succínic d'acord amb el procediment de Oates and Harvey (2006).

$$\frac{0,025 \text{ mol Mo}}{l} \cdot \frac{241,95 \text{ g}}{\text{mol Mo}} \cdot 1 \text{ L} = 6,048 \text{ g de molibdat sòdic}$$

$$\frac{0,05 \text{ mol Ti}}{l} \cdot \frac{314,19 \text{ g}}{\text{mol Ti}} \cdot 1 \text{ L} = 15,71 \text{ g de Tiron}$$

$$\frac{0,13 \text{ mol ac. succ.}}{l} \cdot \frac{118,09 \text{ g}}{\text{mol ac. succ.}} \cdot 1 \text{ L} = 15,351 \text{ g de àcid succínic}$$



La mescla es realitza en un matràs aforat d'un litre, on s'hi afegixen els compostos químics i l'aigua Milli-Q i s'assegura la completa dissolució dels compostos.

A partir de la dissolució mare de 0,025 M de  $\text{MoTi}_2^{4+}$ , es preparen una sèrie de dissolucions de concentracions 0,01 M; 0,0075 M; 0,005 M; 0,00375 M; 0,0025 M; 0,00125 M a partir d'una regla de proporcionalitat, de manera que:

$$V_i = \frac{0,01 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,2 \text{ L}$$

$$V_i = \frac{0,0075 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,15 \text{ L}$$

$$V_i = \frac{0,005 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,1 \text{ L}$$

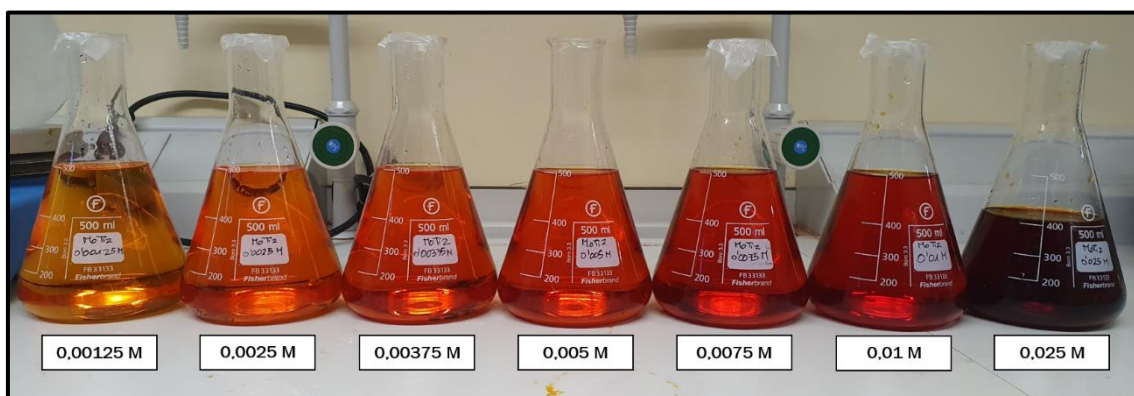
$$V_i = \frac{0,00375 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,075 \text{ L}$$

$$V_i = \frac{0,0025 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,05 \text{ L}$$

$$V_i = \frac{0,00125 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,025 \text{ M}} = 0,025 \text{ L}$$

Aquests volums de la dissolució mare s'introdueixen en diferents matrassos aforats de 0,5 l i s'enrasen amb aigua Milli-Q per a obtenir les diferents dissolucions patró de  $\text{MoTi}_2^{4+}$  (veure la Figura 3.6).

Figura 3.6 Dissolucions patró de  $\text{MoTi}_2^{4+}$



Font: Elaboració pròpia.

Per a realitzar els assaigs de traçadors reactius es preparen dues dissolucions:

0,5 l d'una solució amb 0,01 M de molibdat i 0,13 M d'àcid succínic:

$$\frac{0,01 \text{ mol Mo}}{L} \cdot \frac{241,95 \text{ g}}{\text{mol Mo}} \cdot 0,5 L = 1,209 \text{ grams de molibdat}$$

$$\frac{0,13 \text{ mol Mo}}{L} \cdot \frac{118,09 \text{ g}}{\text{mol ac. succ.}} \cdot 0,5 L = 7,675 \text{ grams de àcid succínic}$$

0,5 l d'una solució amb 0,02 M de Tiron i 0,13 M d'àcid succínic:

$$\frac{0,02 \text{ mol Ti}}{L} \cdot \frac{314,19 \text{ g}}{\text{mol Ti}} \cdot 0,5 L = 3,142 \text{ grams de Tiron}$$

$$\frac{0,13 \text{ mol Mo}}{L} \cdot \frac{118,09 \text{ g}}{\text{mol ac. succ.}} \cdot 0,5 L = 7,675 \text{ grams de àcid succínic}$$

Per a capturar les imatges de les dissolucions patró, així com les imatges dels diferents assaigs, s'utilitza una càmera Nikon D7100 a la qual se li acobla un dispositiu Case Air de la casa Tether Tools. Aquest dispositiu connecta i transfereix, via *wireless*, les imatges capturades amb la càmera al dispositiu que tingui instal·lat el programa *Air Remote Mobile Tethering Software*. Amb aquest *software* es poden controlar els ajustos de la càmera com: l'enfoc, l'exposició, el lapse de temps que es vol estar fent fotografies i l'interval entre fotografies.

La càmera juntament amb el dispositiu *Case Air* es fixen a l'estructura metàl·lica de la cambra fosca i s'assegura que la columna quedi centrada en l'objectiu de la càmera. Es comprova per a cada cas que els ajustos de la càmera son els òptims per a la captura de les imatges dels patrons i dels assaigs. La distància entre la càmera i la columna es de 0,5 m.

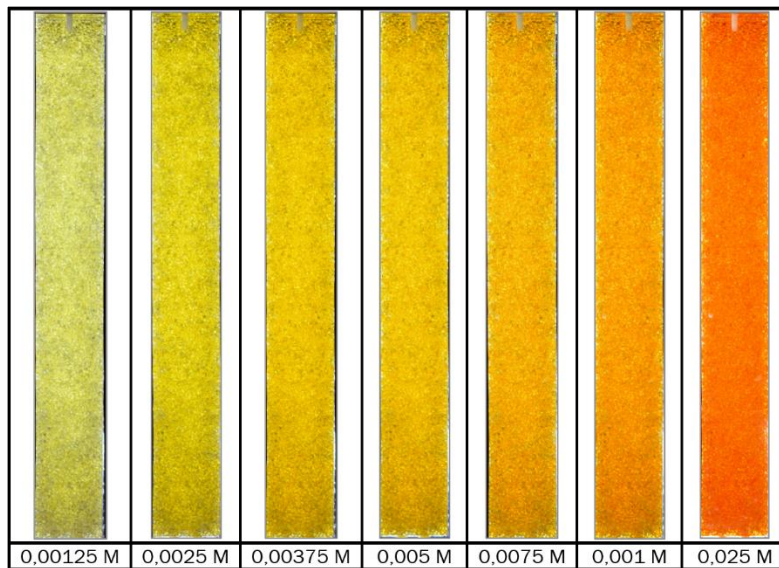
### Procediment dels assaigs de traçadors reactius

Per a realitzar cadascun dels assaigs de traçadors reactius necessaris a cada columna s'ha seguit el següent procediment:

Es comença a injectar la dissolució patró de menys concentració (0,00125 M de  $\text{MoTi}_2^{4+}$ ) a la columna a una velocitat de 48 RPM. Per a cada patró, es fa passar un volum de almenys dos vegades la porositat de la columna per a assegurar que no hi queda aigua Milli-Q al interior i que tot es dissolució patró. Un cop passat aquest volum, es realitza un conjunt de deu (10) fotografies amb un interval d'un (1) segon entre cadascuna d'elles. Un cop realitzades les fotografies s'injecta aigua Milli-Q per a netejar la columna de la dissolució patró anterior i quan està neta es realitza aquest mateix procés amb el següent patró,

repetint-ho amb tots ells (veure la Figura 3.7). També es realitza aquest procediment per al moment en que la columna es troba plena únicament d'aigua Milli-Q. Així doncs, per cada assaig es realitzen un total de vuitanta (80) fotografies.

**Figura 3.7 Dissolucions patró a la columna de 2mm**



Font: Elaboració pròpia.

Un cop s'han realitzat les captures d'imatge dels patrons, es realitza l'assaig de traçadors reactius. Per tal, es satura la columna amb la dissolució de molibdat 0,01 M preparada, assegurant que a la columna no queda aigua Milli-Q. A continuació es bombeja la dissolució de Tiron 0,02 M dintre de la columna. Aquest assaig es realitza per a cadascuna de les quatre (4) columnes a dues (2) velocitats diferents, donant un total de vuit (8) assaigs de traçadors reactius diferents.

La velocitat més lenta (1 RPM) es descarta degut a que la operativa del dispositiu *Case Air* no permet enregistrar en la seva totalitat l'assaig lent i per lo tant les fotografies obtingudes no eren viables amb la metodologia de tractament de les imatges posterior.

Per a las assaigs ràpids (36 RPM) s'automatitza la presa de fotografies amb un lapse de temps d'un (1) segon entre cada fotografia, mentre que per als assaigs migs (6 RPM) el lapse de temps es de vint (20) segons. El número total de fotografies realitzades per a cada assaig es presenten a la Taula 3.17.

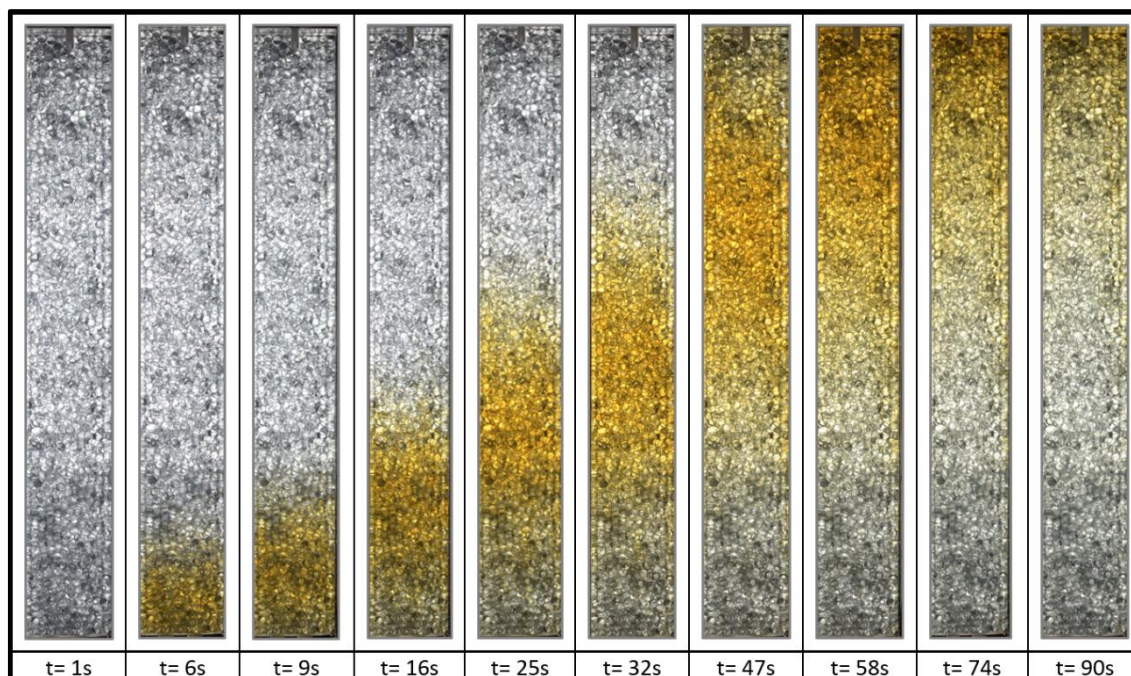
Taula 3.17 Fotografies dels assaigs de traçadors reactius

Columna		Ràpid (36 RPM)	Mig (RPM)
Homogènia	Columna 2 mm	120	105
	Columna 4 mm	155	115
Heterogènia	Columna F2C	160	140
	Columna C2F	125	150

Font: Elaboració pròpia.

A la Figura 3.8 es presenta un resum de fotografies del assaig de la columna de 4 mm a velocitat ràpida com a mostra dels assaigs de traçadors reactius.

Figura 3.8 Assaig de traçadors reactius (C. 4 mm / Vel. Ràpida)



Font: Elaboració pròpia.

## 3.3 Processament i anàlisi de dades

### 3.3.1 Model d'advecció/dispersió

L'equació de transport és la base sobre la qual s'han basat nombrosos anàlisis matemàtics del transport de soluts en mitjans porosos. En certes condicions, totes les solucions del model clàssic produeixen distribucions simètriques de concentració en el temps i l'espai. Els experiments en medis fracturats, però, produeixen distribucions de concentració espacial i temporal asimètrica. És intuïtivament evident que una gran part de la porositat està sent més o menys ignorada, el que resulta en una discrepància entre la concentració del flux i la concentració del líquid en els porus en les proximitats del límit de sortida (Parker, 1984).

Parker presenta una equació per al condicionant d'una concentració continua a través del límit d'entrada i una mescla completa de la solució d'entrada:

$$B(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - v \cdot t}{2(D \cdot t)^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{v \cdot x}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{x + v \cdot t}{2(D \cdot t)^{1/2}} \right]$$

On:

$B$  = concentració del solut

$x$  = llargada del medi (cm)

$t$  = temps (s)

$v$  = velocitat (cm/min); cabal / (àrea \* porositat)

$D$  = Dispersió (cm<sup>2</sup>/min); (dispersivitat (cm) \* velocitat (cm/min))

Com es pot veure a la equació anterior, la dispersivitat i la porositat són dos paràmetres indirectes necessaris per al càlcul de la concentració del solut en el temps en un espai determinat.

Per tal de determinar la dispersivitat (donat que la porositat ja es coneix quan es realitza l'empaquetament de les columnes) de cadascun dels medis reproduïts a les columnes, s'ha elaborat un *script* al software MATLAB amb l'equació de Parker (1984). En aquest *script* es defineix en primer lloc els paràmetres necessaris per a resoldre l'equació de Parker de manera analítica, i en segon lloc s'introdueixen els valors de voltatge (V) obtinguts en els assaigs de traçador conservatiu realitzats a les diferents columnes, així com el període dels assaigs i l'interval entre mesures (10 s).

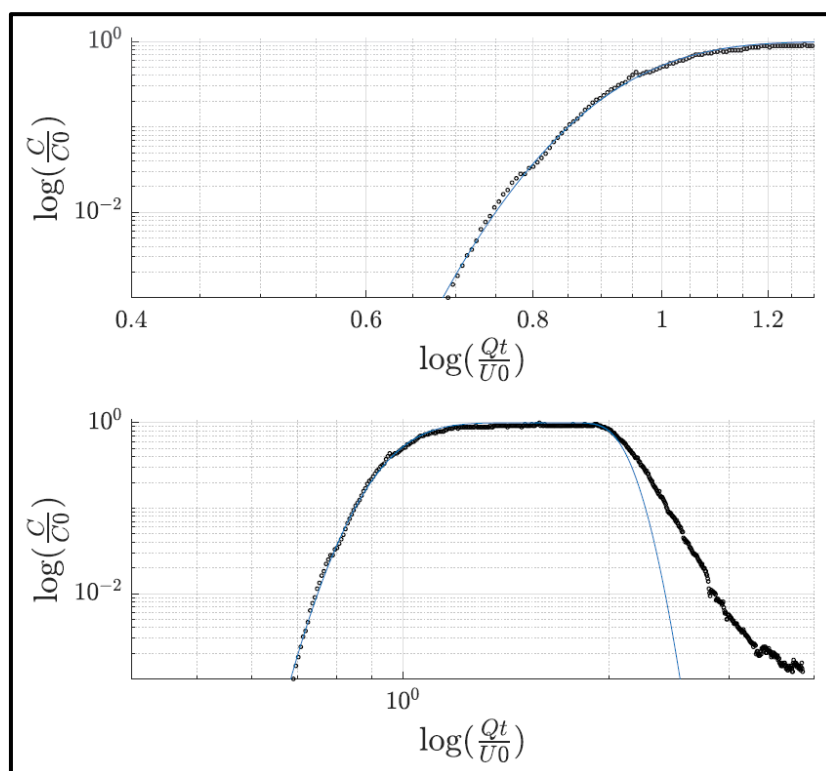
A continuació, es calcula la equació de Parker amb els paràmetres introduïts prèviament. Aquesta equació es calcula per al període i interval de temps en que s'ha dut a terme els

assaigs de traçador conservatiu. Amb aquests valors es construeix un gràfic de la solució analítica per al assaig.

Els valors de voltatge dels assaigs es passen a valor absolut, a mil·livolts (mV), es converteixen a concentració mitjançant la corba de calibració del Br obtinguda en el apartat 3.2.1., i es construeix un gràfic que es superposa al anterior.

Per a trobar els valors dispersivitat del nostre medi es modifica aquesta variable i es comprova que els dos gràfics (analític i experimental) s'ajusten el màxim possible. A mode d'exemple es presenta l'ajust per al assaig de la columna homogènia de 2 mm (Figura 3.9). Els valors experimentals es representen per punts, mentre que la solució analítica es representa amb una línia continua blava. Els gràfics per a cadascuna de les columnes es presenta al Apartat 4.2 *Interpretació dels assaigs de traçador conservatiu* i al Annex 2 *Assaigs de traçador conservatiu*.

**Figura 3.9 Ajust de l'equació de Parker i dades experimentals (C. 2 mm)**



Font: Elaboració pròpia.

### 3.3.2 Calibració píxel a píxel amb anàlisis d'imatges

La interpretació de les concentracions dels traçadors colorimètrics està basada en la relació entre la intensitat de la llum captada a les fotografies de cadascun dels patrons de  $\text{MoTi}_2^{4-}$  realitzats. En medis porosos, la aplicabilitat d'aquesta relació pot no ser tan senzilla degut a que la intensitat de la llum es veu afectada per altres factors, com son la rugositat del medi, la fluctuació de la llum i les variacions de la lluminositat degut a una il·luminació no uniforme, entre altres (Castro-Alcalá et al., 2012).

Per a realitzar la conversió de intensitats de la llum a concentració de  $\text{MoTi}_2^{4-}$  es segueix el procediment que descrit per Castro-Alcalá et al. al seu article. En aquest, s'analitza la relació entre la intensitat de la llum i les concentracions del producte, píxel a píxel. Aquesta relació la obtenen utilitzant un model lineal per parts:

$$C(I; \mathbf{x}) = C(I_i; \mathbf{x}) + \frac{C(I_{i+1}; \mathbf{x}) - C(I_i; \mathbf{x})}{I_{i+1}^*(\mathbf{x}) - I_i^*(\mathbf{x})} x (I^*(\mathbf{x}) - I_i^*(\mathbf{x})), \quad I^*(\mathbf{x}) \in [I_i^*(\mathbf{x}), I_{i+1}^*(\mathbf{x})]$$

On:

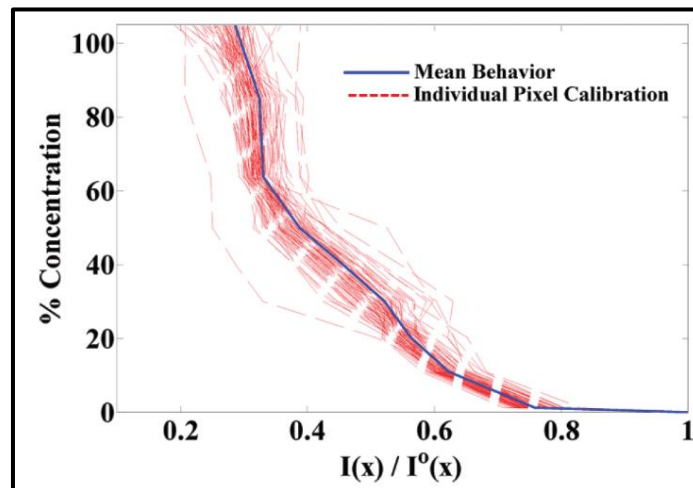
$C(I; \mathbf{x})$  = Concentració del producte localitzat a  $\mathbf{x}$  per a una intensitat de llum  $I$

$I^*$  = Intensitat de la llum normalitzada, definida com  $I_i^* = I_i / I_i^0$ , on  $I^0$  es la intensitat de la llum d'un blanc obtinguda sota condicions de flux estacionari.

$I_1(\mathbf{x}), \dots, I_i(\mathbf{x})$  = Intensitats de la llum de referència de les imatges per a una solució donada.

A la Figura 3.10 es mostra les corbes de calibració obtingudes en l'experiment de Castro-Alcalá et al. per a un conjunt de píxels. La gran variació entre les corbes de cada píxel il·lustra la importància de calibrar aquesta relació píxel a píxel per a aquest tipus d'experiments (Castro-Alcalá et al., 2012).

Figura 3.10 Corbes de calibració de la concentració vs. intensitat normalitzada



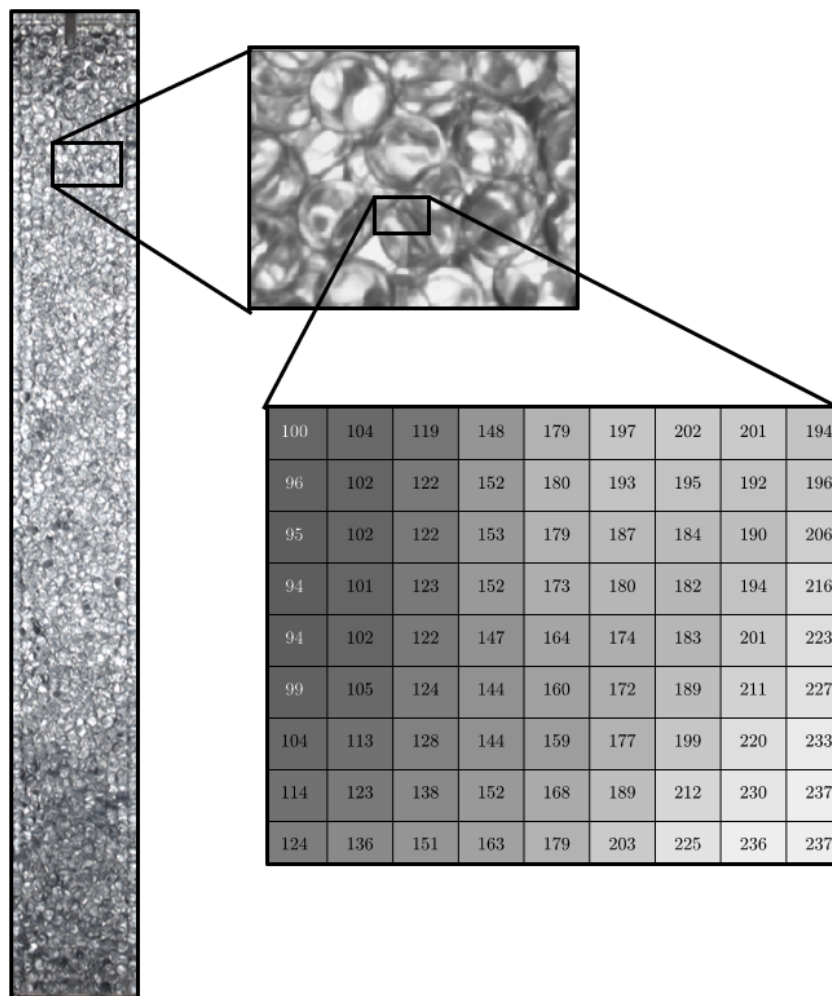
Font: Castro-Alcalá et al. (2012).

Com s'ha dit, per a realitzar la calibració de les imatges s'utilitza la funció per parts descrita per Castro-Alcalá et al., (2012). A continuació s'enumeren els diferents passos seguits per a l'obtenció de les figures de concentració.

Donat que la posició de la càmera era sensible a mostrar certa inclinació, les imatges (tant dels patrons com la dels assaigs) es roten utilitzant el *software* ImageJ assegurant que es troben completament rectes per a poder realitzar la calibració píxel a píxel i es passen a format .tiff. Aquest ajust d'inclinació es igual per a cada grup d'assaig (8 patrons i 1 assaig).

Amb el *software* MATLAB s'unifica cadascuna de les imatges a escala de grisos mitjançant la funció `rgb2gray` del MATLAB. Aquesta funció converteix la imatge RGB en una imatge de intensitat en escala de grisos, eliminant la informació de matís i saturació mentre es conserva la luminància. Així, en comptes de treballar amb 3 matrius per a cada imatge (RGB), és treballa únicament amb una sola. Llavors, s'obté un valor intensitat de la llum entre 0 i 255 per a cada píxel de la imatge (veure la Figura 3.11).

**Figura 3.11** Matriu de valors de la intensitat d'una imatge



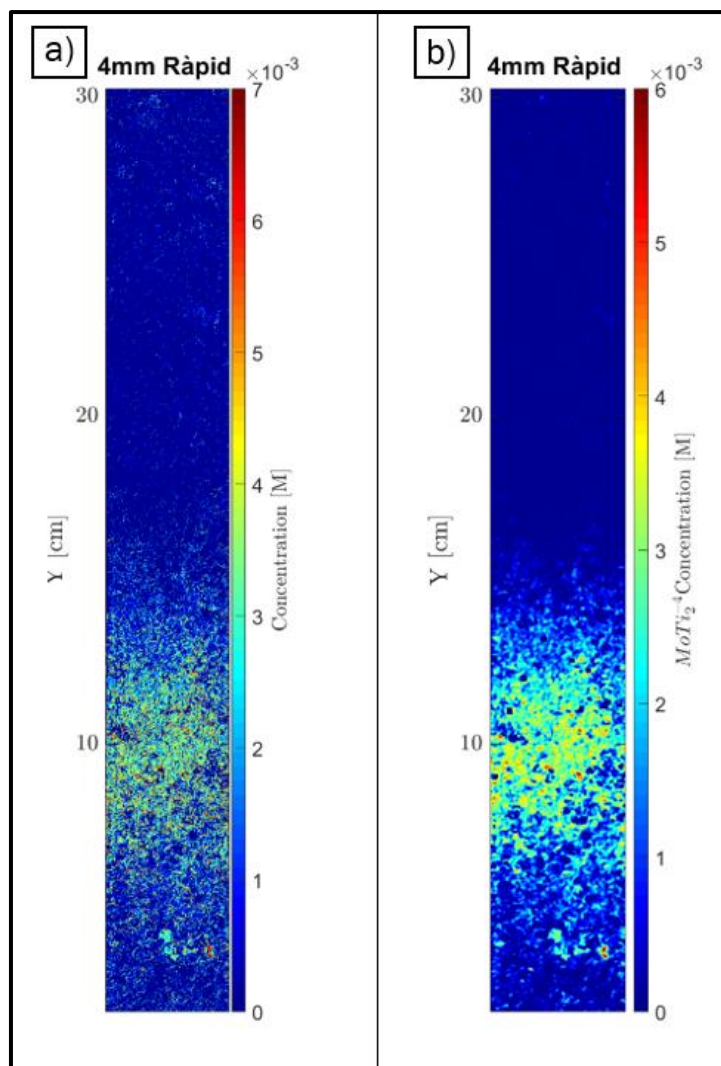
Font: Oriol Bertran.



Per a cadascun dels píxels de cadascuna de les imatges es programa la funció per parts amb la qual es passa de la intensitat de la llum a concentració. Un cop processades les imatges amb la equació de calibració, s'obté per a cada imatge del assaig una mapa de concentracions a fals color tal com el que es mostra a la Figura 3.12a. Per a poder realitzar millor la interpretació a aquests mapes se'ls hi aplica un filtratge gaussià. Aquest efecte, generat per algorismes matemàtics ja implementat a MATLAB mitjançant la funció *imgaussfilt*, filtra una imatge amb un kernel de suavitzat gaussià 2D amb una desviació estàndard especificada, en aquest cas amb un valor de 5. El que fa aquesta funció és barrejar lleugerament els colors dels píxels veïns en un mapa de bits (imatge), que provoca la pèrdua de detall però s'aconsegueix que la imatge es vegi mes suau, tal com es pot veure a la Figura 3.12b.

Al Annex 3 Assaig de traçadors reactius es presenta, per a cada un dels assaigs realitzats, un recull representatiu dels mapes de concentracions a fals color aconseguits.

Figura 3.12 Mapa de concentracions amb i sense el filtratge gaussià t8= 22s)



Font: Elaboració pròpia.

## 4. RESULTATS

En aquesta secció es presenten els resultats obtinguts de la metodologia seguida tal com es descriu en la secció anterior.

Aquesta secció s'ha dividit en 3 apartats, on s'exposa:

- La **optimització experimental** dels assaigs realitzada prèviament al inici d'aquest Treball Final de Màster per tal de poder obtenir les millors resultats possibles de cara al enregistrament de les imatges i el seu posterior processat.
- La **interpretació dels assaigs de traçador conservatiu** realitzats amb bromur per a la determinació de la porositat i la dispersivitat dels medis reproduïts a les columnes.
- La **interpretació dels assaigs de traçadors reactius** realitzats amb molibdat de sodi i Tiron per al estudi del procés de mescla a diferents medis. Aquest apartat es divideix en l'avaluació del procés de mescla a les columnes homogènies (2 mm i 4 mm) i l'avaluació de la interfície en la reacció a les columnes heterogènies (F2C i C2F)

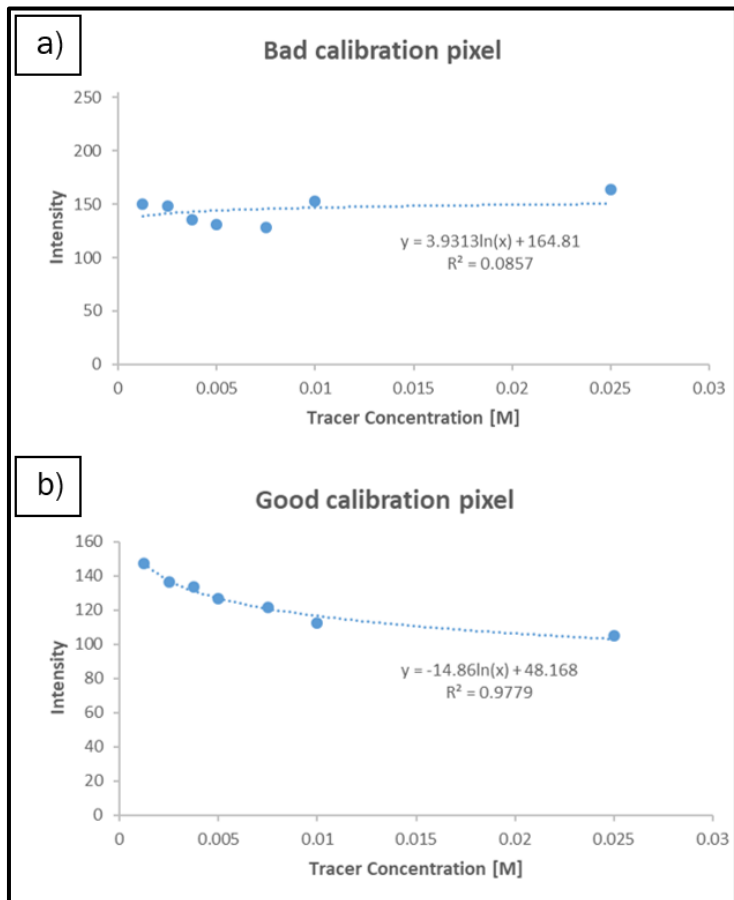
## 4.1 Optimització experimental

Prèviament a la realització dels assaigs d'aquest Treball Final de Màster, s'ha estudiat quina configuració dels elements que conformen l'experiment (columna i il·luminació) dona un millor resultat en quant a la calibració de les intensitat de la llum a concentracions.

Per a això, s'ha estudiat el valor del coeficient de determinació,  $r^2$ , per a la correlació de la intensitat de la llum amb la concentració per al conjunt de píxels de cada configuració estudiada. Aquest coeficient de determinació  $r^2$ , que es dona per a cada píxel, es treu en base a l'equació de la recta aplicada a cada píxel que relaciona les intensitat de la llum respecte les concentracions per a cadascun dels vuit (8) patrons injectats i fotografiats.

Com es pot observar a la Figura 4.1a, per a una mala correlació entre la intensitat de la llum i la concentració del traçador colorimètric, el valor del coeficient de determinació per a un píxel determinat es molt baix ( $<0,1$ ), això vol dir que els valors graficats no s'ajusten amb precisió a la equació de la recta donada. A la Figura 4.1b, es pot veure una bona correlació dels valors donat que el valor de  $r^2$  per aquest píxel en concret es elevat ( $>0,9$ ) i els valors graficats s'ajusten a la equació.

Figura 4.1 Equacions de la recta per a dues calibracions d'un píxel

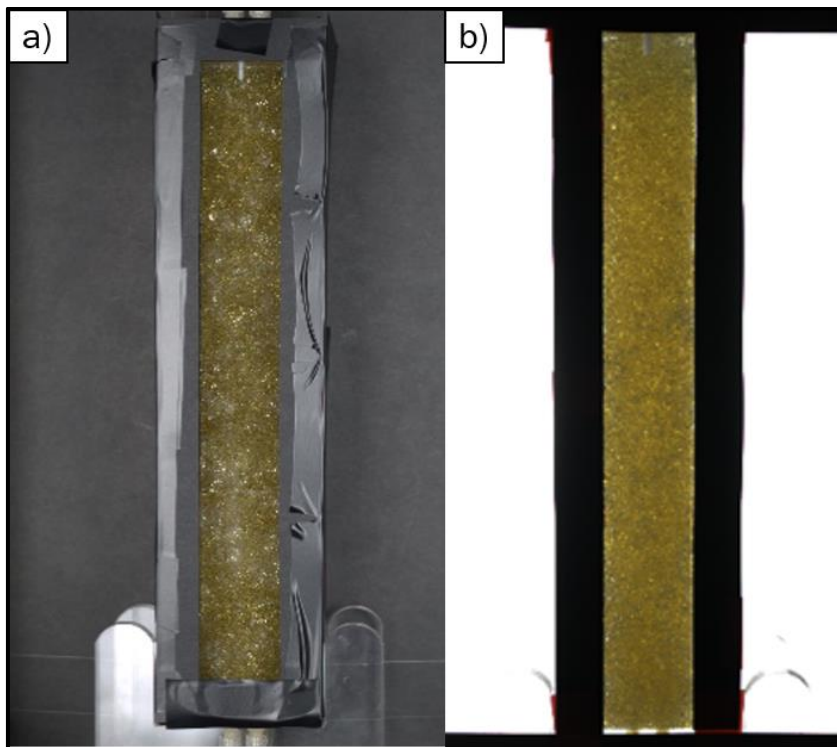


Font: Oriol Bertran.

Les configuracions que s'han estudiat han sigut per una banda, una configuració de llum reflectida, i per un altre, una configuració de llum transmesa (que es divideix en dues configuracions més; llum transmesa sense cobertura del focus i llum transmesa amb cobertura del focus).

Primerament s'estudien les dos configuracions en la qual es modifica la posició de la font de llum. En un cas, la font de llum es troba darrera de la càmera fotogràfica (Figura 4.2a), apuntant en la mateixa direcció, reflectint la llum en la columna (llum reflectida). En l'altre, la font de llum es troba darrera de la columna, en la direcció oposada a la càmera fotogràfica (Figura 4.2b), fent passar la llum a través de la columna (llum transmesa).

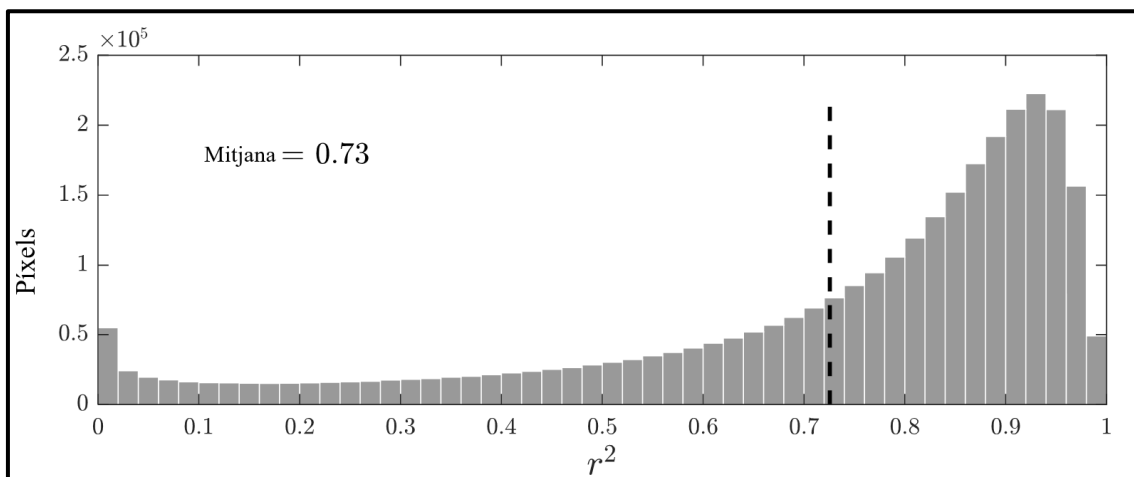
**Figura 4.2 Configuració de llum reflectida (esquerra) i de llum transmesa (dreta)**



Font: Elaboració pròpia.

A la Figura 4.3, per a la configuració de llum reflectida, es veu que una part important dels píxels tenen un valor de coeficient de determinació  $r^2$  entre 0 i 0,7. Tot i que es veu una tendència clara que hi ha més nombre de píxels conforme l'ajust de la correlació es millor ( $r^2$  més pròxim a 1), la mitja es de 0,73, un valor no gaire bo.

Figura 4.3 Histograma de  $r^2$  dels píxels per a llum reflectida

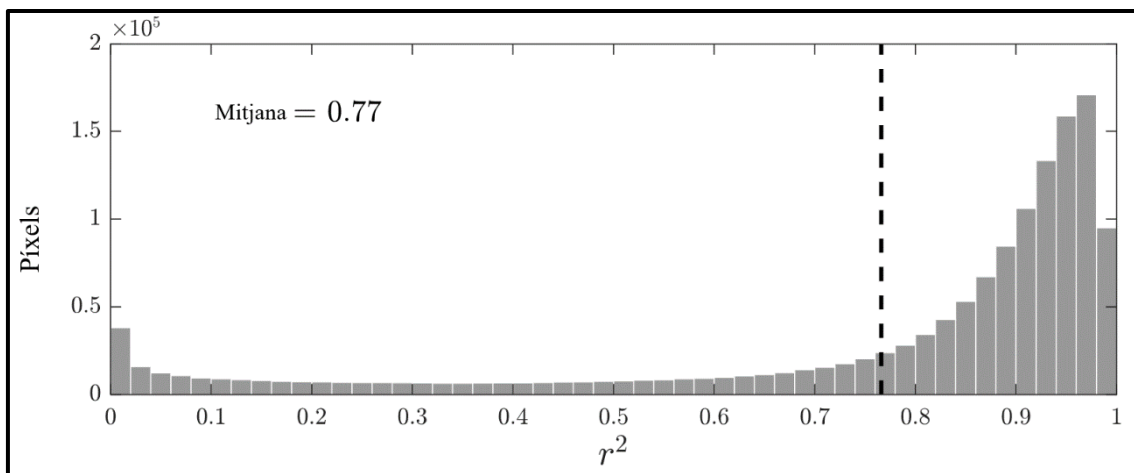


Font: Oriol Bertran.

A la Figura 4.4, per a la configuració de llum transmesa, s'observa que per als valors de coeficient de determinació  $r^2$  de entre 0 i 0,7 hi ha molt menys nombres de píxels comparat amb la llum reflectida, i hi ha un augment acusat de nombre de píxels en valors de  $r^2$  entre 0,8 i 0,9, sent la mitjana de 0,77.

Tenint en compte les mitjanes per a les dues configuracions, es veu una lleugera millora en la configuració de llum transmesa.

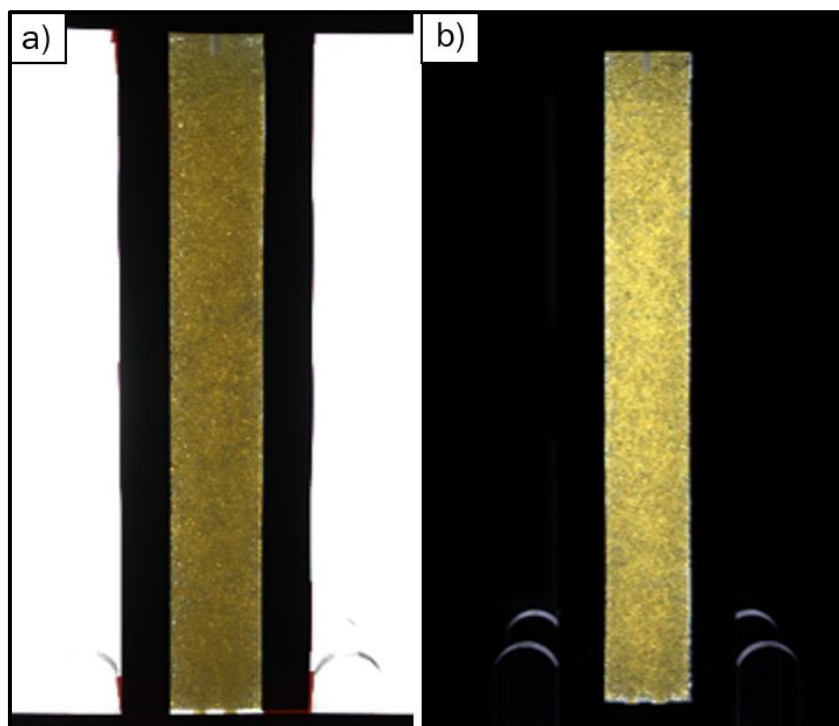
Figura 4.4 Histograma de  $r^2$  dels píxels per a llum transmesa



Font: Oriol Bertran.

Donat que la font de llum que s'utilitza té un àrea molt més gran que la pròpia columna, quan la columna es col·loca davant de la font de llum, aquesta no es tapada per complet. Donat que el excés de llum pot ser un factor que interfereixi amb l'enregistrament de les imatges, es crea una cobertura de cartolina per a la font de llum, de manera que la única llum que arribi a la càmera fotogràfica sigui la que passa a través de la columna. Per tant, s'estudia la configuració de llum transmesa on, per un costat, la font de llum no té cobertura (Figura 4.5a), i per l'altre, on sí que en té (Figura 4.5b).

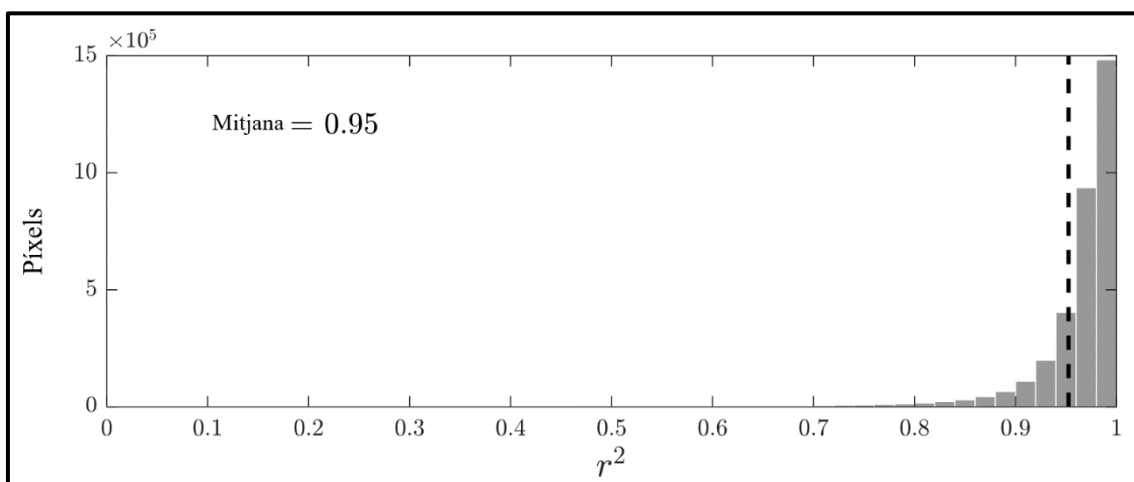
Figura 4.5 Configuració de llum transmesa sense (esquerra) i amb coberta (dreta)



Font: Elaboració pròpia.

A la Figura 4.6, per a una configuració de llum transmesa amb cobertura, es veu que els píxels tenen uns valors de coeficient de determinació  $r^2$  entre 0,8 i 1, sent la mitjana de 0,95. Comparant el valor de la mitja de les dues configuracions de llum transmesa, aquesta és la que presenta una millor correlació entre la intensitat de la llum i les concentracions dels patrons en els píxels per dur a terme els assaigs.

Figura 4.6 Histograma de  $r^2$  dels píxels per a llum transmesa (amb cobertura)



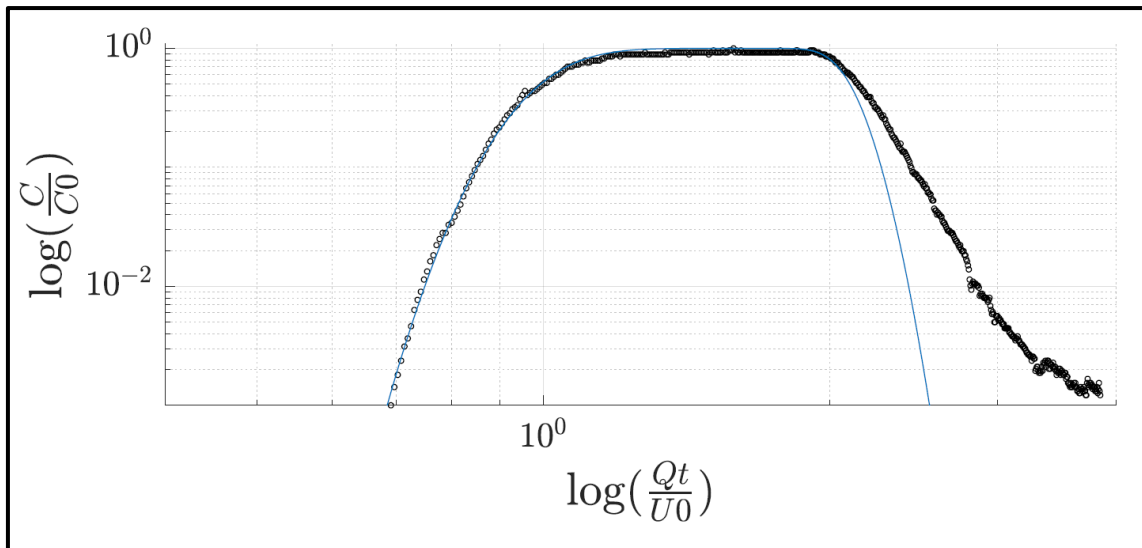
Font: Oriol Bertran.

## 4.2 Interpretació dels assaigs de traçador conservatiu

A partir dels assaigs de traçador conservatiu duts a terme als diferents medis reproduïts a les columnes s'ha obtingut el valor de la dispersivitat per a cadascun d'ells.

Per a la columna homogènia de 2 mm (Figura 4.7) es veu que les dades experimentals coincideixen amb la corba analítica per a una porositat de 0,41 i una dispersivitat de 0,22 cm. La part final de la corba de les dades experimentals no coincideix amb la corba analítica, pot ser degut al fet de que per a fer l'experiment de les quatre sortides que té la columna únicament s'utilitzi una per temes logístics, i per tant quedi producte residual a les cantonades cegues que es va desprendre poc a poc i entra en el flux.

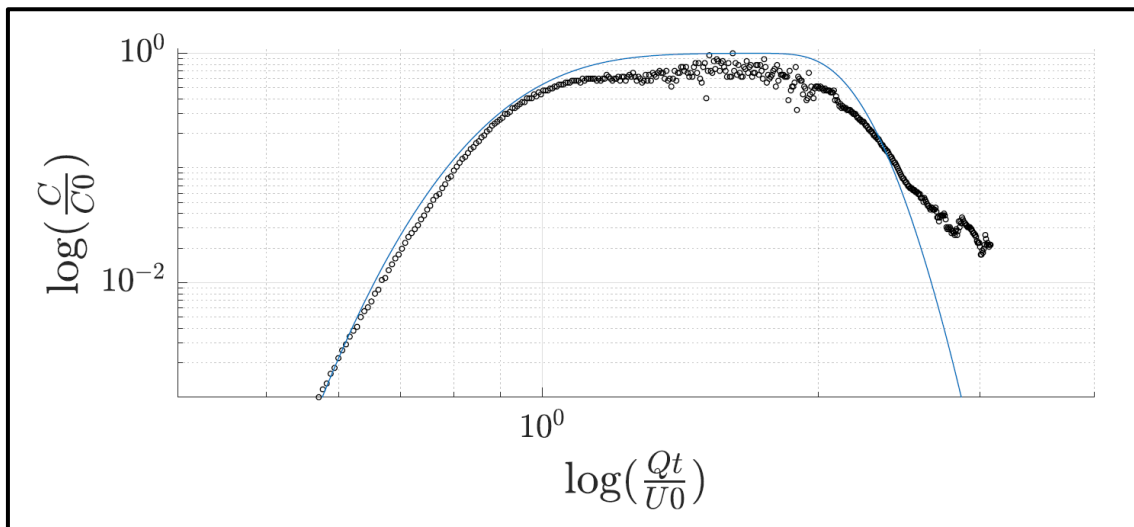
Figura 4.7 Assaig traçador conservatiu homogeni 2 mm



Font: Elaboració pròpia.

Per a la columna homogènia de 4 mm (Figura 4.8) es veu que les dades experimentals coincideixen en gran part amb la corba analítica per a una porositat de 0,41 i una dispersivitat de 0,47 cm. Per als valors màxims de la corba es veu que aquests no coincideixen amb la corba analítica i que hi ha certa distorsió dels valors. Igual que en el cas de 2 mm, la part final de la corba, quan ja s'ha deixat d'injectar NaBr, no hi coincideixen els valors de les dades experimentals amb la corba analítica.

Figura 4.8 Assaig traçador conservatiu homogeni 4 mm

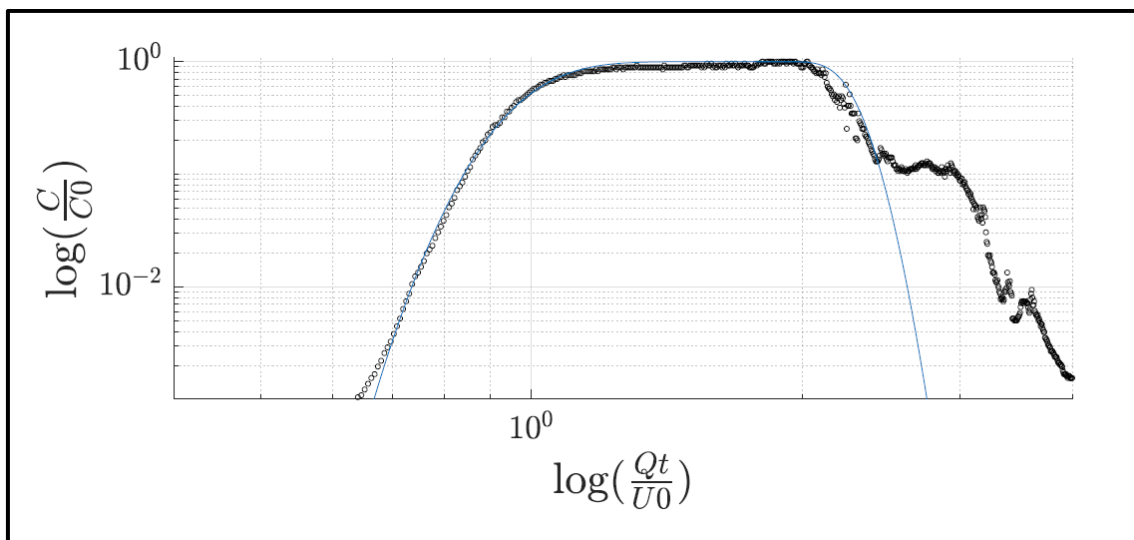


Font: Elaboració pròpia.

S'observa que les dades experimentals de les columnes homogènies s'ajusten prou bé a la corba analítica descrita per l'equació de Parker. S'observa que la part final de les columnes, quan ja no s'està injectant NaBr i la columna s'està "buidant" de dissolució, la corba dels valors experimentals té una pendent més laxa respecte a la corba analítica. Això pot ser degut, com ja s'ha dit, que la sortida del flux no es suficient i hi ha un residu de fluid amb NaBr a la sortida que es va dissolent poc a poc i que interfereix amb els valors reals. La columna de 2 mm té una dispersivitat més petita que la columna de 4 mm.

Per a la columna heterogènia F2C (Figura 4.9), les dades experimentals s'ajusten a la corba analítica per a una porositat de 0,42 i una dispersivitat de 0,25 cm. A la part final del assaig es veu un esglaó, on durant un temps s'hi registra una mateixa concentració, i després torna ha disminuir la concentració.

Figura 4.9 Assaig traçador conservatiu heterogeni F2C

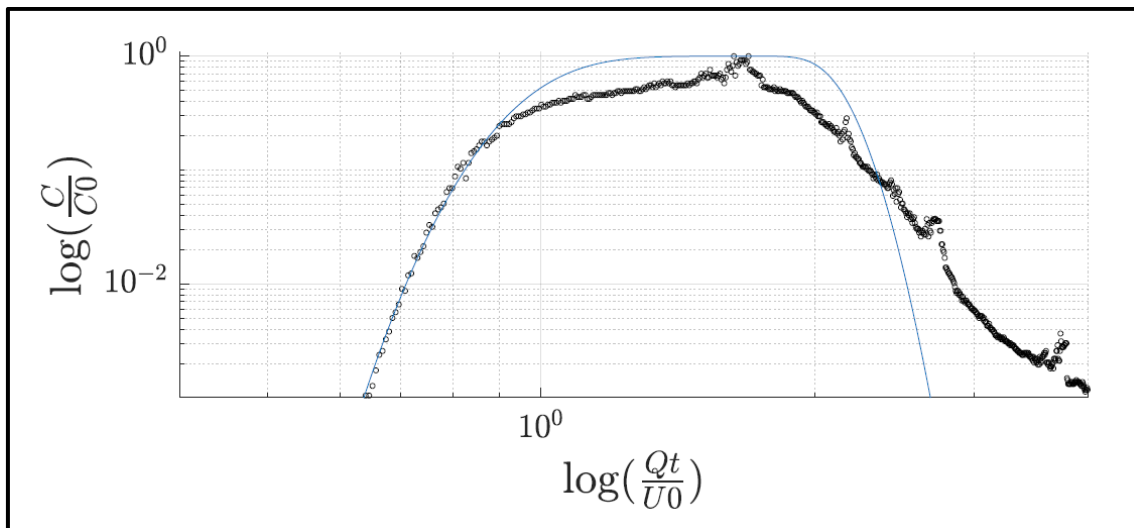


Font: Elaboració pròpia.



Per a la columna heterogènia C2F (Figura 4.10), les dades experimentals coincideixen només al principi amb la corba analítica per a una porositat de 0,42 i una dispersivitat de 0,31 cm. Com a la resta de corbes, la part final no coincideix amb la corba analítica, però en aquest cas sembla que hi ha com un lleuger punt d'inflexió on la corba passa de convexa a còncava.

Figura 4.10 Assaig traçador conservatiu heterogeni C2F



Font: Elaboració pròpia.

S'observa que les dades experimentals de les columnes heterogènies, on hi ha dues capes ben diferenciades amb característiques diferents, no s'ajusten massa bé a la corba analítica, sobretot en la seva part final. En primera instància la equació de Parker està donada per a un medi homogeni, per lo que es d'esperar que hi hagi discrepàncies amb els valors experimentals recollits en les columnes heterogènies.

Aquests comportaments de les dades experimentals per a les corbes heterogènies poden ser degudes a la presència de la interfície. Això concorda amb el que argumenta Berkowitz et al. (2009) que això pot ser degut a una acumulació significativa de traçador a la interfície.

Per a la corba C2F, el traçador recorre el segment de 4 mm i quan es troba amb la interfície, el traçador té "dificultats" per a entrar a través dels *glass beads* de 2 mm. Aquesta acumulació de traçador a la interfície provocaria una alliberació lenta al medi de 2mm, amb el que faria enrederir la migració del traçador a través de la columna. Això podria explicar el pic que es troba al centre de la corba.

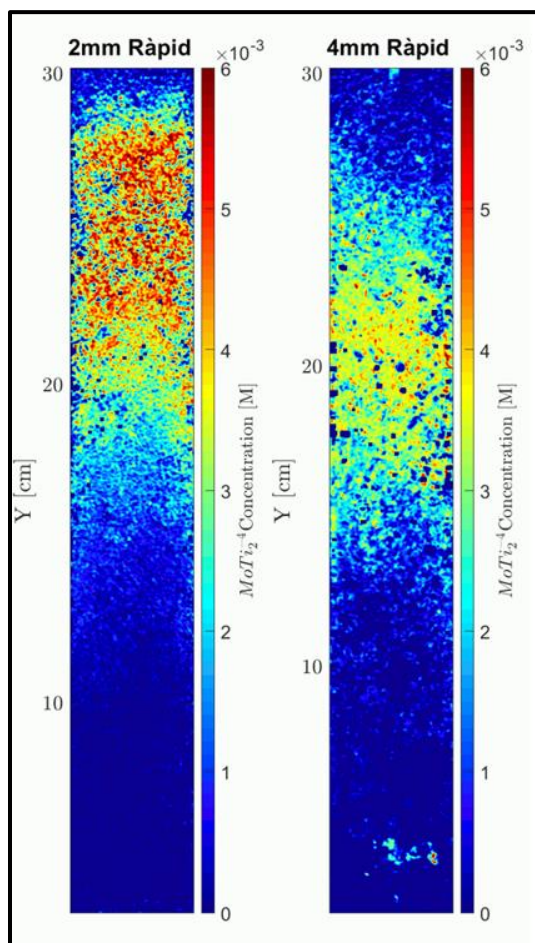
### 4.3 Interpretació dels assaigs de traçadors reactius

A continuació es presenten els resultats dels assaigs de traçadors reactius. Al Apartat 4.3.1 es presenta la comparació per parells dels assaigs de les columnes homogènies. Al Apartat 4.3.2 es presenta la comparació per parells dels assaigs de les columnes heterogènies.

#### 4.3.1 Avaluació dels processos de mescla

Per als assaigs de les columnes **homogènies** i velocitat **ràpida** s'observa que la columna homogènia amb *glass beads* de 2 mm produeix una millor mescla que no pas la columna amb *glass beads* de 4 mm. Mentre que els valors de concentració del  $\text{MoTi}_2^{-4}$  a la columna de 2 mm arriben a valor de fins als 0,006 M (en algun píxel es pot arribar a observar concentracions de fins a 0,01 M), a la columna homogènia de *glass beads* de 4 mm el màxim es troba entre 0,004 i 0,005 M (Figura 4.11Figura 4.11), sent la mitja de entre 0,003 i 0,004 M de  $\text{MoTi}_2^{-4}$ . La dispersió del plomall es molt semblant a les dues columnes, sent la seva longitud al final de la columna d'uns 10 cm. Tot i això, per a la mateixa velocitat, s'observa que el plomall a la columna de 2 mm ha fet més recorregut.

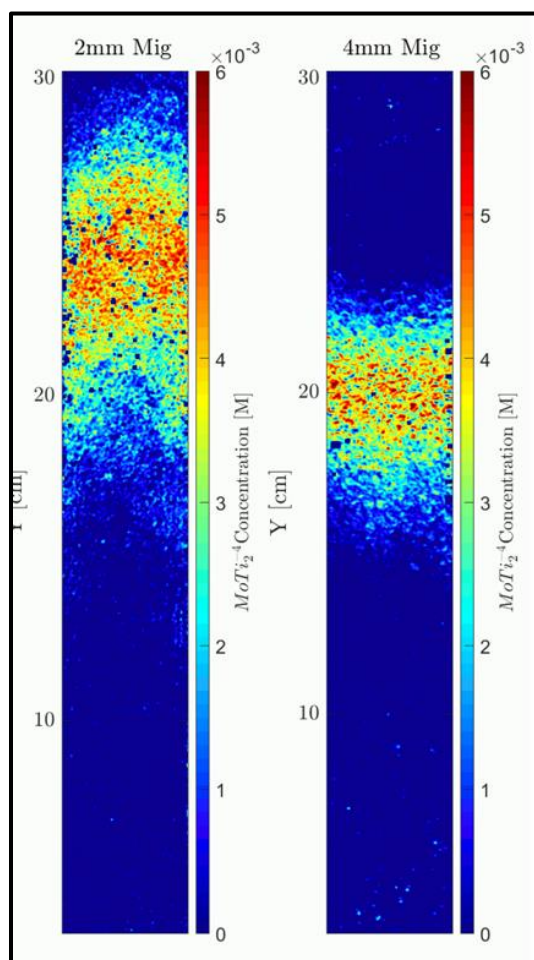
Figura 4.11 Comparació columnes homogènies / Ràpid



Font: Elaboració pròpia.

Per als assaigs de les columnes **homogènies** i velocitat **mitja** s'observa que ambdues columnes produeixen una mescla semblant, entre 0,005 i 0,006 M de  $\text{MoTi}_2^4$ , sent a la columna de 2 mm lleugerament superior. En quant a la dispersió del plomall, es veu que la diferència entre la columna de 2 mm i la de 4 mm a velocitat **mitja** es molt més acusada que a la velocitat **ràpida**. La dispersió del plomall de la columna de 2 mm és molt major que la dispersió de la columna de 4 mm. El plomall a la columna de 2 mm arriba a ser d'uns 10 cm mentre que a la columna de 4 mm es d'uns 5 cm aproximadament. Tal com succeeix a la velocitat **ràpida**, s'observa que el plomall a la columna de 2 mm ha fet més recorregut.

Figura 4.12 Comparació columnes homogènies / Mig



Font: Elaboració pròpia.

De manera general, s'observa que la mida de gra es un factor determinant per al procés de mescla, ja que la columna de 2 mm acaba generant sempre més producte (major concentració de  $\text{MoTi}_2^4$ ). Aquest fet es veu de manera més clara a velocitat **ràpida** que a velocitat **mitja**.

La velocitat també juga un paper important. Tot i que es veu una lleugera diferència en les concentracions màximes dels experiments de les columnes homogènies entre les diferents velocitats, el fet que és més clar es que ajuda a la dispersió del plomall. Un plomall més gran

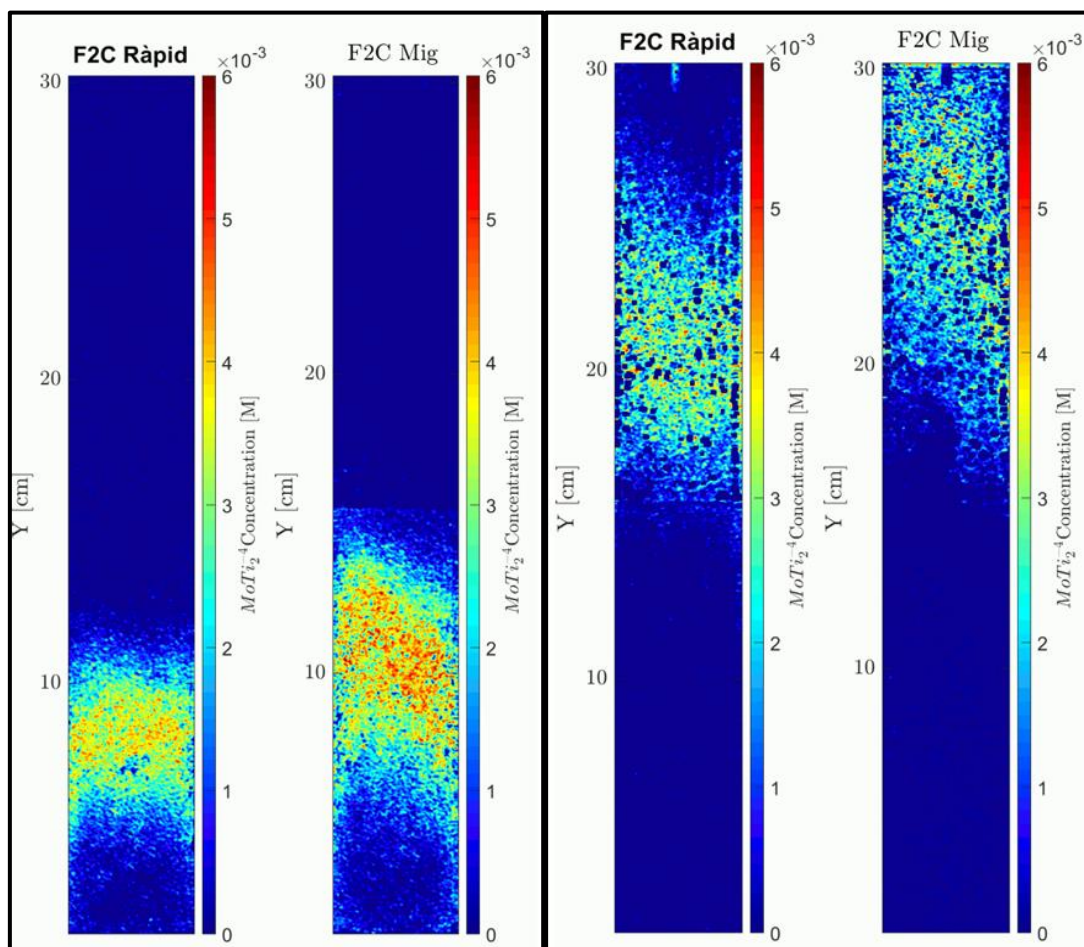
implica una zona de mescla major, per lo que en termes absoluts s'hi preveu una producció de  $\text{MoTi}_2^{-4}$  també major. Així, els assaigs de velocitat **ràpida** demostren que una major velocitat produeix un major plomall de mescla i per tant ajuden més al procés de mescla.

### 4.3.2 Avaluació de la interfície en la reacció

Per a les columnes **heterogènies**, ens fixem en el moment del pas del plomall per la interfície per a observar que es el que ocorre amb el procés de mescla.

Per a la columna **F2C**, tant a la velocitat **ràpida** com a la **mitja**, es veu que l'efecte de la interfície al procés de mescla es gairebé nul. Hi ha un lleuger augment de la dispersió del plomall, però el procés de mescla no es veu afectat. Les concentracions màximes abans i després de la interfície son molt semblants. Abans de la interfície, la columna de velocitat **mitja** té una concentració de  $\text{MoTi}_2^{-4}$  més elevada, d'un màxim entre 0,004 i 0,005 M, que la columna **ràpida** que no passa gairebé del 0,004 M de  $\text{MoTi}_2^{-4}$ . Després de la interfície les concentracions inclús disminueixen, i no superen en cap cas la concentració de 0,004 M, això es degut a que el medi de 4 mm es un medi més dispersiu.

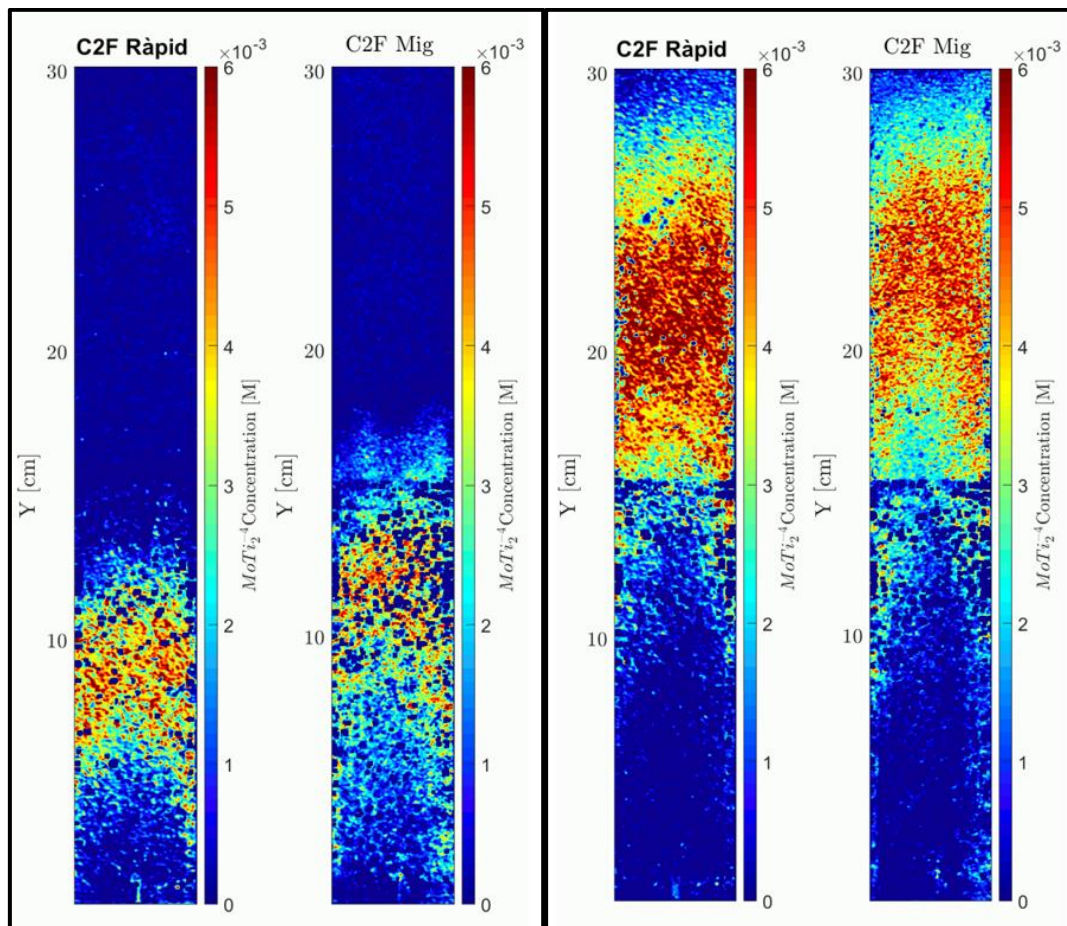
Figura 4.13 Comparació columna heterogènia F2C



Font: Elaboració pròpia

Per a la columna **C2F**, s'observa un efecte molt clar de la interfície al procés de mescla. Abans de la interfície, la columnes tant **ràpida** com **mitja** tenen unes concentracions de  $\text{MoTi}_2^{4-}$  molt semblants, al voltant de 0,005 M. Després de la interfície, s'observa un clar augment de la dispersió del plomall, així com el gran augment de la concentració de  $\text{MoTi}_2^{4-}$ , que arriba fins al 0,009-0,01 M, i per lo tant l'augment del procés de mescla.

Figura 4.14 Comparació columna heterogènia C2F



Font: Elaboració pròpia

En termes generals, la interfície provocada per un canvi de medi es un factor crític per al procés de mescla. En quant a la dispersió del plomall de mescla, s'observa que a les columnes **F2C** la interfície ajuda d'una manera molt lleugera l'augment del plomall, mentre que a les columnes **C2F** s'observa que la interfície ajuda en major proporció. En quant al procés de mescla per a les columnes **F2C** no hi ha cap efecte sobre la concentració del plomall, però a les columnes **C2F** s'observa que hi ha un gran augment de la concentració del plomall.

S'ha evidenciat que una interfície d'un medi groller cap a un medi més fi, independentment de la velocitat, provoca un augment en el procés de mescla (sobretot en la dispersió del plomall; no tant en concentració).

## 5. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR

Entendre el procés de mescla és un dels reptes de la hidrologia. Es recomanable l'ús de traçadors colorimètrics per a analitzar el procés de mescla en experiments de laboratori. Tal com apunta Castro-Alcalá et al. (2012), la gran variació de la corba de correlació entre intensitat i concentració per a cada píxel il·lustra la importància de calibrar aquesta relació píxel a píxel per a aquest tipus d'experiments.

La utilització de llum transmesa per a quantificar les concentracions de traçador en un medi porós transparent, dona una millor calibració píxel a píxel que la llum reflectida. Tot i obtenir un bons resultats amb la configuració de llum transmesa, en els assaigs de traçador reactiu s'ha pogut observar que encara hi ha soroll (interferències) a les imatges. Part d'aquest també prové del reflex de la llum sobre els propis *glass beads*. Aquest soroll es pot disminuir utilitzant un líquid que tingui el mateix índex de refracció que els *glass beads*. Així mateix, es pot fer un tractament de les imatges molt més acurat per a obtenir imatges més representatives del procés que té lloc a les columnes.

S'ha demostrat que la mida de gra, la heterogeneïtat del medi, així com la velocitat i la direcció de flux son variables importants alhora de descriure el procés de mescla. Son necessaris un inventari d'assaigs més ampli, que es realitzin a diferents velocitats i granulometries diferents. Així mateix, la heterogeneïtat del medi dona lloc a plantejar fer aquests assaigs amb múltiples capes de granulometries diferents.

Per últim, en aquest Treball Final de Màster s'ha fet una interpretació semi-qualitativa que donat una primera aproximació al procés de mescla. Una quantificació de la massa total de producte que es forma en el plomall de dispersió pot ser una eina eficaç per a veure les diferències entre els diferents escenaris plantejats.

## 6. REFERENCIAS

- Acharya, Ram C., Albert J. Valocchi, Charles J. Werth, and Thomas W. Willingham. 2007. "Pore-Scale Simulation of Dispersion and Reaction along a Transverse Mixing Zone in Two-Dimensional Porous Media." *Water Resources Research* 43(10).
- Berkowitz, Brian, Andrea Cortis, Ishai Dror, and Harvey Scher. 2009. "Laboratory Experiments on Dispersive Transport across Interfaces : The Role of Flow Direction." 45(December 2008):2-7.
- Borggard, O. K. 1984. "Influence of Iron Oxides on the Non-specific Anion (Chloride) Adsorption by Soil." *Journal of Soil Science* 35(1):71-78.
- Bowman, R. S. 1984. "Evaluation of Some New Tracers for Soil Water Studies." *Soil Science Society of America Journal* 48(5):987-93.
- Cao, J., and P. K. Kitanidis. 1998. "Pore-Scale Dilution of Conservative Solutes: An Example." *Water Resources Research* 34(8):1941-49.
- Castro-Alcalá, Eduardo, Daniel Fernández-García, Jesus Carrera, and Diogo Bolster. 2012. "Visualization of Mixing Processes in a Heterogeneous Sand Box Aquifer." *Environmental Science and Technology* 46(6):3228-35.
- Cirpka, Olaf A., Emil O. Frind, and Rainer Helmig. 1999. "Numerical Simulation of Biodegradation Controlled by Transverse Mixing." *Journal of Contaminant Hydrology* 40(2):159-82.
- Delgado Munevar, William Gilberto. 2015. "Gestión y Valor Del Recurso Hídrico." *Revista Finanzas y Política Económica* 279-98.
- Dillon, P., S. Toze, D. Page, J. Vanderzalm, E. Bekele, J. Sidhu, D. Page, and J. Vanderzalm. 2010. "Managed Aquifer Recharge : Rediscovering Nature as a Leading Edge Technology." 2338-45.
- Findlay, S., and RL Sinsabaugh. 2003. "Response of Hyporheic Biofilm Metabolism and Community Structure to Nitrogen Amendments." *Aquatic Microbial Ecology* 33:127-36.
- Flühler, H., Janina Polomski, and P. Blaser. 1982. "Retention and Movement of Fluoride in Soils." *Journal of Environmental Quality* 11(3):461-68.

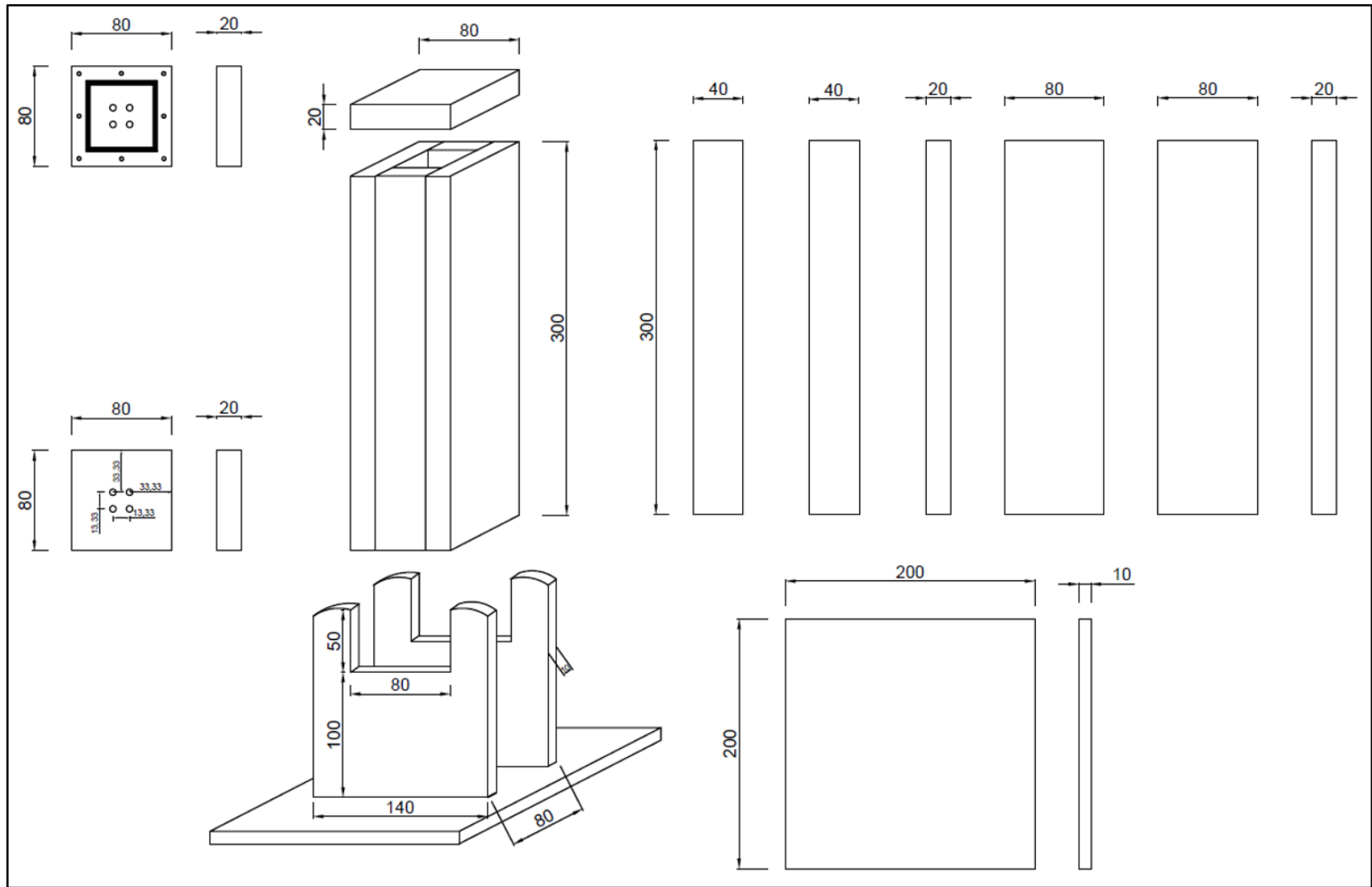
- Foster, S. S. .. 2001. "The Interdependence of Groundwater and Urbanisation in Rapidly Developing Cities." *Urban Water* 3(3):185–92.
- Gebhardt, H., and N. T. Coleman. 1974. "Anion Adsorption by Allophanic Tropical Soils: II. Sulfate Adsorption." *Soil Science Society of America Journal* 38(2):259–62.
- Gramling, Carolyn M., Charles F. Harvey, and Lucy C. Meigs. 2002. "Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization." *Environmental Science & Technology* 36(11):2508–14.
- Han, Neung-Won -W, Jayendra Bhakta, and R. G. Carbonell. 1985. "Longitudinal and Lateral Dispersion in Packed Beds: Effect of Column Length and Particle Size Distribution." *AIChE Journal* 31(2):277–88.
- Jose, Surabhin C., and Olaf A. Cirpka. 2004. "Measurement of Mixing-Controlled Reactive Transport in Homogeneous Porous Media and Its Prediction from Conservative Tracer Test Data." *Environmental Science & Technology* 38(7):2089–96.
- Konz, M., P. Ackerer, E Meier, P. Huggenberger, E. Zechner, D. Gechter, Edi Meier, and Partner Ag. 2008. "On the Measurement of Solute Concentrations in 2-D Flow Tank Experiments." 727–38.
- Levy, B. S., and R. M. Chambers. 1987. "Bromide as a Conservative Tracer for Soil-water Studies." *Hydrological Processes* 1(4):385–89.
- Oates, Peter M., and Charles F. Harvey. 2006. "A Colorimetric Reaction to Quantify Fluid Mixing." *Experiments in Fluids* 41(5):673–83.
- Parker, J. C., and Virginia Polytechnic. 1984. "In Continuum Approaches to Solute Transport  $O_C ( X , t ) O ( X )$ ." *Water Resources* 20(7):866–72.
- Perujo, N., X. Sanchez-Vila, L. Proia, and A. M. Romaní. 2017. "Interaction between Physical Heterogeneity and Microbial Processes in Subsurface Sediments: A Laboratory-Scale Column Experiment." *Environmental Science and Technology* 51(11):6110–19.
- Rashidi, M., L. Peurrung, A. F. B. Tompson, and T. J. Kulp. 1996. "Experimental Analysis of Pore-Scale Flow and Transport in Porous Media." *Advances in Water Resources* 19(3):163–80.



- Rodríguez-Escales, P., D. Fernández-García, J. Drechsel, A. Folch, and X. Sanchez-Vila. 2017. "Improving Degradation of Emerging Organic Compounds by Applying Chaotic Advection in Managed Aquifer Recharge in Randomly Heterogeneous Porous Media." *Water Resources Research* 53(5):4376–92.
- Romaní, Anna M., Adonis Giorgi, Vicenç Acuña, and Sergi Sabater. 2004. "The Influence of Substratum Type and Nutrient Supply on Biofilm Organic Matter Utilization in Streams." *Limnology and Oceanography* 49(5):1713–21.
- Roseanna M. Neupauer, James D. Meiss, and David C. Mays. 2014. "And Extraction in Heterogeneous Porous Media." *Water Resources Research* 50:1433–47.
- Sternberg, Steven P. K. 2004. "Dispersion Measurements in Highly Heterogeneous Laboratory Scale Porous Media." *Transport in Porous Media* 54(1):107–24.
- Sturman, P. J., P. S. Stewart, A. B. Cunningham, E. J. Bouwer, and J. H. Wolfram. 1995. "Engineering Scale-up of in Situ Bioremediation Processes: A Review." *Journal of Contaminant Hydrology* 19(3):171–203.
- Thomas, G. W., and A. R. Swoboda. 1970. "ANION EXCLUSION EFFECTS ON CHLORIDE MOVEMENT IN SOILS." *Soil Science* 110(3):163–66.
- Tidwell, Vincent C., and Robert J. Glass. 1994. "X Ray and Visible Light Transmission for Laboratory Measurement of Two-Dimensional Saturation Fields in Thin-Slab Systems." *Water Resources Research* 30(11):2873–82.
- Whitaker, Stephen. 1972. "Forced Convection Heat Transfer Correlations for Flow in Pipes, Past Flat Plates, Single Cylinders, Single Spheres, and for Flow in Packed Beds and Tube Bundles." *AIChE Journal* 18(2):361–71.
- Zhang, S., S. P. Schneider, and S. H. Collicott. 1995. "Quantitative Molecular-Mixing Measurements Using Digital Processing of Absorption Images." *Experiments in Fluids* 19(5):319–27.

**ANNEX 1**

**DISSENY DE LA COLUMNA DE LABORATORI**

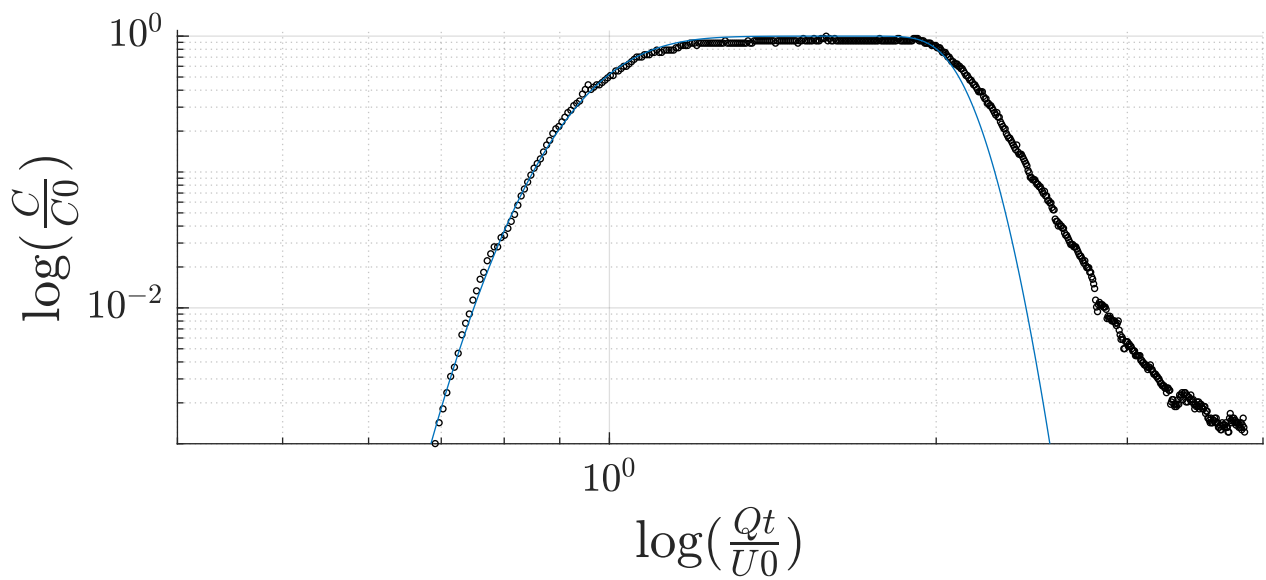
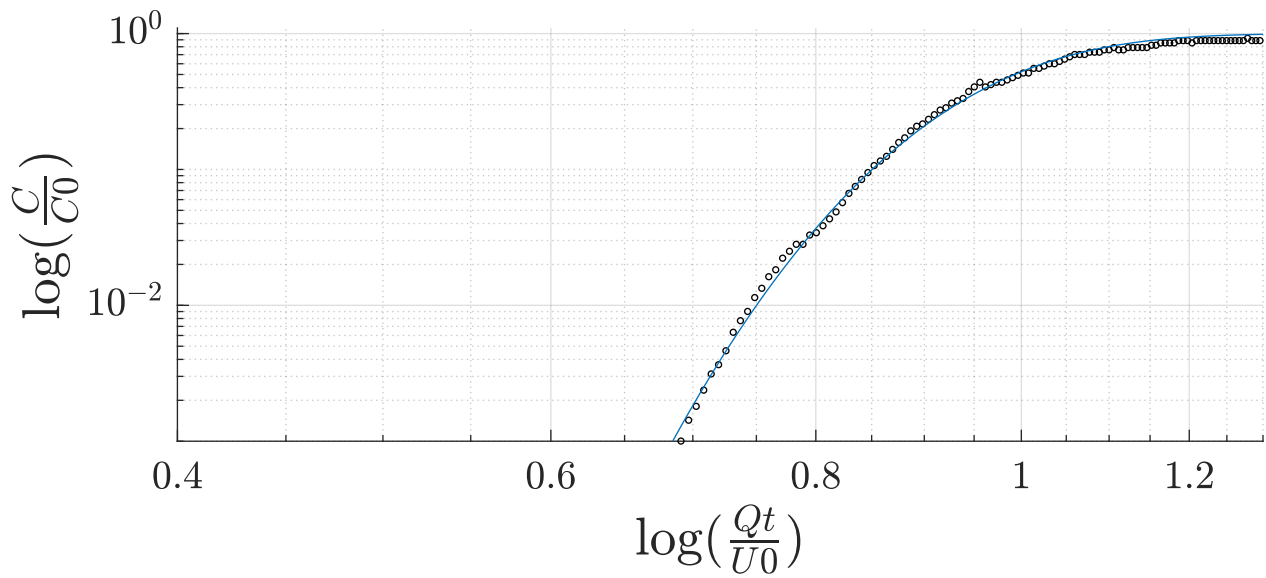


Autor: Oriol Bertran Oller, realitzat amb Autocad (mesures expressades en mm).

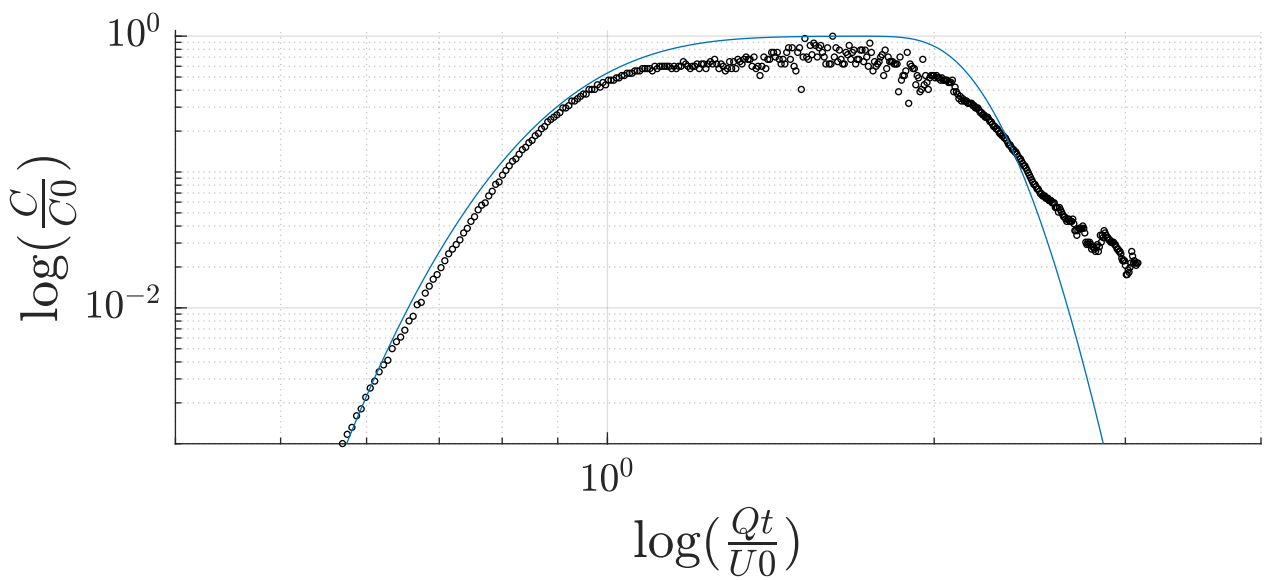
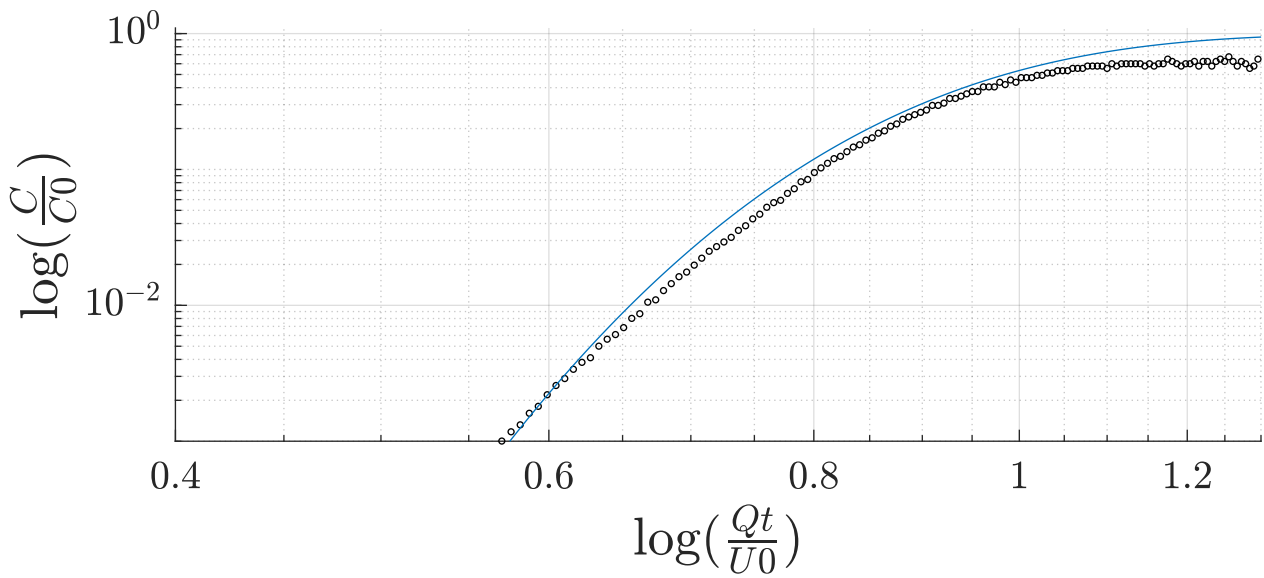
**ANNEX 2**

**ASSAIGS DE TRAÇADOR CONSERVATIU**

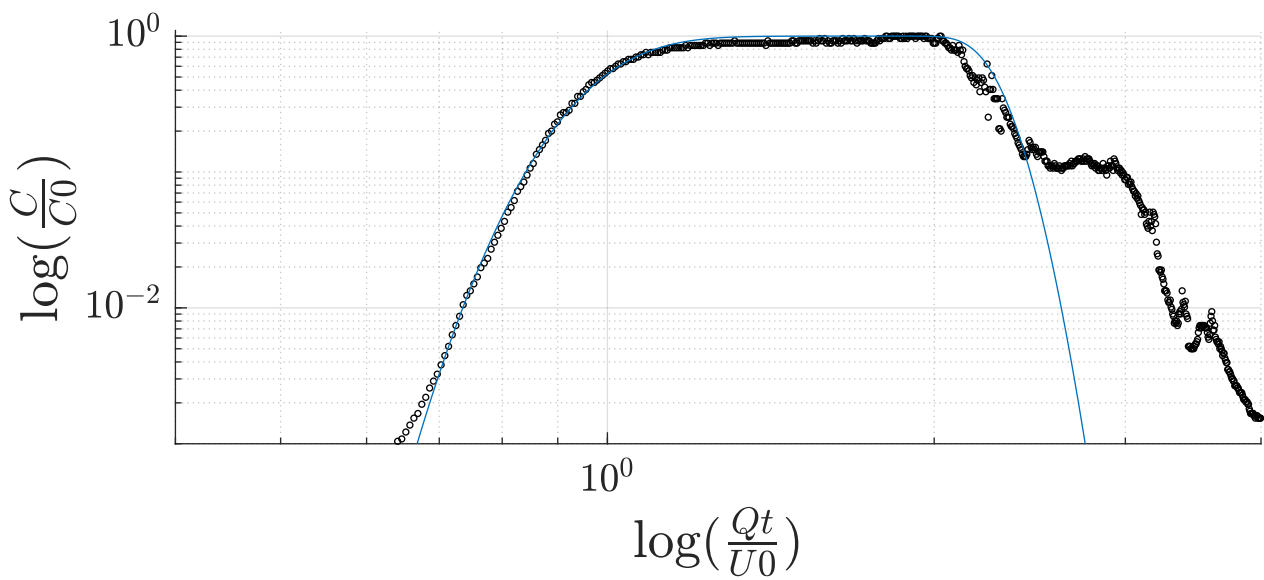
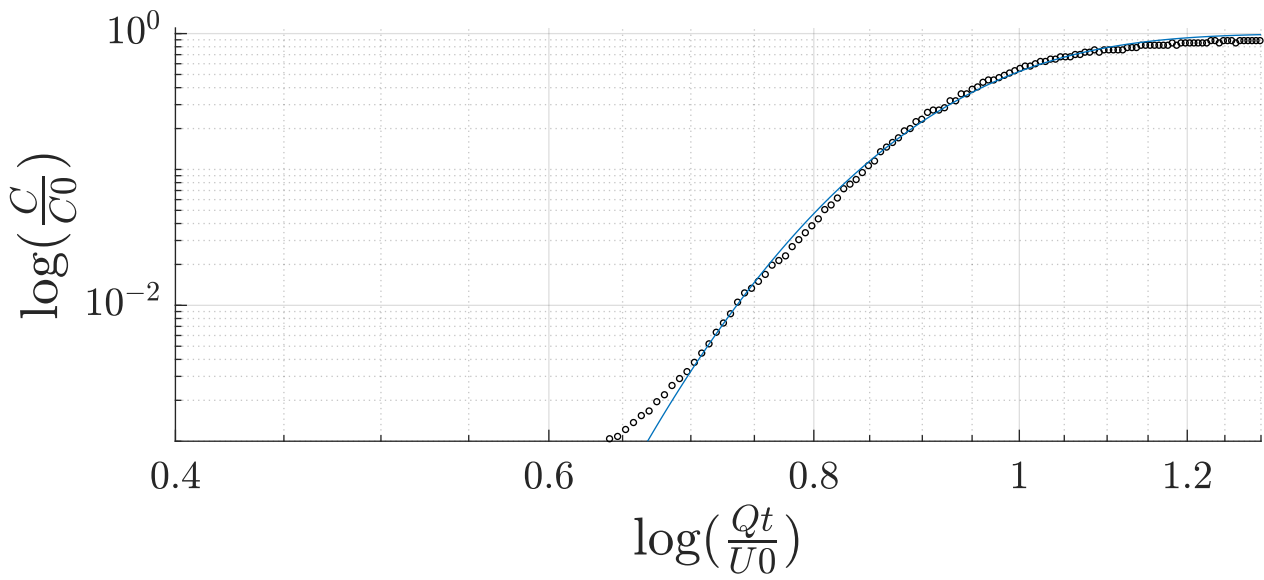
Homogeni 2 mm ( $\alpha = 0.22$  cm)



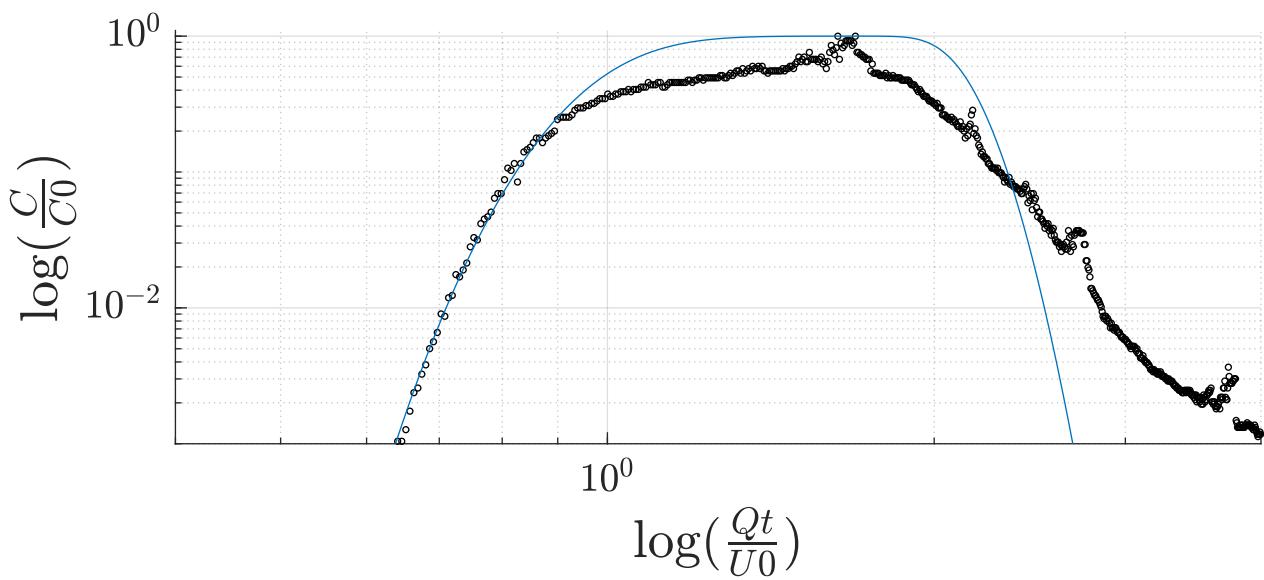
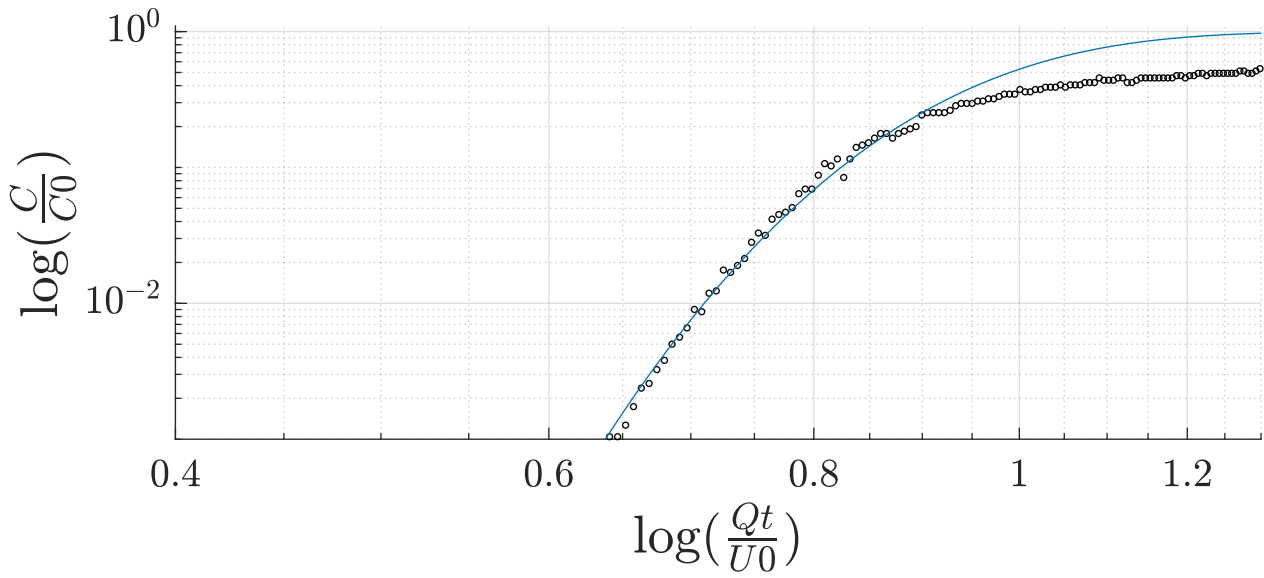
Homogeni 4 mm ( $\alpha = 0.47$  cm)



# Heterogeni F2C ( $\alpha = 0.25$ cm)



### Heterogeni C2F ( $\alpha = 0.31$ cm)

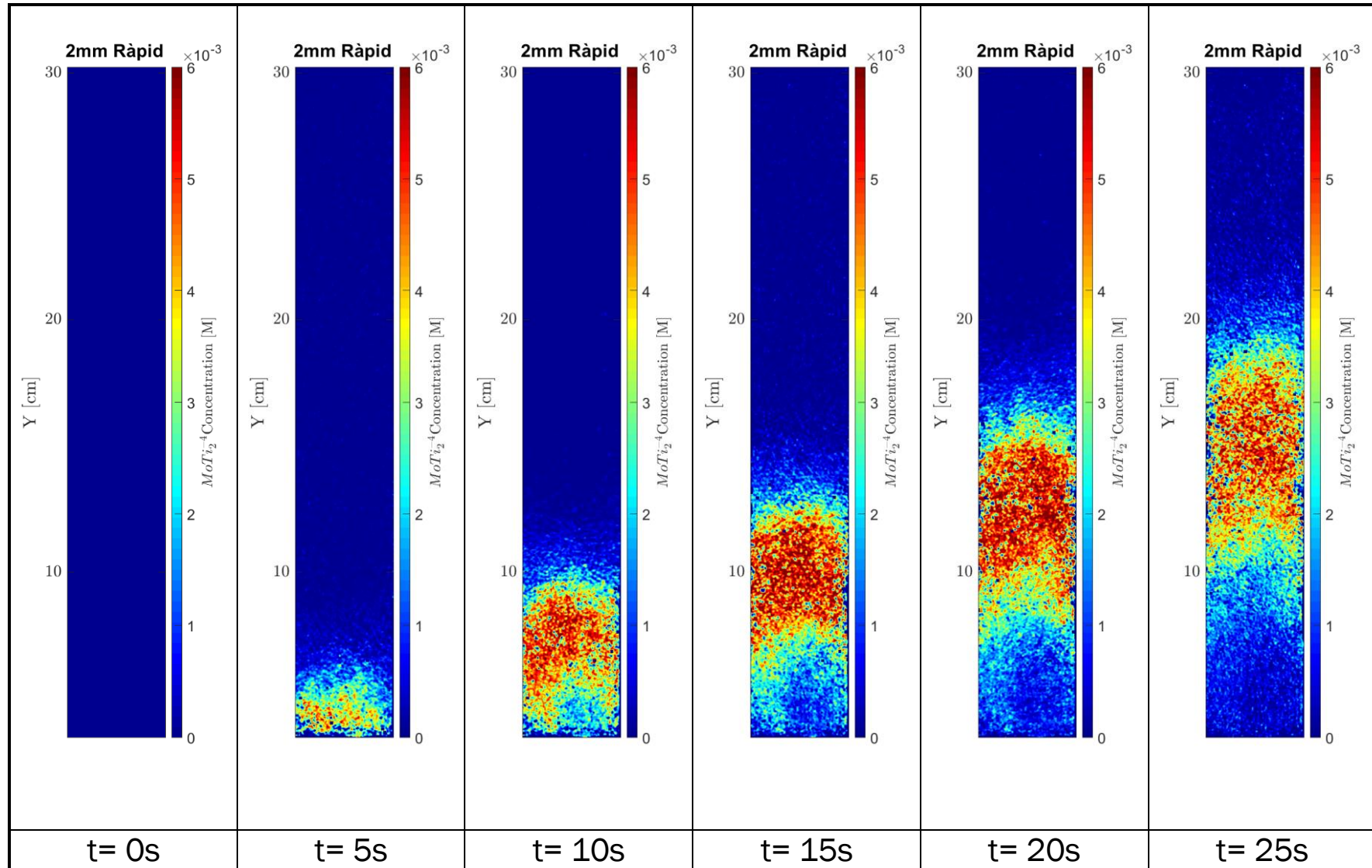


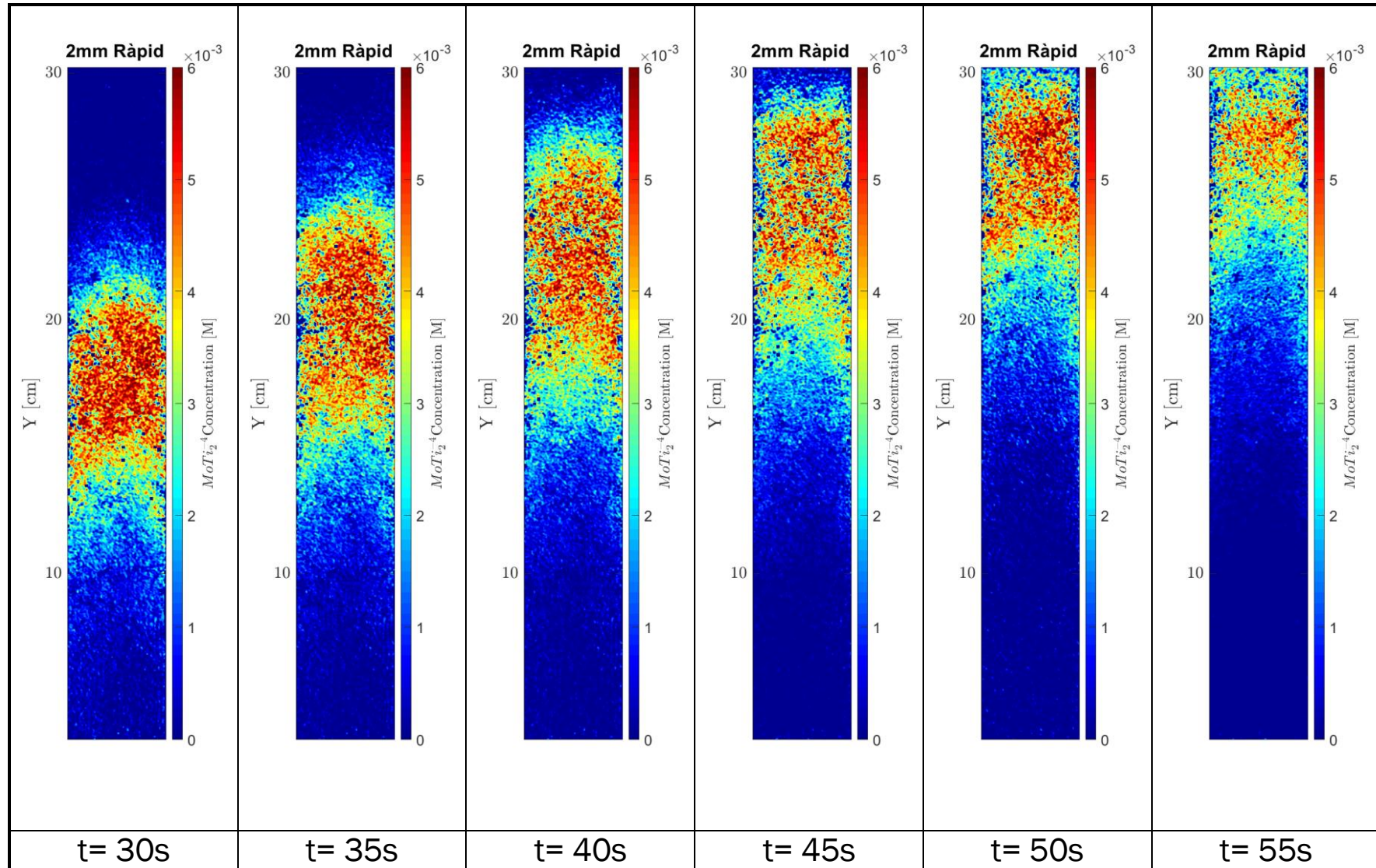


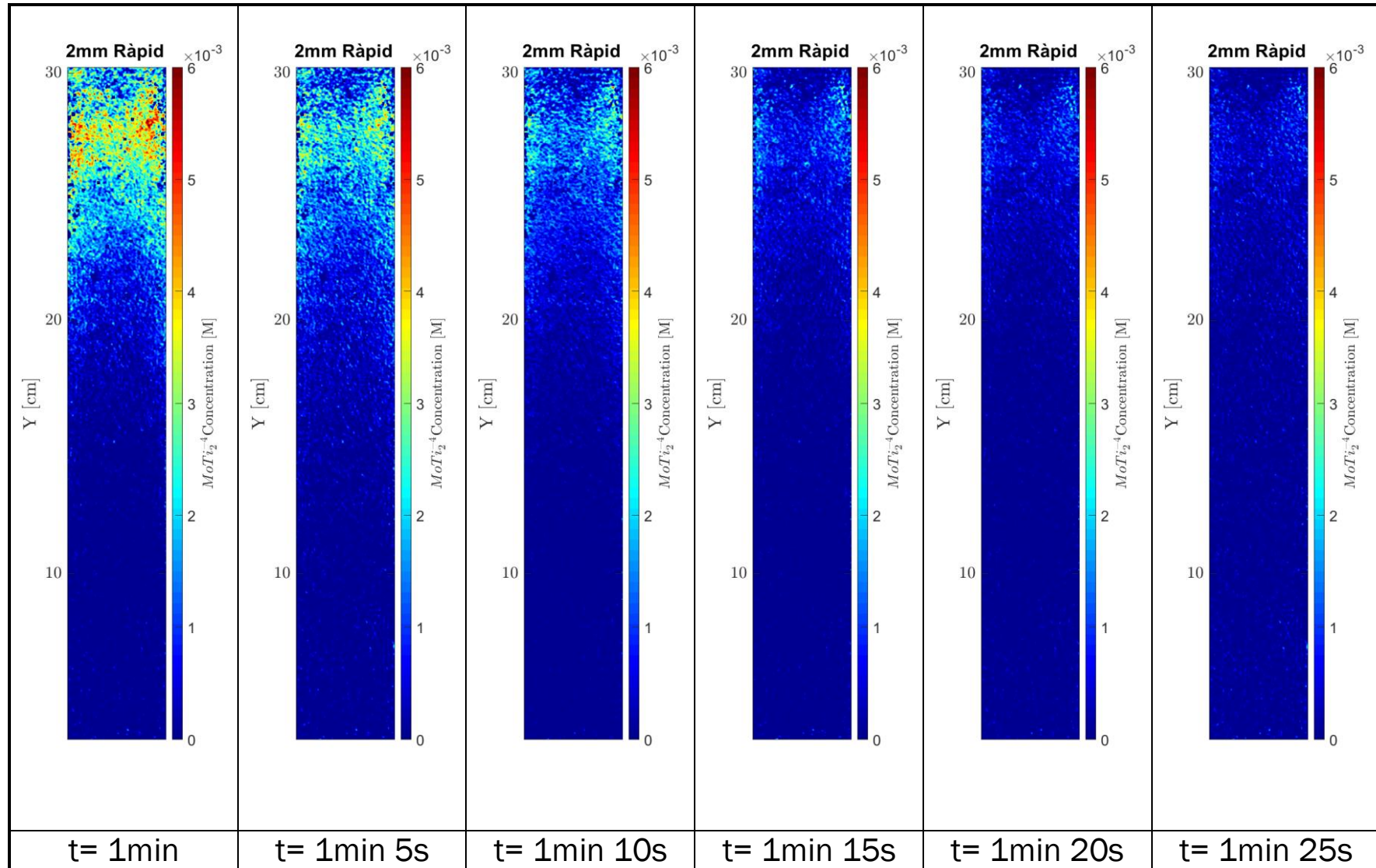
**ANNEX 3**

**ASSAIGS DE TRAÇADORS REACTIUS**

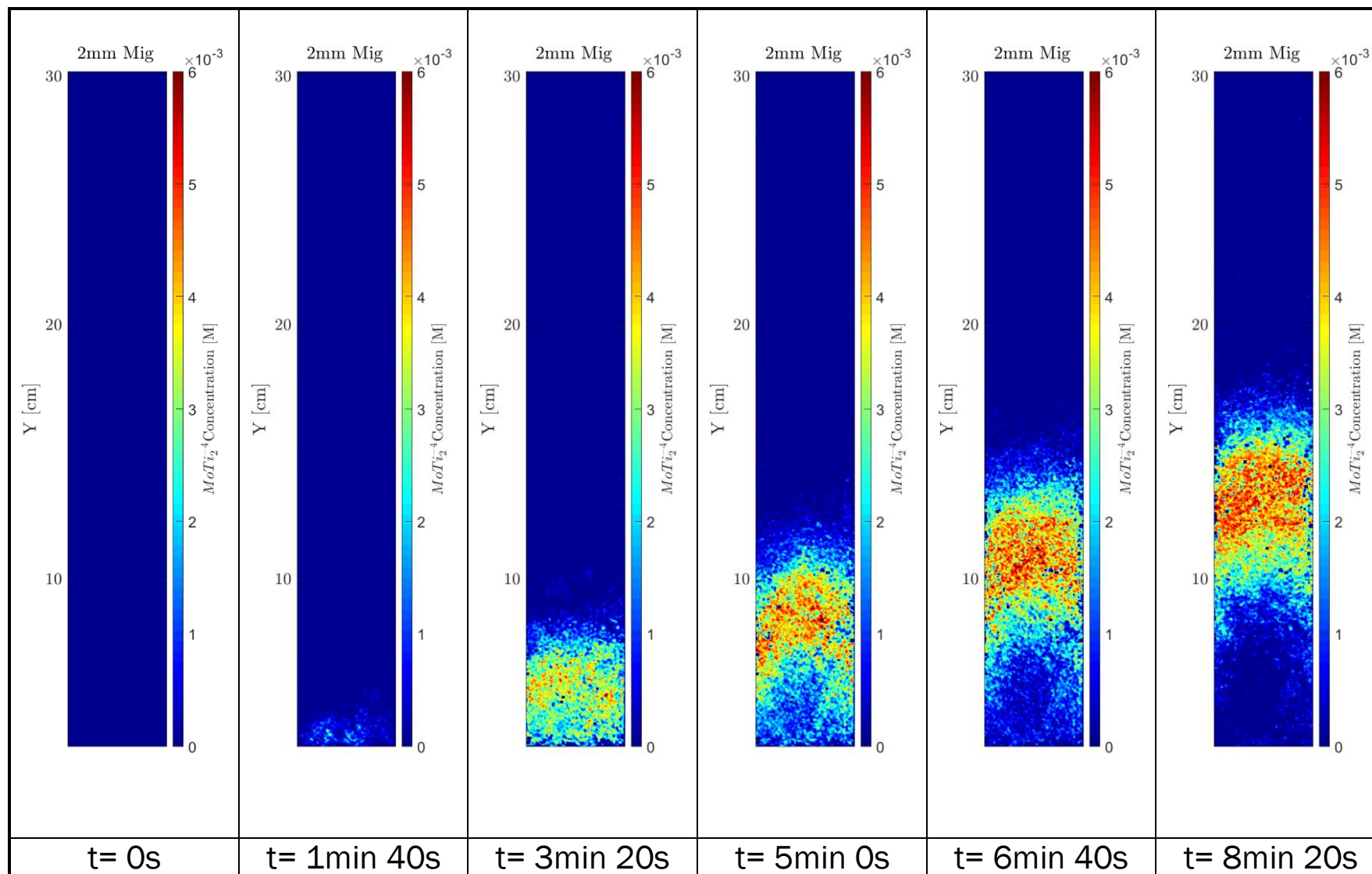
**ASSAIG COLUMNNA 2 MM / RÀPID**

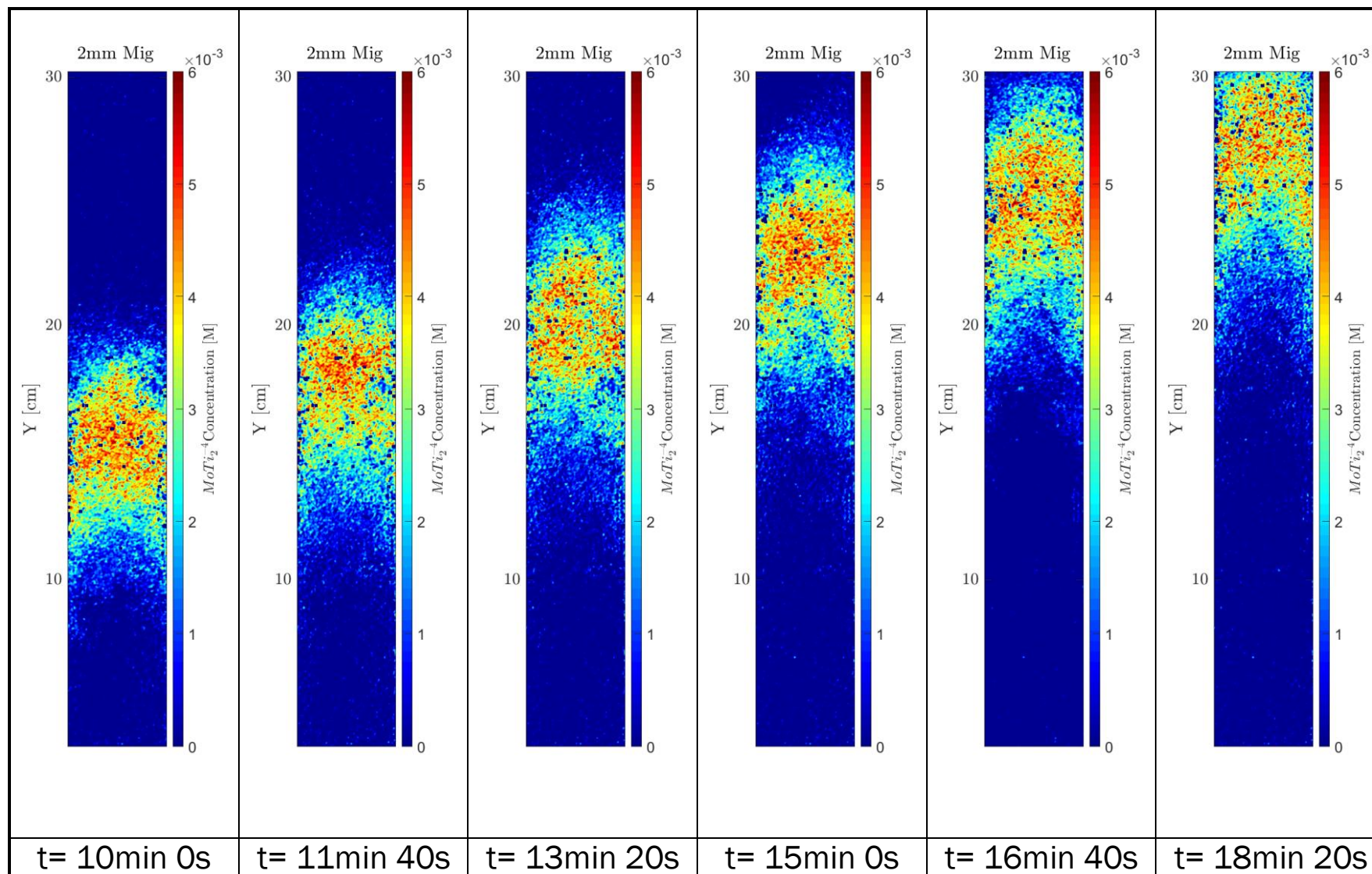




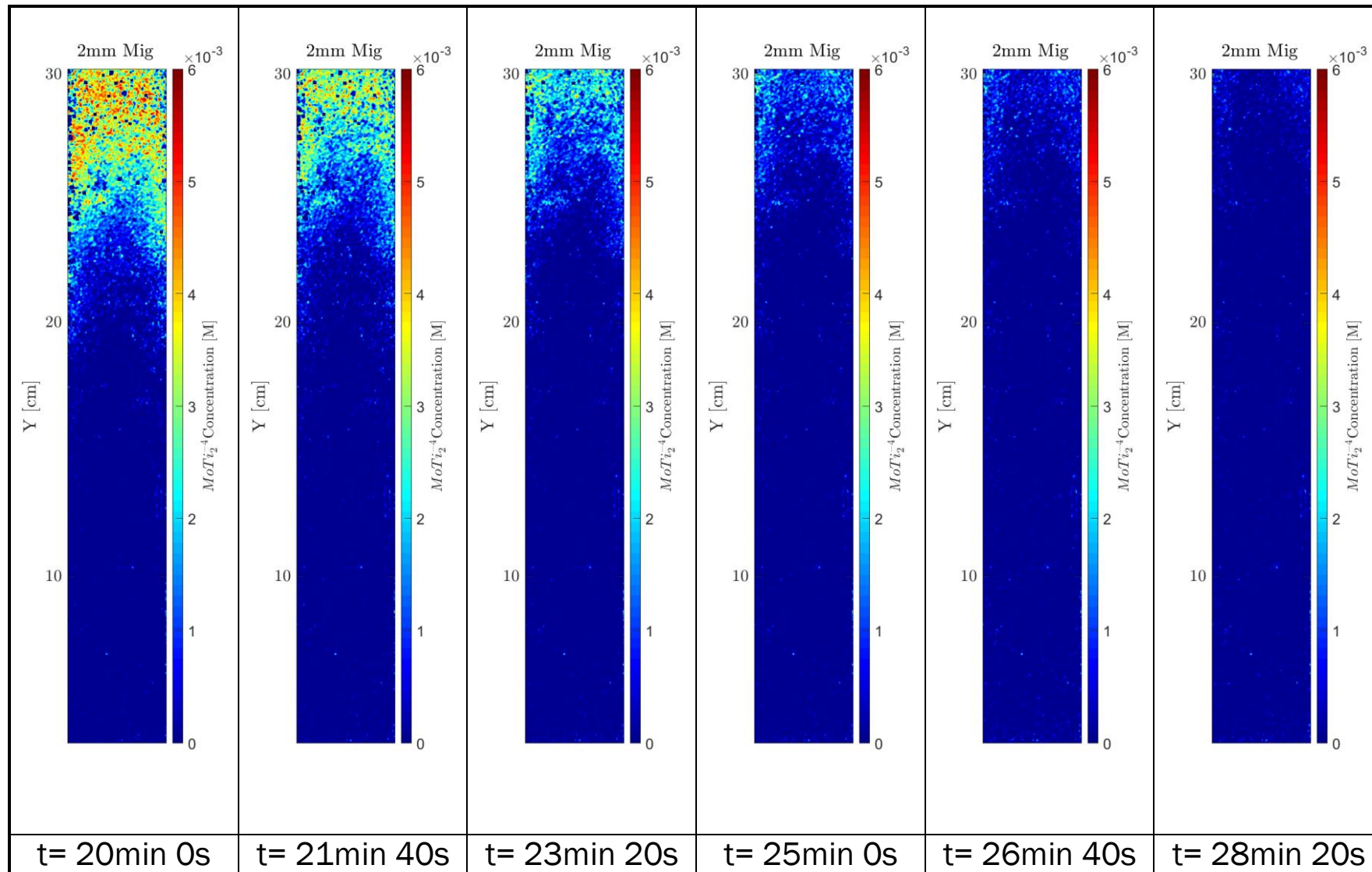


**ASSAIG COLUMNNA 2 MM / MIG**

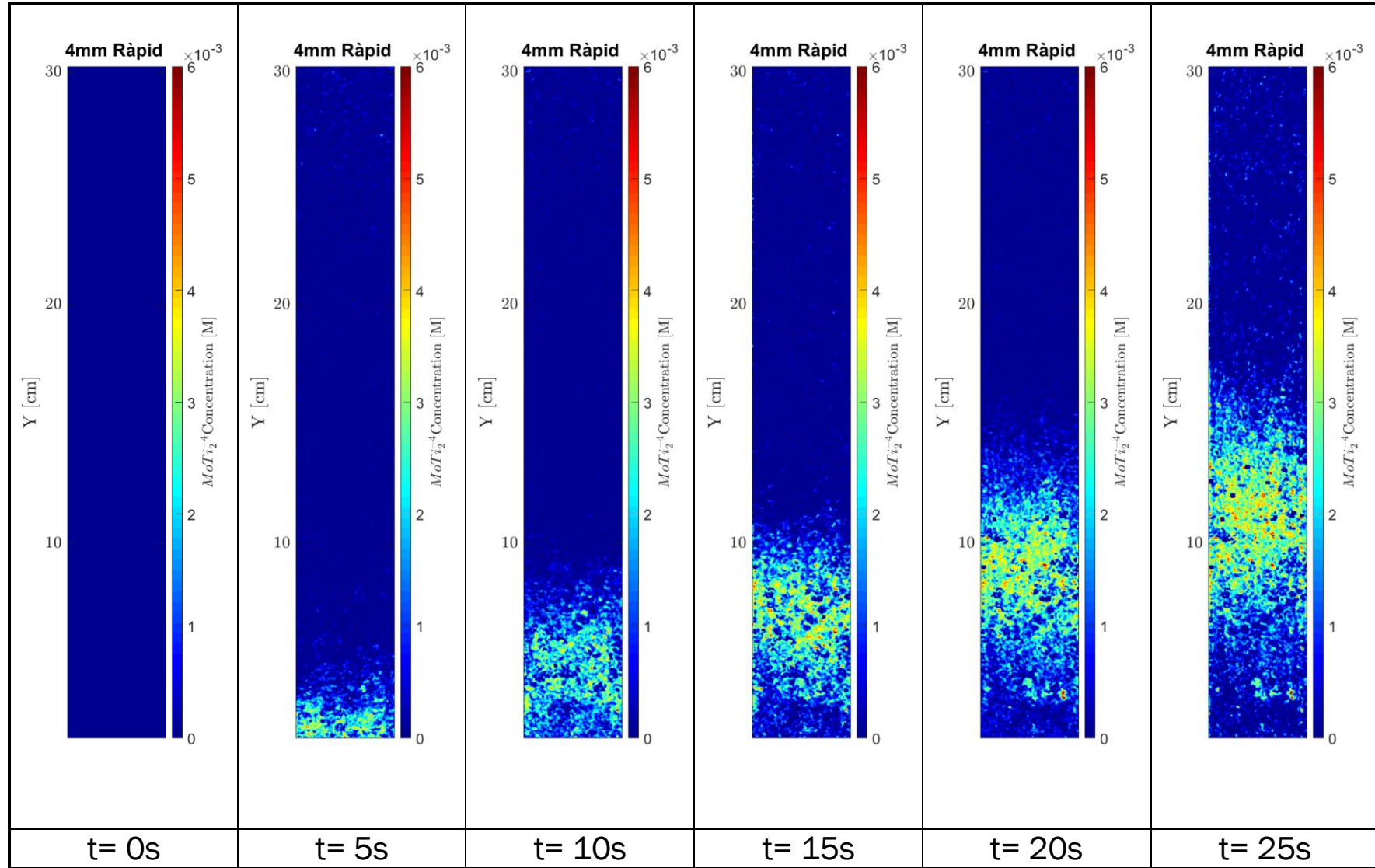


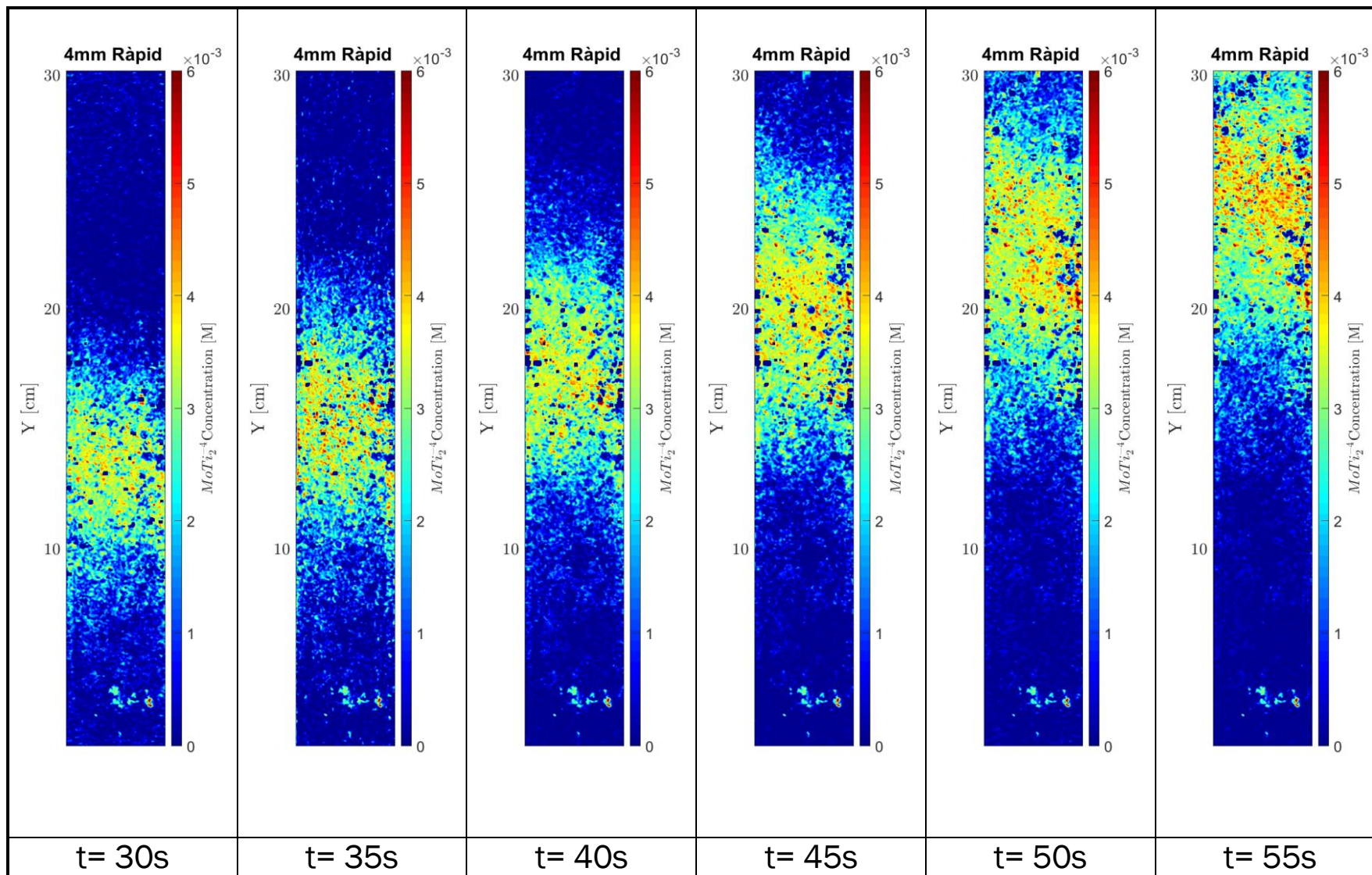


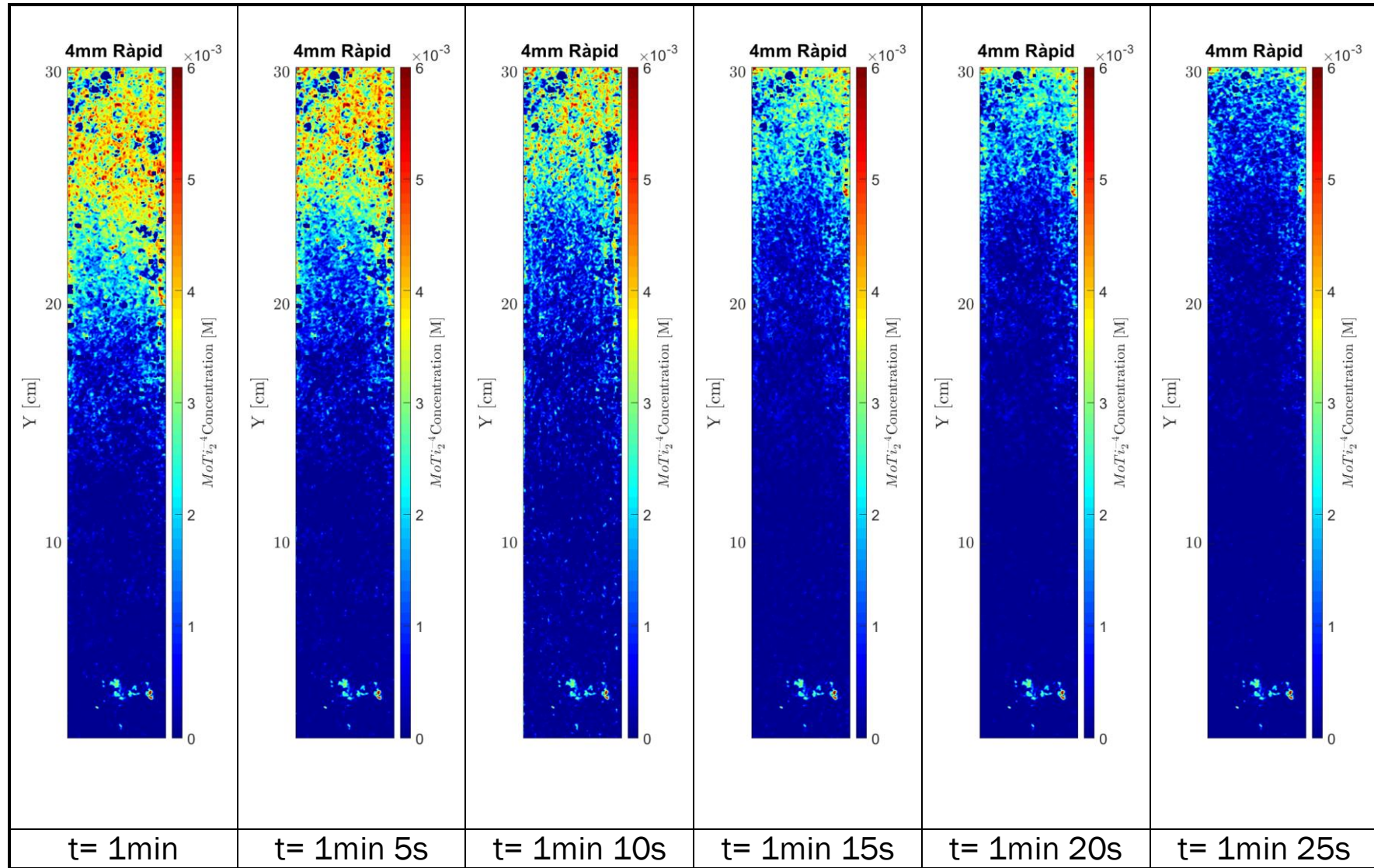


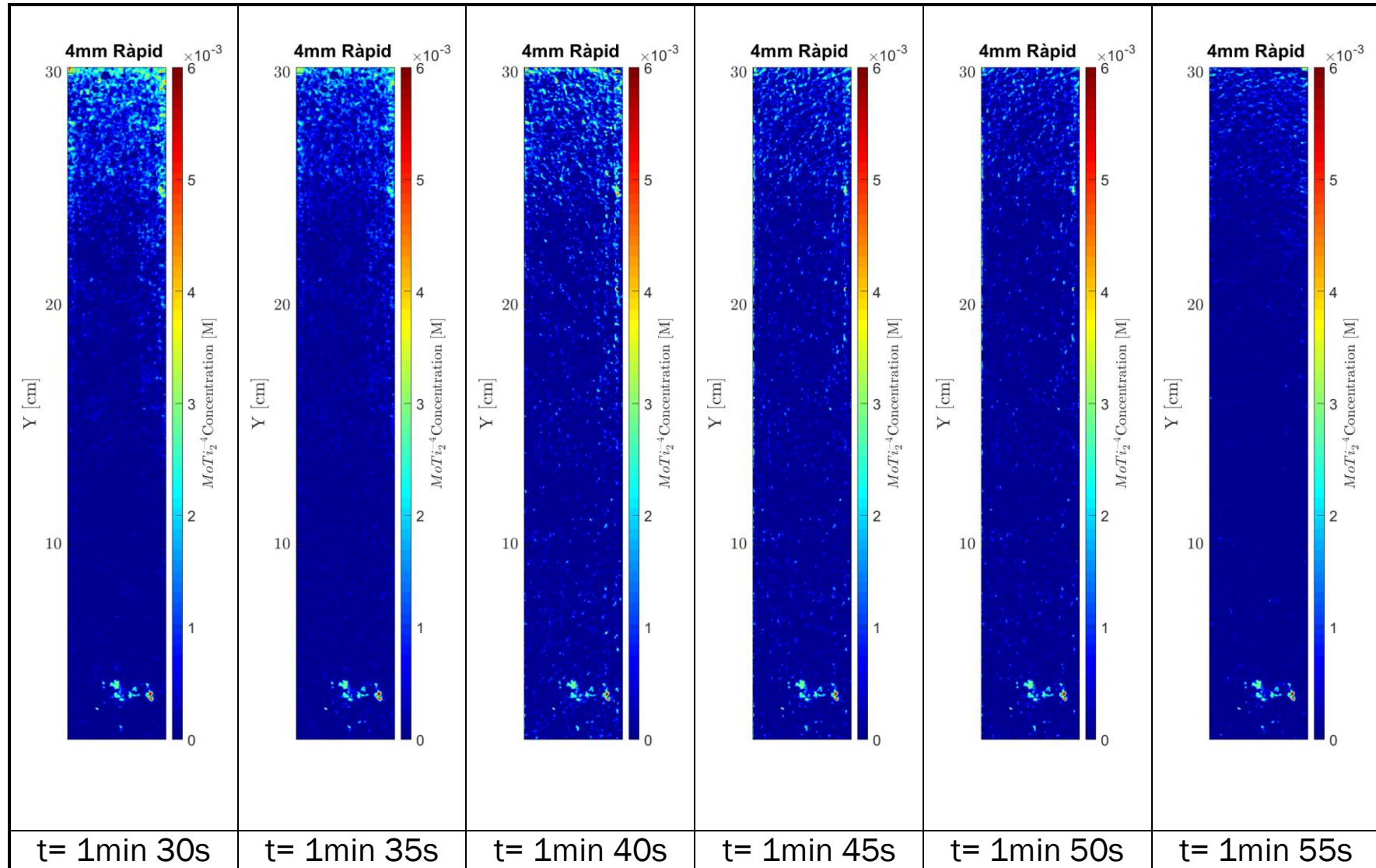


**ASSAIG COLUMNNA 4 MM / RÀPID**

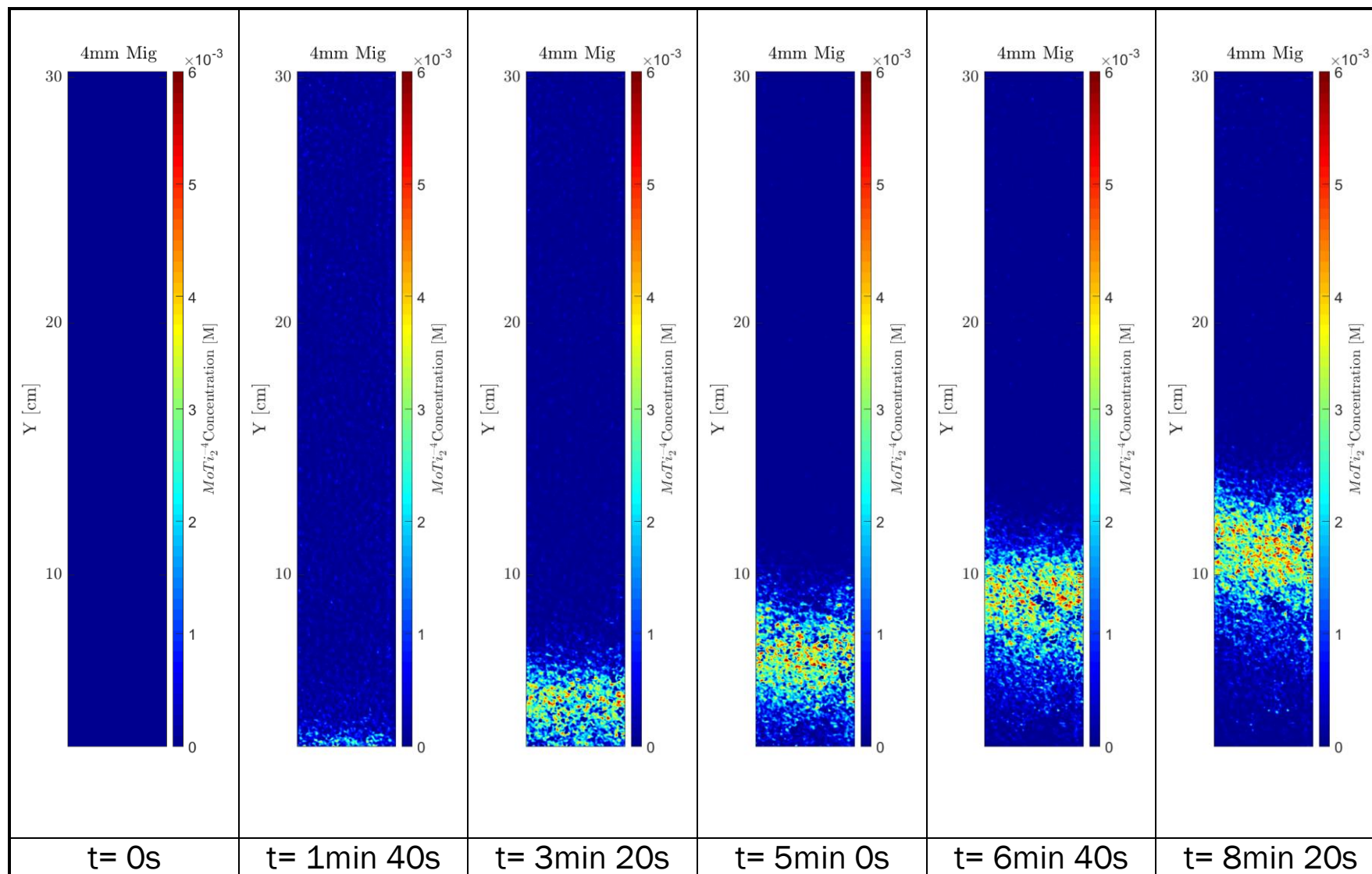




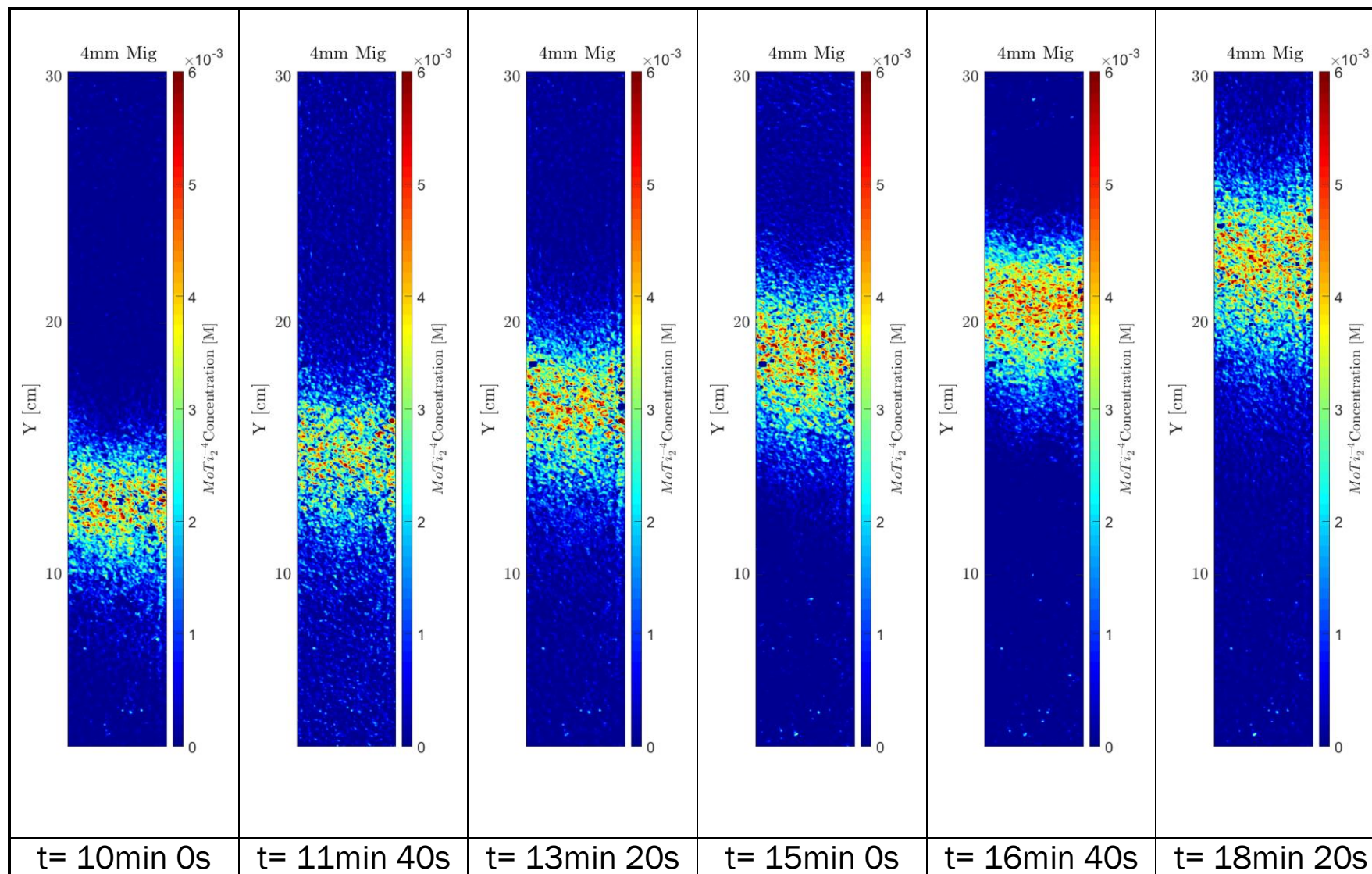


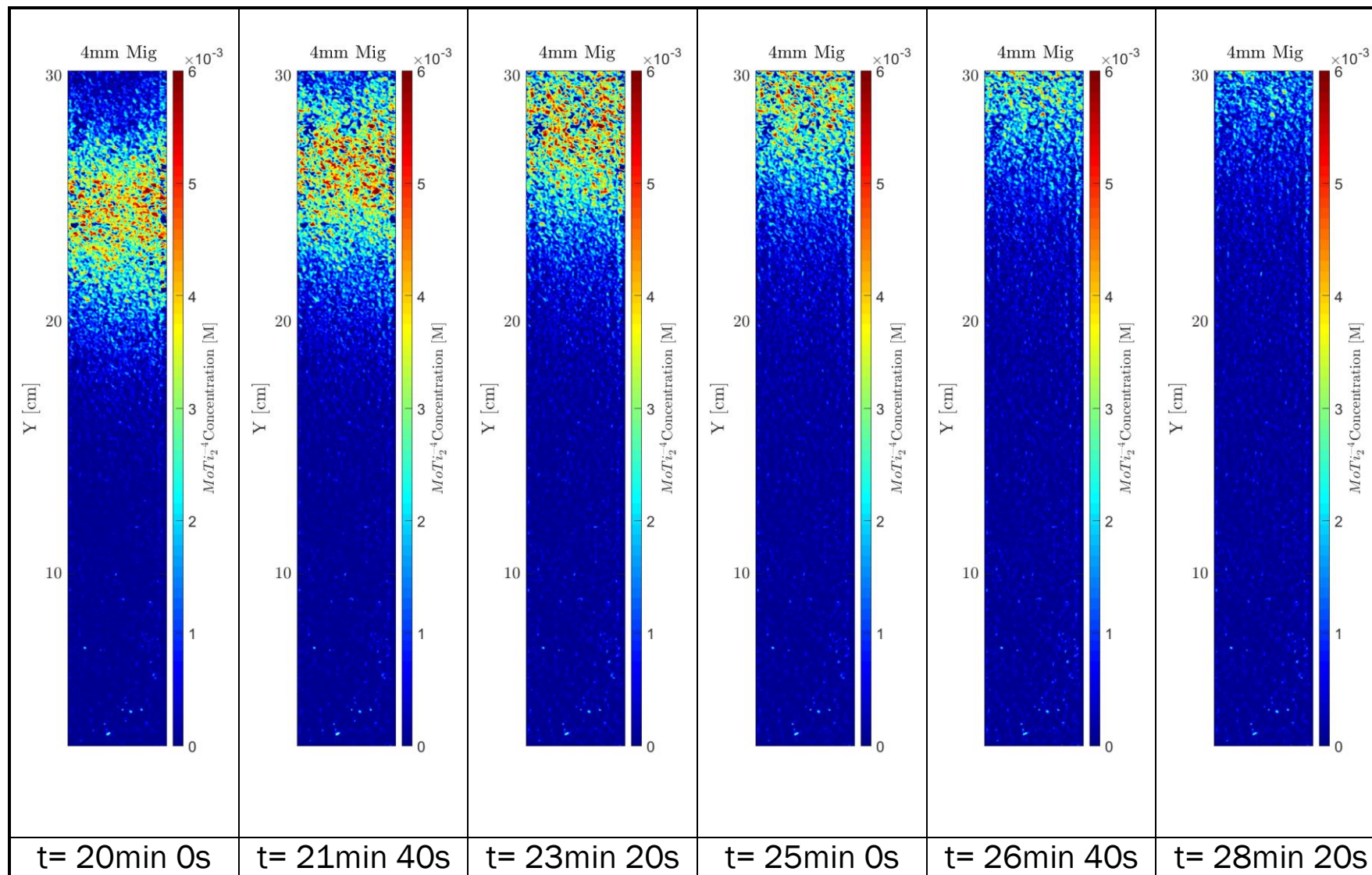


**ASSAIG COLUMNNA 4 MM / MIG**

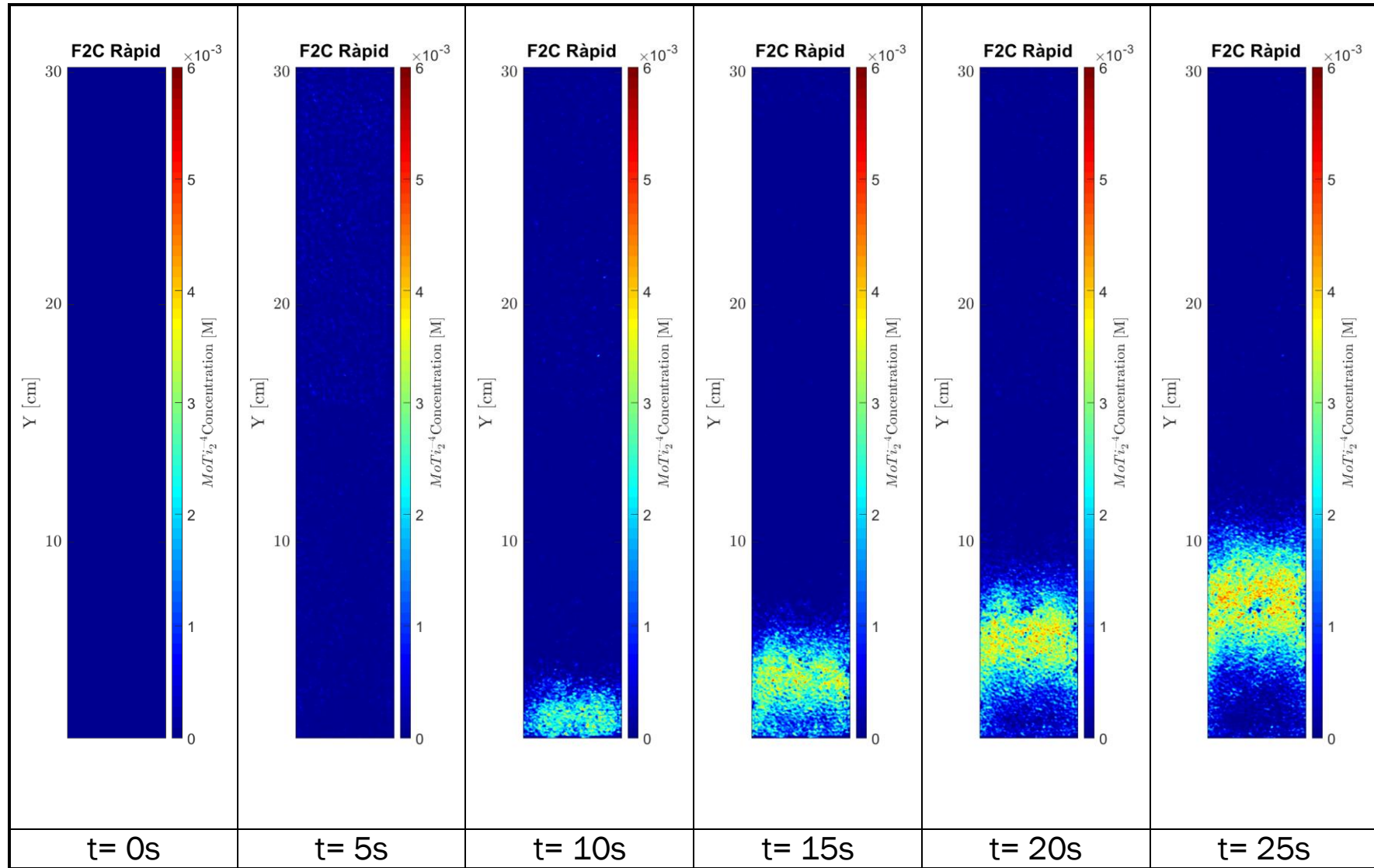


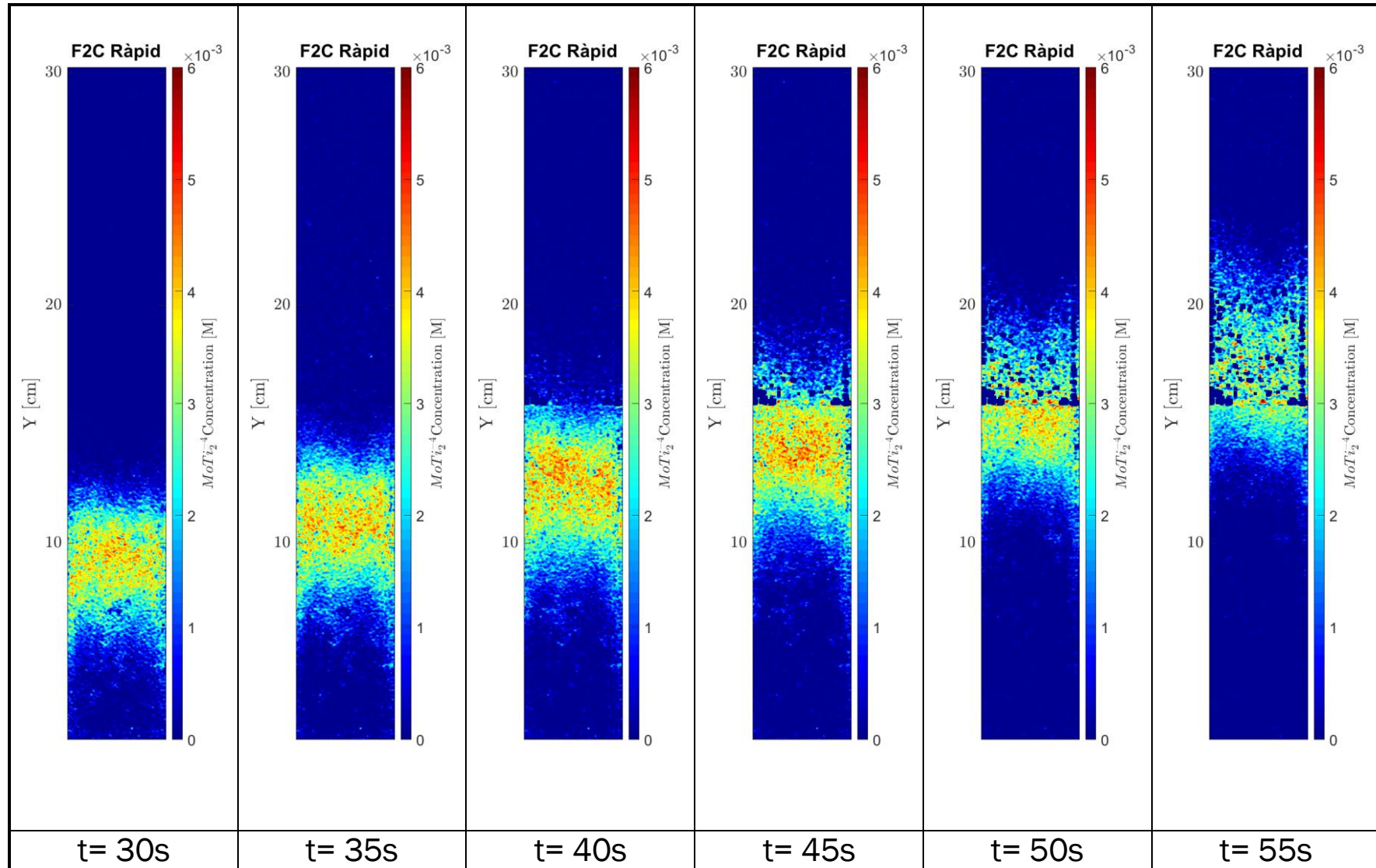


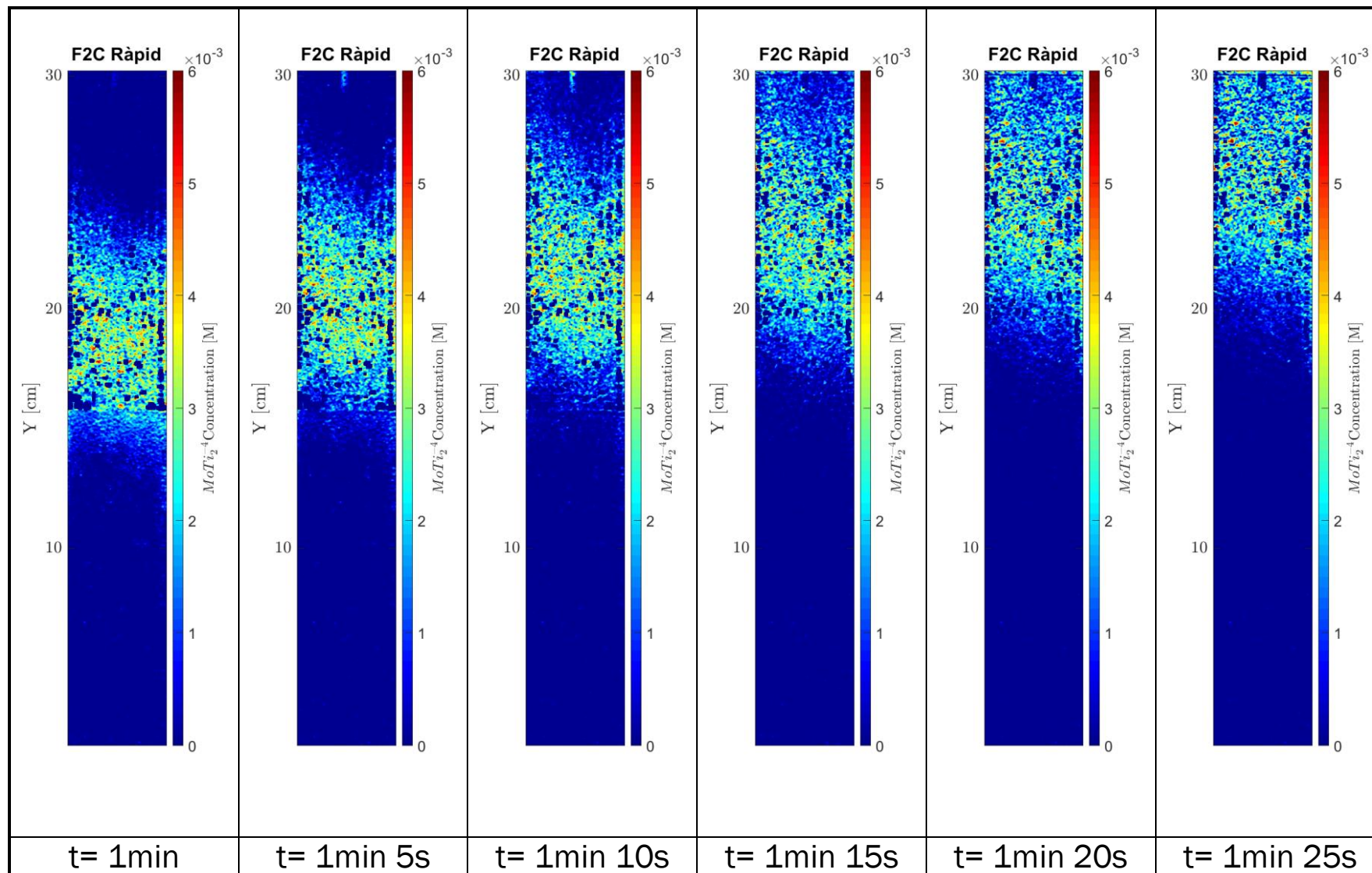


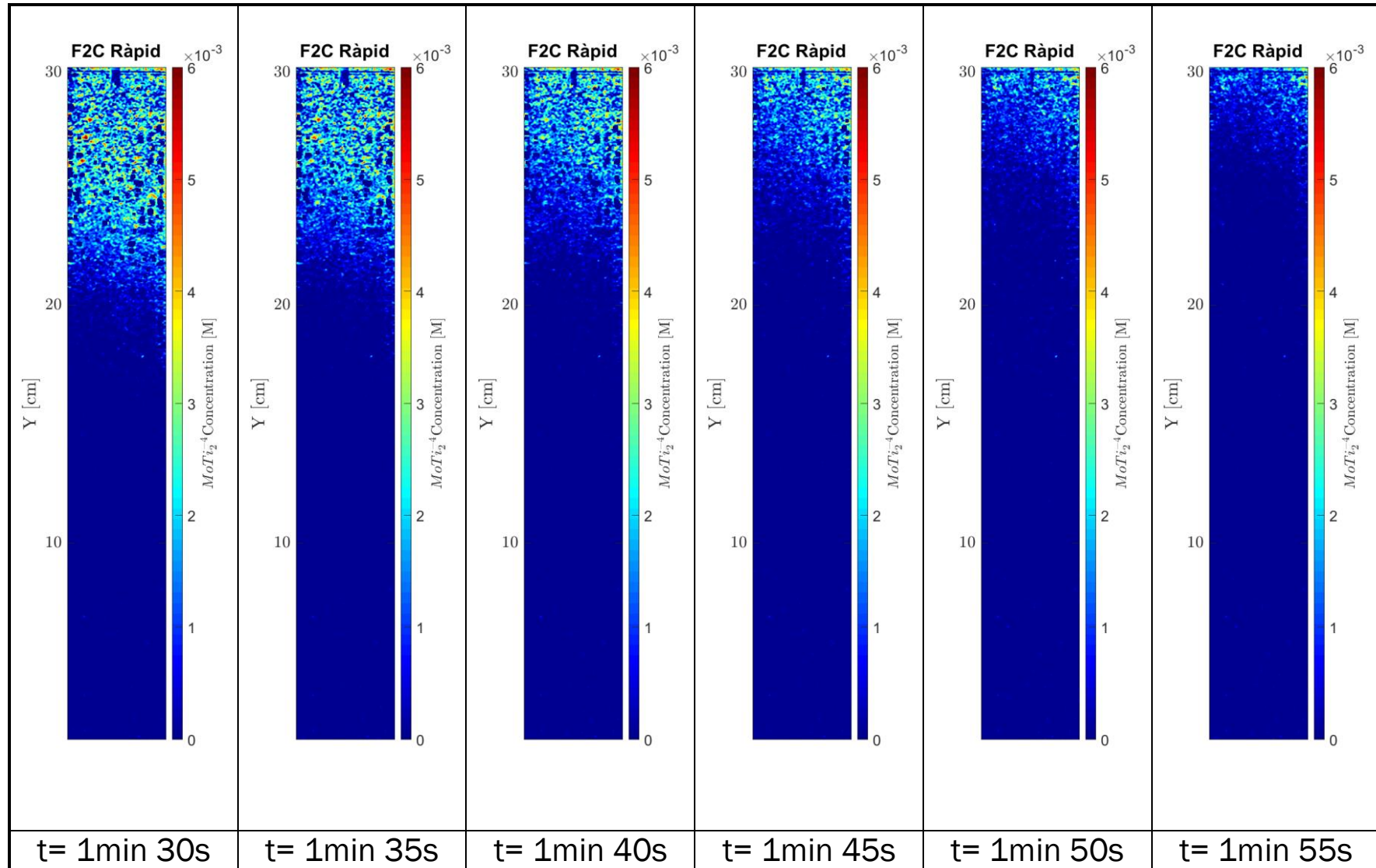


**ASSAIG COLUMNNA F2C / RÀPID**



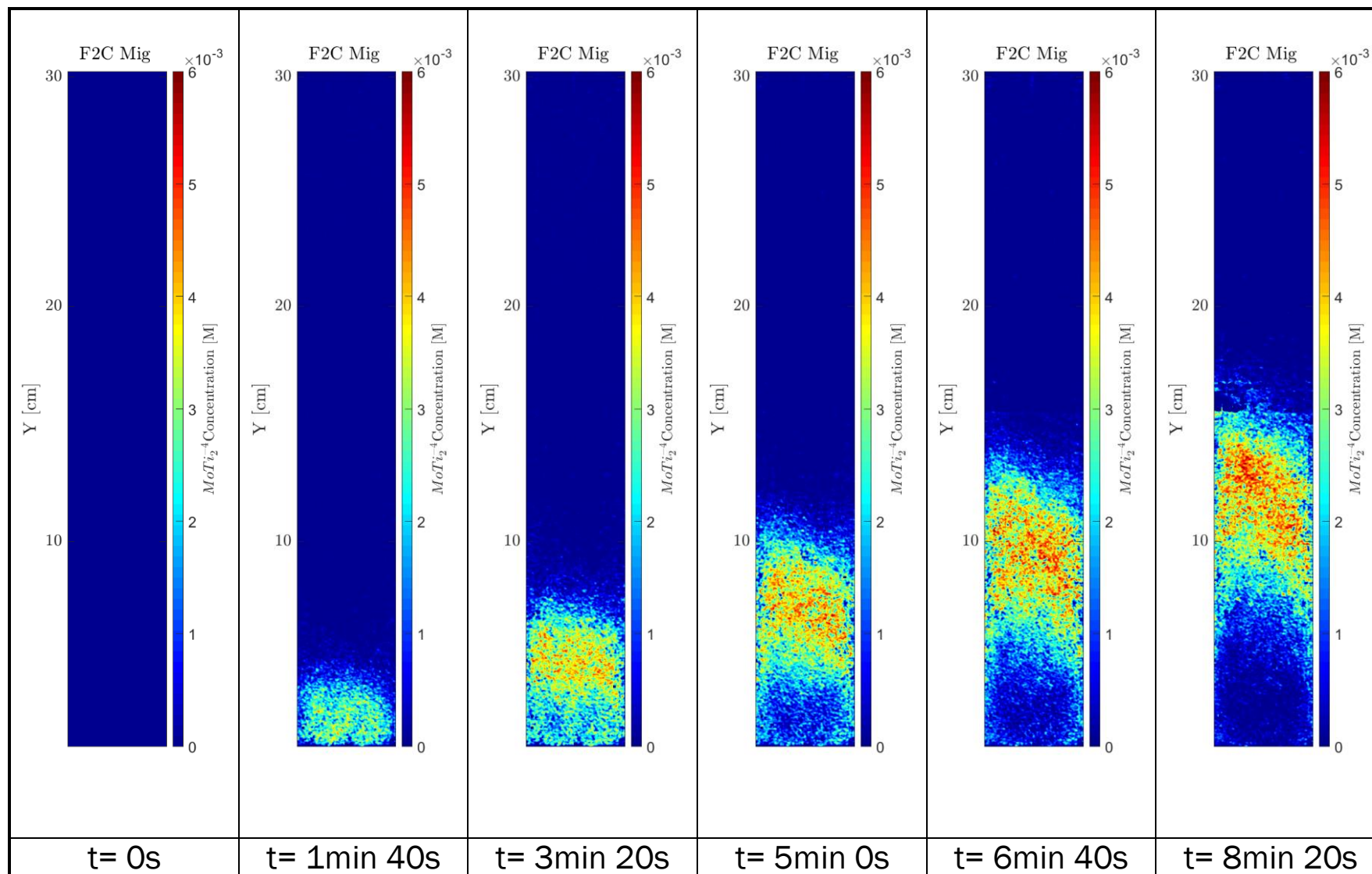


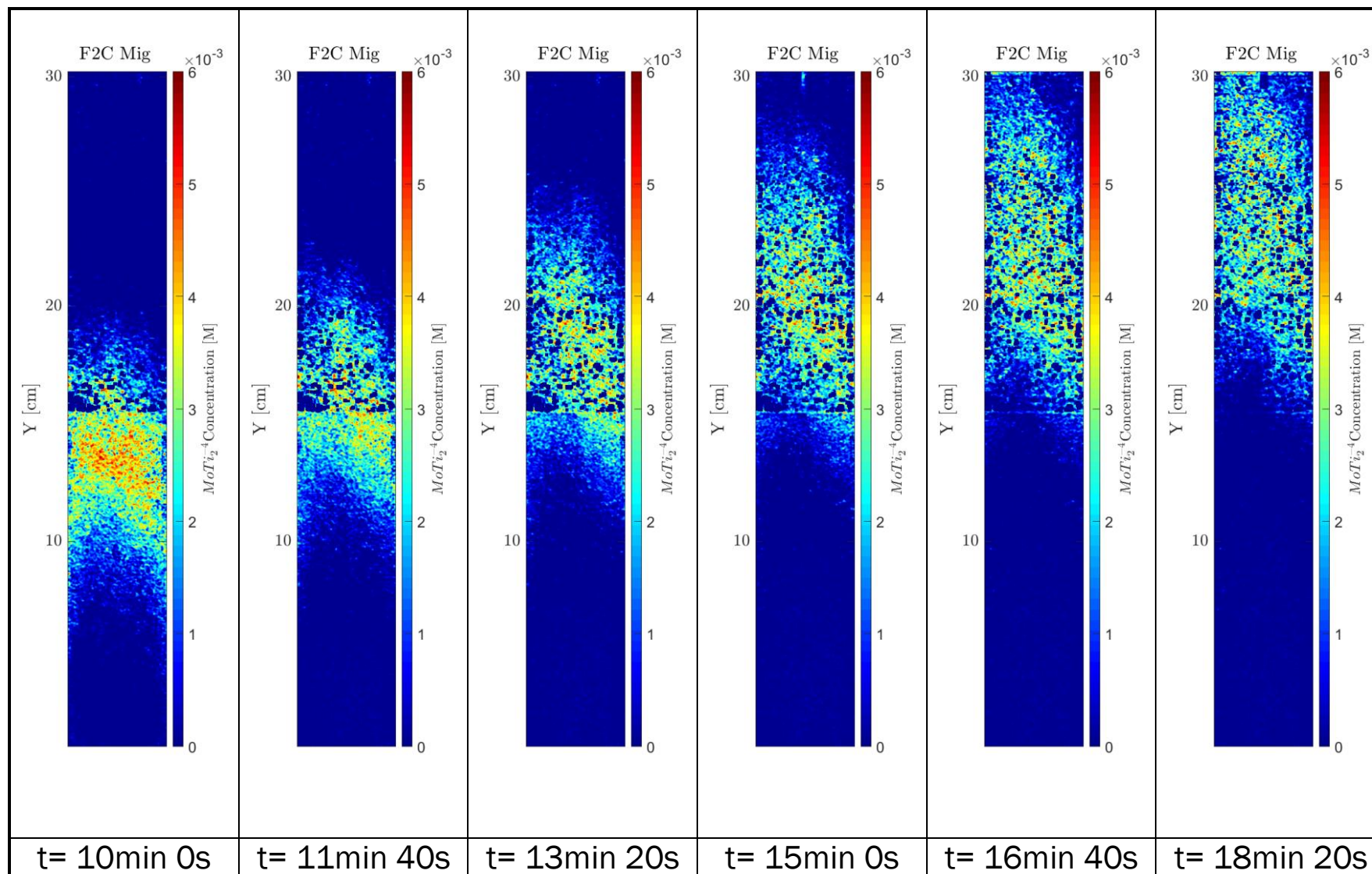


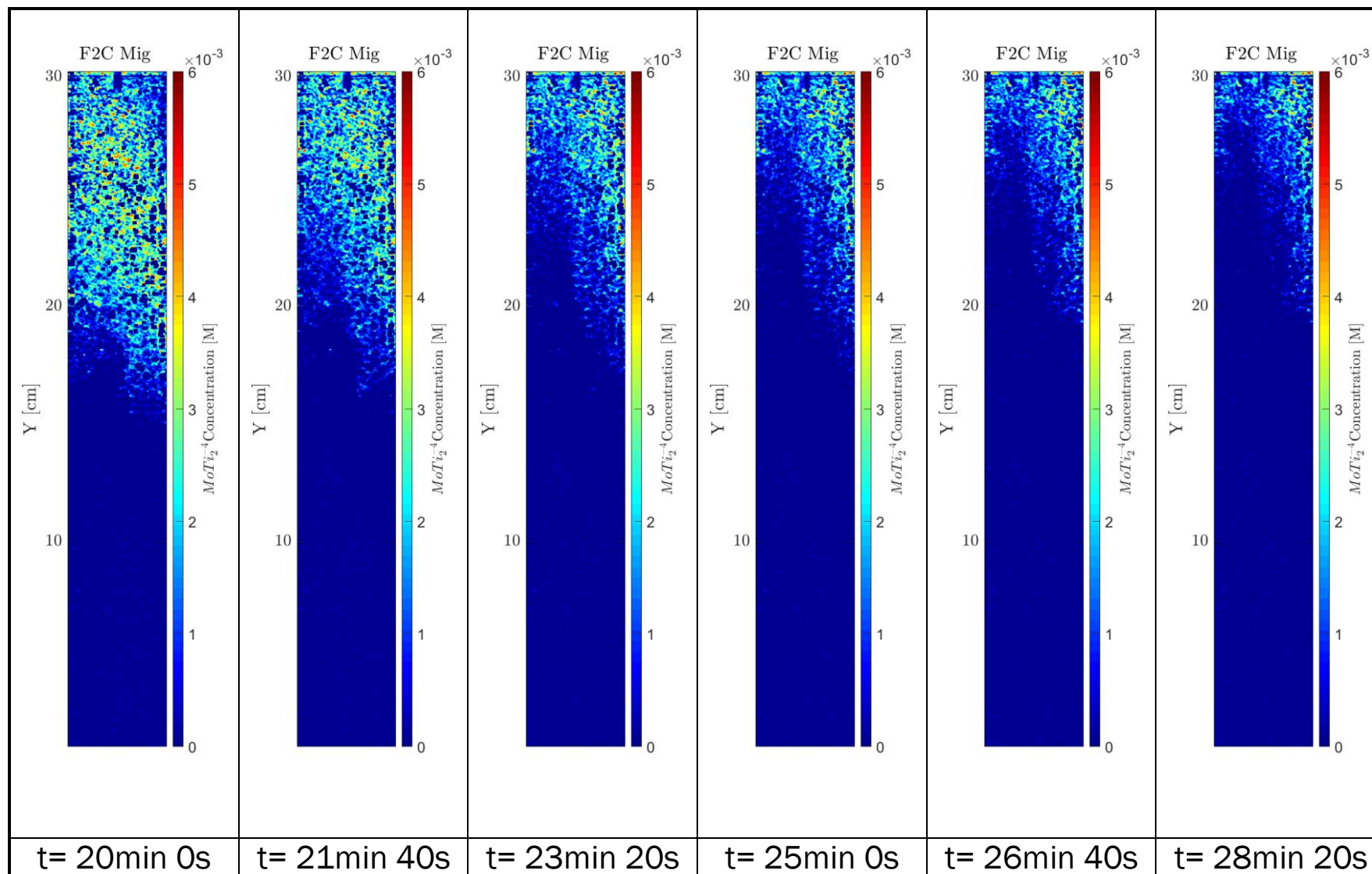


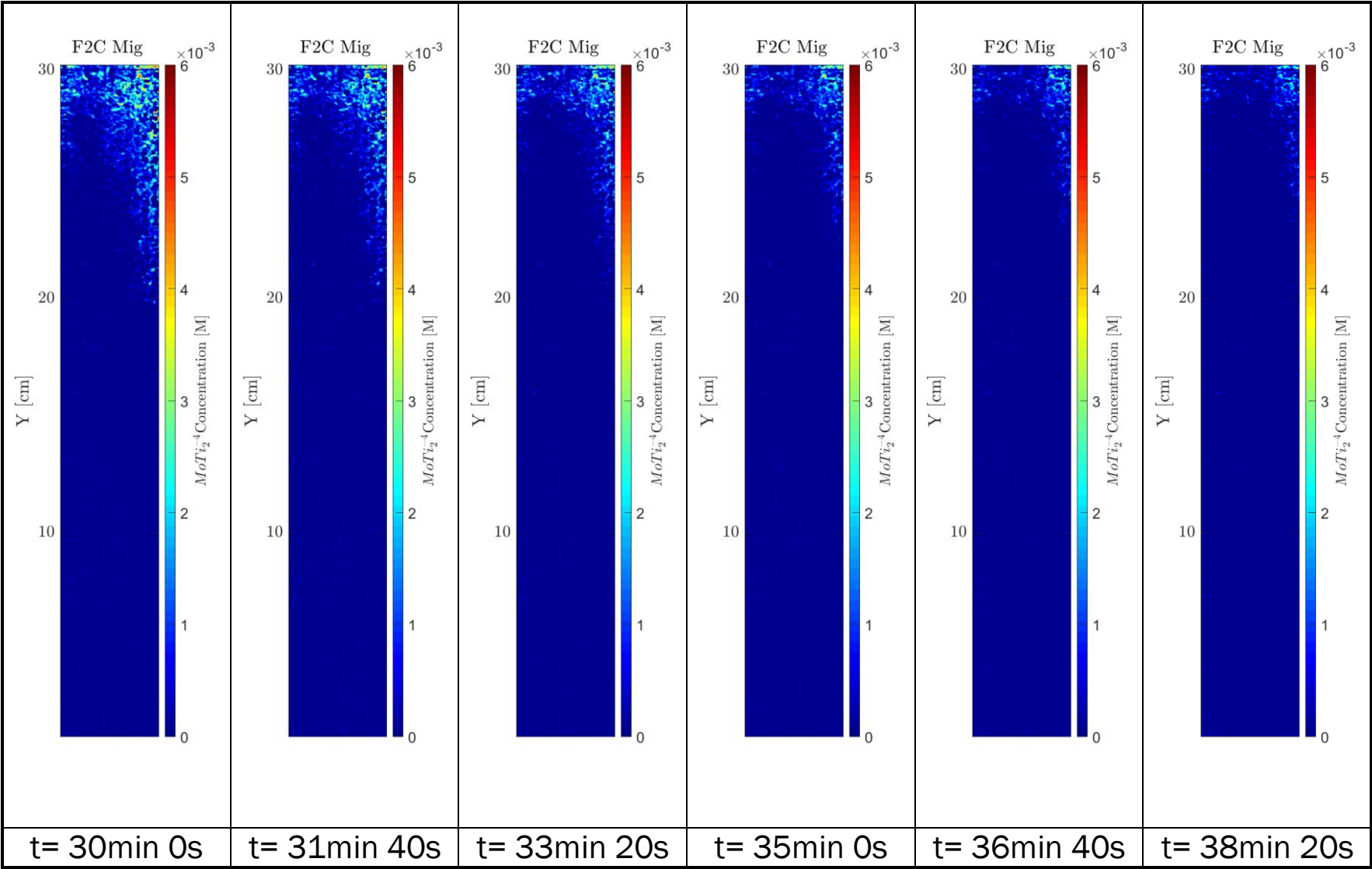
**ASSAIG COLUMNNA F2C / MIG**



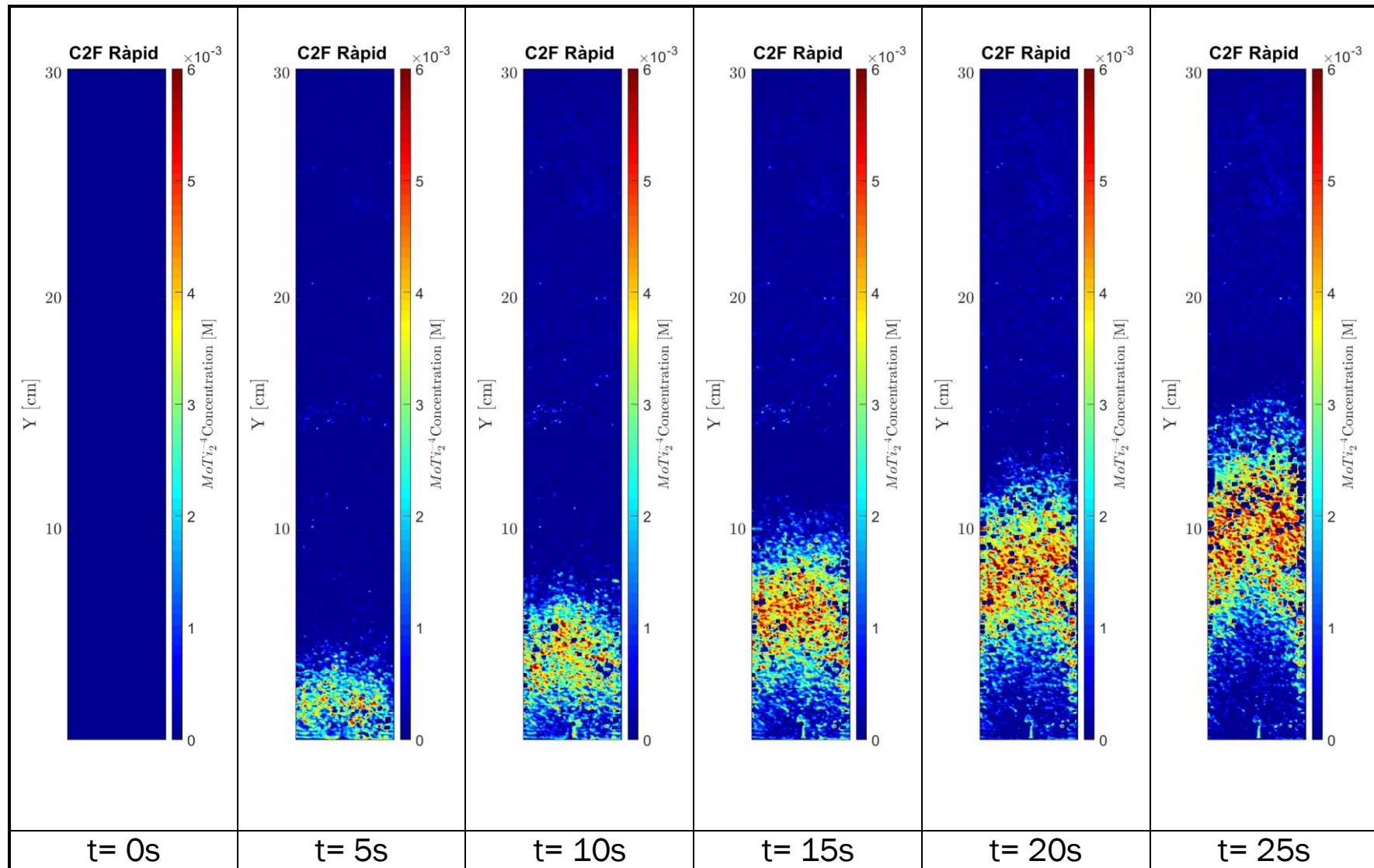


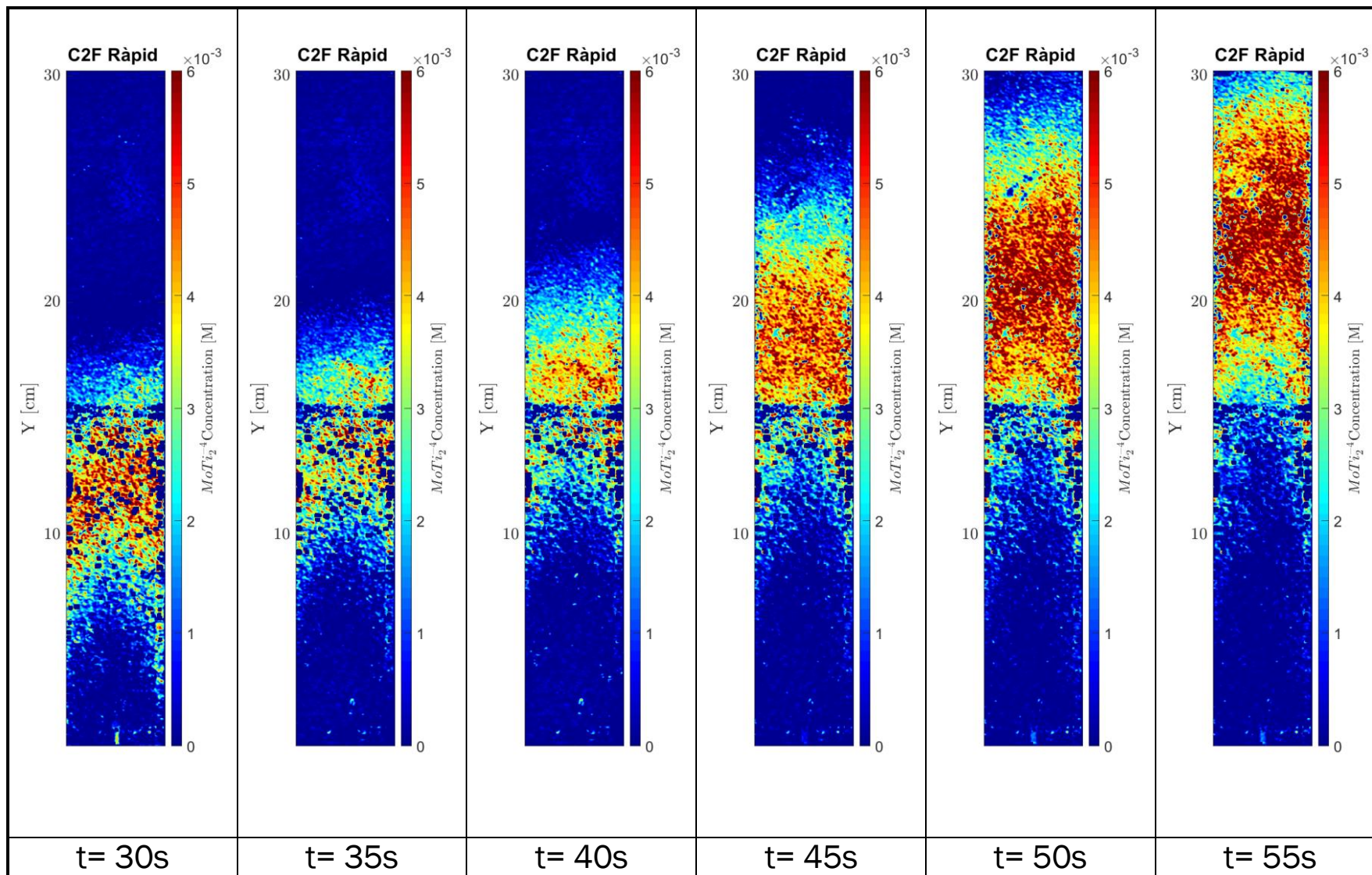


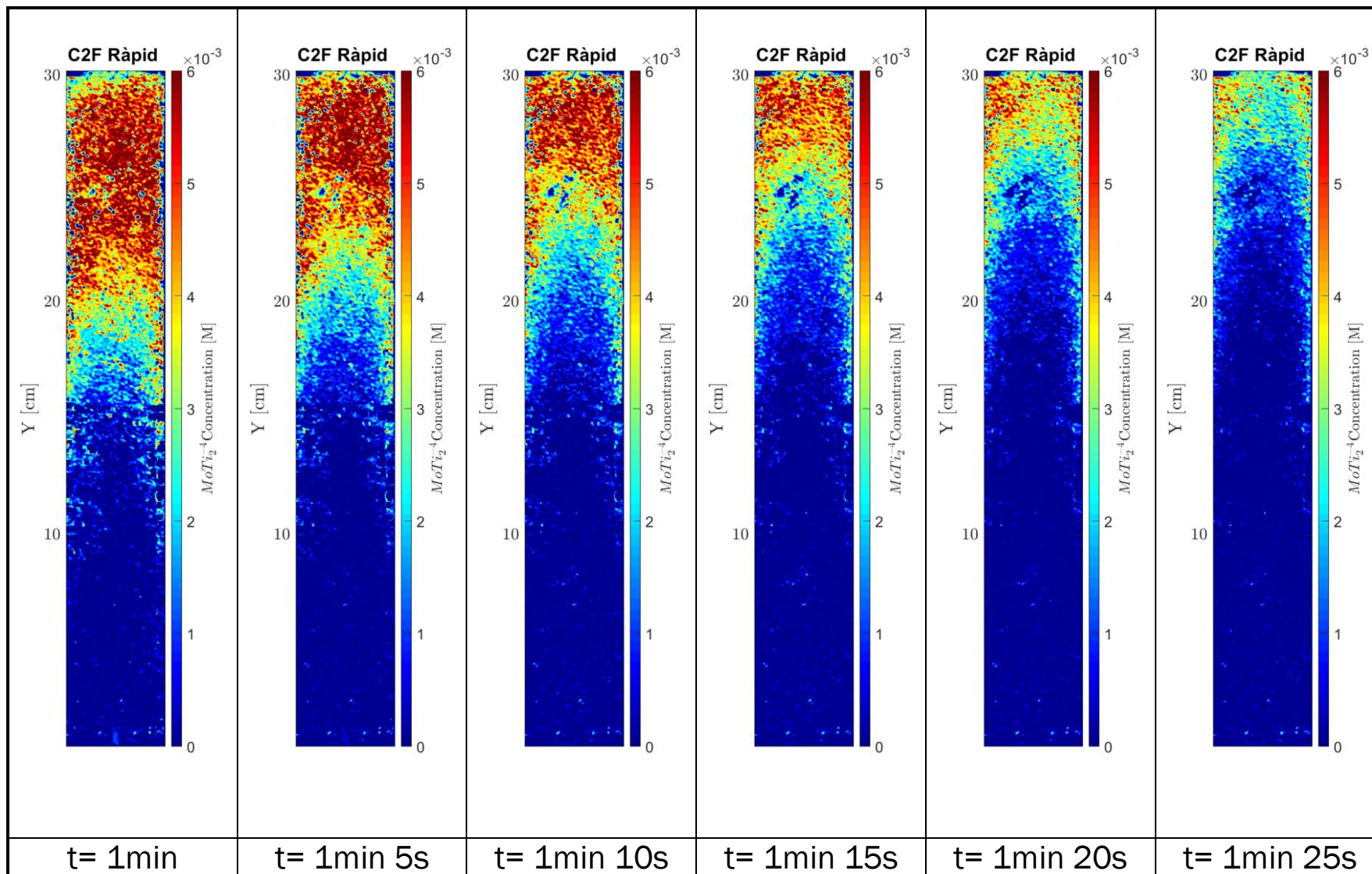




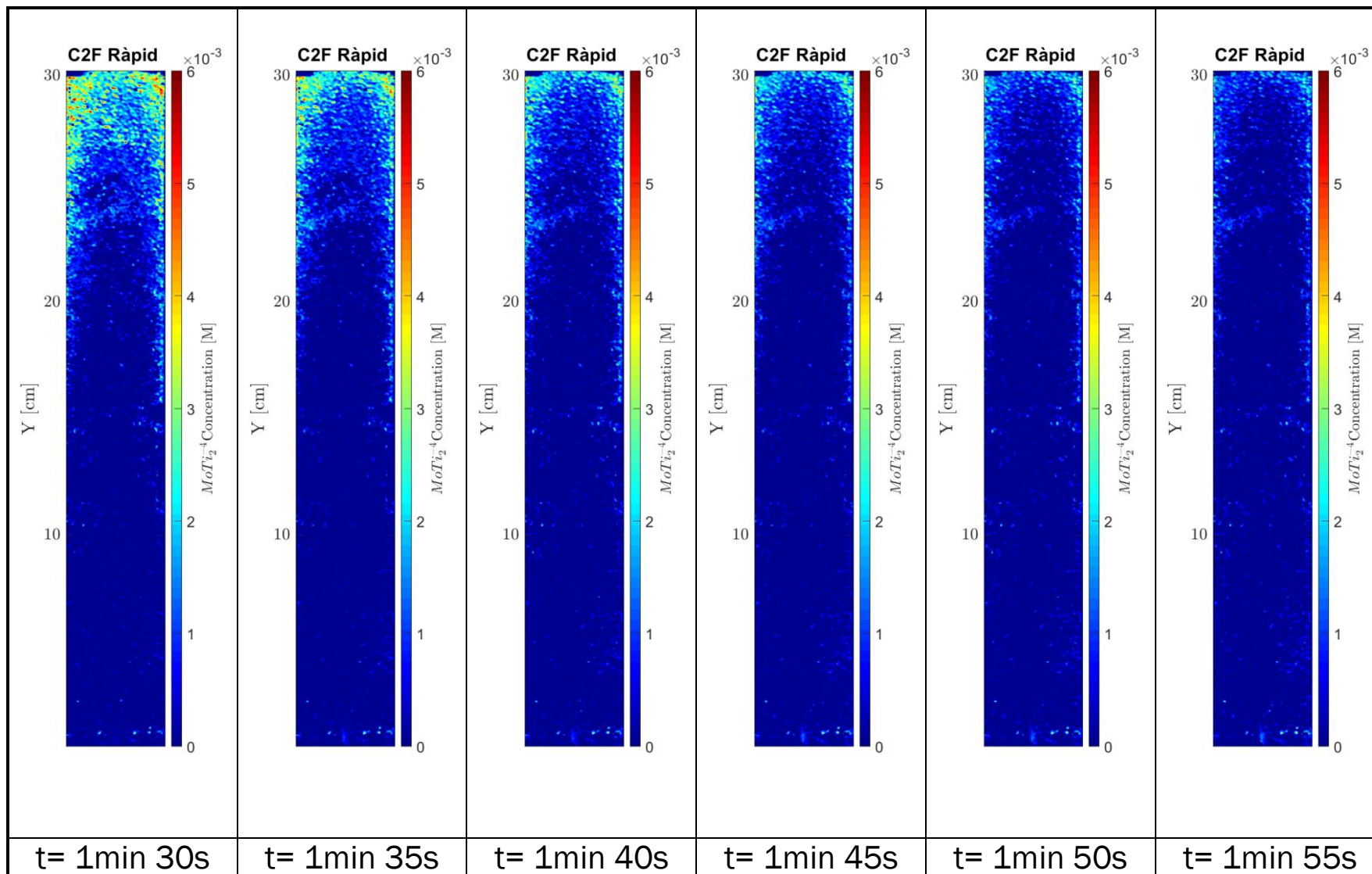
**ASSAIG COLUMNNA C2F / RÀPID**











**ASSAIG COLUMNNA C2F / MIG**

