

Algoritmo matemático eficiente para la resolución, por el método de diferencias finitas, de la ecuación de difusión-advección acoplada a modelos cinéticos de transferencia de pseudo-primer orden*

Haydn Barros^{1**}, José María Abril², Laszlo Sajo-Bohus¹, Eduardo Greaves¹
y Daniel Palacios¹

¹Universidad Simón Bolívar, Laboratorio de Física Nuclear, FE1. Apdo. 89000. Caracas, Venezuela. ²Universidad de Sevilla, Dpto. Física Aplicada I. EUITA. C/ Utrera, km 1. C.P. 41013. Sevilla. España.

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 10-04-06

Resumen

Los modelos cinéticos de pseudo-primer orden han demostrado su utilidad para estudiar el comportamiento de una gran variedad de sustancias: radionúclidos, metales pesados, pesticidas, petróleo, etc., siendo capaces de describir los procesos de intercambio con el sustrato o la retención de fluidos en estructuras porosas. Sin embargo, los modelos hidrodinámicos que incluyen la simulación de dichos procesos, están limitados por las exigencias computacionales que se derivan de resolver simultáneamente la difusión-advección y el transporte reactivo. En este trabajo se presenta un algoritmo que permite realizar éste cálculo reduciendo el tiempo de cómputo (hasta diez mil veces).

Palabras clave: Difusión-advección; medios porosos; modelización numérica; transporte reactivo.

Efficient algorithm to solve simultaneously advection-diffusion coupled with first order kinetics

Abstract

The pseudo first order kinetic models have shown its usefulness to study the behavior of a great variety of substances: radionuclides, heavy metals, pesticides, oil, etc. These models are able to describe the complex exchange processes with the substrates or the partial retention of fluids in the porous structures. However, the hydrodynamic models which incorporate the numerical simulation of those processes are limited due to the computing exigencies when resolving the diffusion-advection together with the reactive transport. In this work we present an algorithm that allows this calculation reducing the computing time (up to 10 thousand times).

Key words: Advection-diffusion; numerical modeling; porous media; reactive transport.

* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, Universidad del Zulia, Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

** Autor para la correspondencia. E-mail: hbarros@usb.ve

Introducción

Existen dos situaciones de interés en las que se hace necesario considerar el intercambio entre una sustancia disuelta en un fluido y el medio poroso en el cual éste fluye: *a)* la adsorción/desorción entre el sustrato sólido y la fase líquida, y *b)* la difusión de dicha sustancia hacia (o desde) porciones estáticas del fluido que son retenidas en cavidades ciegas del medio poroso. El así llamado proceso de transferencia ha sido ampliamente estudiado en los últimas décadas (1-6). A las sustancias (originalmente disueltas en el fluido) que experimentan este tipo de procesos, en general, se les conoce como trazadores reactivos. La resolución de la difusión-advección de un trazador reactivo a través de un medio poroso, por diferencias finitas, tiene importantes limitaciones. En muchos casos la resolución temporal necesaria es excesivamente fina, ya que los tiempos característicos de la transferencia pueden ser cortos (minutos). De hecho, los términos de transferencia introducen la condición de estabilidad $\Delta t < 1 / k_{\max}$, donde k_{\max} es el máximo coeficiente de transferencia que aparece. Esta condición equivale a la que introduce la advección-difusión ($\Delta t < \Delta x / v$, $\Delta t < \Delta x^2 / 2D$). Una manera de resolver el problema es incorporar la solución analítica de la transferencia al esquema numérico de la difusión-advección

Materiales y Métodos

Solución analítica de un modelo de transferencia

A continuación se presenta la solución analítica de un modelo de transferencia y su aplicación a un esquema semi-analítico de difusión-advección (de un trazador reactivo) a través de un medio poroso. Como ejemplo se escogen tres reacciones paralelas, aunque la situación sería equivalente para cualquier otro modelo de pseudo primer orden.

$$\begin{aligned} \frac{da_0}{dt} &= -(k_{11} + k_{12} + k_{13}) \cdot a_0 + k_{21} \cdot a_1 + k_{22} \cdot a_2 + k_{23} \cdot a_3 \\ \frac{da_i}{dt} &= +k_{1i} \cdot a_0 - k_{2i} \cdot a_i \quad (\text{con } i = 1, 2 \text{ y } 3) \end{aligned} \quad [1]$$

a_0 es la concentración en la fase fluida y a_1, a_2 y a_3 son las concentraciones en tres sitios estáticos diferentes (debido a adsorción o a retención). Las concentraciones están expresadas en unidades de masa por unidad de volumen de muestra total (sustrato más fluido) y en todos los casos los coeficientes cinéticos k_{ij} representan tasas de transferencia ($k_{ij} \geq 0$, hacia o desde) entre los correspondientes compartimientos; dichos coeficientes tienen unidades de T^{-1} . La solución de este tipo de ecuación es una suma de funciones exponenciales, cada una con un tiempo característico determinado:

$$a_i(t) = C_{i0} + C_{i1}(e^{-t/\tau_1} - 1) + C_{i2}(e^{-t/\tau_2} - 1) + C_{i3}(e^{-t/\tau_3} - 1) [2]$$

Supondremos conocidos los coeficientes k_{ij} , así los tiempos característicos se obtienen a partir de los autovalores del sistema ($t_i = -s_i^{-1}$) y las amplitudes asociadas a cada compartimiento a partir de las condiciones iniciales, por medio de las siguientes expresiones, las mismas se simplifican gracias al uso de algunas variables auxiliares:

$$\begin{aligned} K_i &= a_0(0) \sum_{i=1}^3 k_{2i} + \sum_{i=1}^3 k_{2i} a_i(0) \\ K_{ii} &= a_0(0) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^3 k_{2i} k_{2j} + \sum_{i=1}^3 k_{2i} (k_{2i+1} + k_{2i+2}) a_i(0) \end{aligned} \quad [3]$$

Cíclica

Las amplitudes de las concentraciones en todas las fases son:

$$\begin{aligned} C_{00} &= -\frac{k_{21} k_{22} k_{23}}{s_1 s_2 s_3} \sum_{i=0}^3 a_i(0), C_{n0} = \frac{k_{1n}}{k_{2n}} C_{00} \\ y C_{nm} &= \frac{k_{1n}}{s_m + k_{2n}} C_{0m} \quad (n \text{ y } m \text{ } 1, 2 \text{ y } 3) \\ C_{0m} &= \frac{s_m (s_m [a_0(0) - C_{00}] + K_i + C_{00} \sum_{i=1}^3 s_i) + K_{ii} - \frac{C_{00}}{2} \sum_{i \neq j}^3 s_i s_j}{(s_m - s_i)(s_m - s_j)} \quad (\text{con } i \neq j \neq m) \end{aligned}$$

(m de 1 a 3)

$$a_n(t) = \sum_{m=0}^3 C_{nm} e^{s_m \cdot t} \quad (n \text{ de } 0 \text{ a } 3 \text{ y } S_m < 0) \quad [4]$$

Esta solución es válida para sistemas homogéneos, así supondremos que existe homogeneidad dentro de cada capa de sedimentos de ancho dx . Se utilizará la solución anterior en cada capa de sedimento, obteniéndose así la solución exacta de la distribución del trazador dentro de cada capa. La ecuación diferencial que hemos resuelto corresponde a un caso particular del problema de Cauchy en el que sólo nos interesaba el sistema homogéneo. Pero para poder utilizar dicha solución en el esquema de diferencias finitas, es necesario agregarle el aporte difusivo-advectivo. Se resuelve el sistema general por medio del método de variación de parámetros basándonos en la solución de Euler del sistema homogéneo (Ecuación 4). Dicho aporte difusivo-advectivo (Δa_w) aparece sólo vinculado a la fase fluida (fase móvil). El sistema correspondiente será idéntico al anterior (Ecuación 1) agregando $\Delta a_w \neq 0$ a la primera ecuación:

$$\frac{da_0}{dt} = -(k_{11} + k_{12} + k_{13}) \cdot a_0 + k_{21} \cdot a_1 + k_{22} \cdot a_2 + k_{23} \cdot a_3 + \Delta a_w \quad [5]$$

La solución es hallada para el caso general, ya que representará el estado instantáneo de cada compartimiento en la capa correspondiente:

$$a_0(t) = a_0(t)_{(\Delta a_w=0)} + \Delta a_w f_0(t)$$

$$a_n(t) = a_n(t)_{(\Delta a_w=0)} + \Delta a_w f_n(t), \text{ donde}$$

$$f_0(t) = \frac{\prod_{l=1}^3 (s_0 + k_{2l})}{\prod_{l=1}^3 (s_0 - s_l)} \frac{t}{k_{2n}} + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{e^{s_j \cdot t} - 1}{s_j} \cdot \frac{\prod_{l=1}^3 (s_j + k_{2l})}{\prod_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^3 (s_j - s_l)} \right) \text{ y}$$

$$f_n(t) = k_{ln} \left[\frac{\prod_{l=1}^3 (s_0 + k_{2l})}{\prod_{l=1}^3 (s_0 - s_l)} \frac{t}{k_{2n}} + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{e^{s_j \cdot t} - 1}{s_j (s_j + k_{2n})} \cdot \frac{\prod_{l=1}^3 (s_j + k_{2l})}{\prod_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^3 (s_j - s_l)} \right) \right] \quad [6]$$

donde se ha introducido s_0 (el autovalor nulo de la matriz de coeficientes) y las soluciones del sistema homogéneo $a_n(t)_{(\Delta a_w=0)}$. Se puede apreciar que el aporte Δa_w aparece como un término separado de la solución homogénea y que los factores f_n no dependen de las concentraciones instantáneas (aquí denotadas como iniciales).

Aplicación de la solución analítica al esquema numérico

Así, las únicas cantidades que se calculan dentro del bucle temporal son C_{nk} y Δa_w , ya que dependen del estado instantáneo del sistema. Una vez escogido un paso de tiempo, se calculan (antes del bucle temporal) los factores f_n y las exponenciales de la combinación lineal de la solución homogénea. El esquema se podría resumir así:

Antes del bucle temporal

- Definición del paso de tiempo dt y cálculo de $f_0(dt)$, $f_n(dt)$ y $E_m = e^{s_m \cdot dt}$

Dentro del bucle temporal

Cálculo de K_v , K_u y C_{nm} , entendiéndose que la transferencia ocurre en un tiempo dt y que los $a_n(0)$ se refieren a las concentraciones del paso de tiempo anterior.

- Cálculo de la solución homogénea:

$$a_n (\Delta a_w=0) = \sum_{m=0}^3 E_m C_{nm}$$

- Cálculo del aporte difusivo-advectivo Δa_w .
- Cálculo de la solución que incluye el aporte difusivo:

$$a_n(t) = a_n(t)_{(\Delta a_w=0)} + f_n(dt) \Delta a_w \quad (\text{con } n \text{ de } 0 \text{ a } 3)$$

Resultados y Discusión

En algunos casos, cuando se describe la transferencia en términos de reacciones de primer orden y se fijan condiciones iniciales y de contorno especiales, se pueden conseguir soluciones analíticas. A continuación

se comparan algunos de estos casos con los resultados del método desarrollado. Por sencillez utilizaremos un solo tiempo característico de transferencia, así se tendrán sólo dos coeficientes cinéticos k_{11} y k_{21} .

Caso 1. Si la transferencia es aproximada por un coeficiente de distribución, entonces el coeficiente de difusión efectivo se puede expresar como $D_e = D_s / (1 + k_d)$ (Krezoski et al. 1984). Como las concentraciones están expresadas en unidades de masa por unidad de volumen de muestra total, podemos definir un k_d adimensional. Si además las condiciones iniciales y las condiciones de borde son $a_s(x, 0) = 0$ y $a_w(0, t) = a_0$, las soluciones para las fases fluida (a_w) y estática (a_s) son:

$$a_w(x, t) = a_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) \text{ y } a_s(x, t) = k_d \cdot a_w(x, t)$$

Éstas se compararán con las simulaciones del esquema semi-analítico que incorpora k_{11} y k_{21} estudiando la convergencia de las mismas a medida que k_{11} y k_{21} crecen manteniendo constante el cociente $k_d = k_{11}/k_{21}$. El comportamiento de dichas simulaciones debe converger al de esta solución a medida que los coeficientes cinéticos son mayores. Los diferentes valores de k_{11} y k_{21} mantienen su cociente, k_d , con un valor

igual a 10. En la Figura 1 se presenta una de las gráficas donde tanto el valor de a_0 como las unidades de concentración son arbitrarios. El esquema semi-analítico converge a la solución analítica a medida que k_{11} y k_{21} son mayores, aunque no se cumpla con el criterio de estabilidad $\Delta t < 1 / k_{máx}$.

Caso 2. Difusión de un trazador reactivo que experimenta una adsorción irreversible y que además tiene la condición de contorno siguiente:

$$a_w(0, t) = a_0 e^{-k_{11} t}$$

en ese caso la ecuación diferencial de la fase líquida se puede escribir como:

$$\frac{\partial a_w}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 a_w}{\partial x^2} - k_{11} \cdot a_w$$

y su solución esta dada por la siguiente expresión:

$$a_w(x, t) = a_0 e^{-k_{11} t} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right)$$

En este ejemplo se utilizó un valor de $k_{11} = 1$. El resultado semi-analítico se compara con esta solución en la Figura 2. Nuevamente el esquema semi-analítico converge. Se observan pequeñas diferencias en las pri-

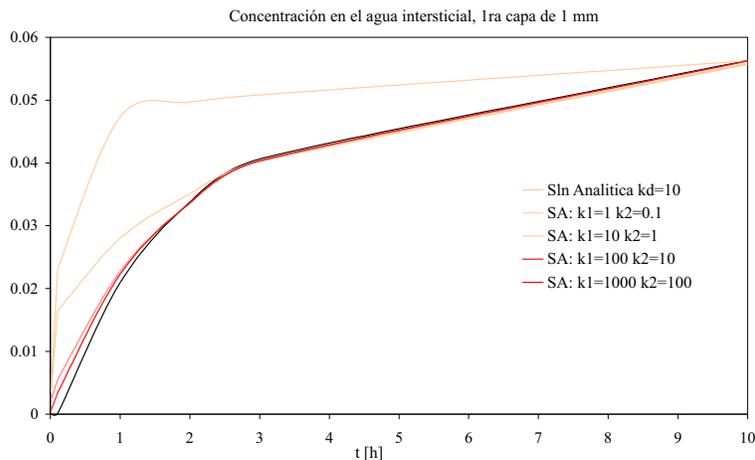


Figura1. Comparación entre el esquema semi-analítico (SA) que converge a un k_d y la solución analítica. Fase disuelta en la primera capa de 1 mm de espesor. Se utilizó $dt = 0.01$ horas y $dx = 0.1$ cm.

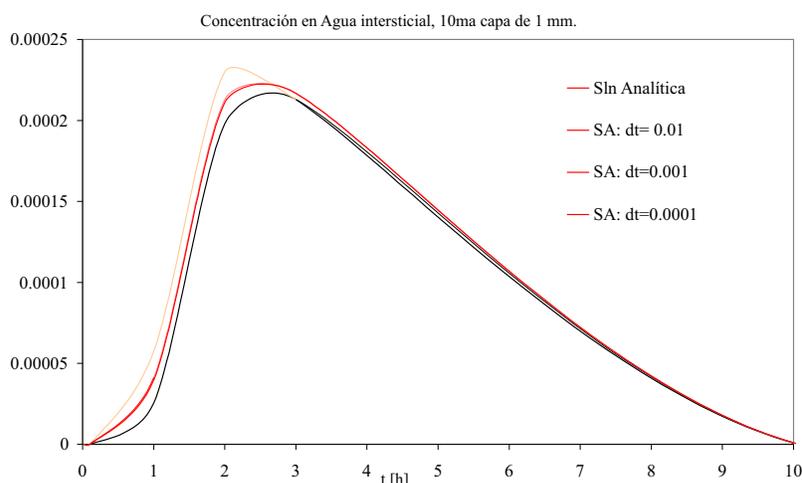


Figura 2. Comparación entre el esquema semi-analítico (en el caso irreversible) y la solución analítica. En ambos casos se representa la fase fluida de la décima capa para distintos pasos de tiempo.

meras horas (las cuales son más acusadas a medida que penetramos en el perfil) pero después de pocas horas se hacen inapreciables incluso para los pasos de tiempo más grandes. Estas diferencias están relacionadas con la discretización espacial que resuelve la difusión.

Caso 3. Difusión con una reacción reversible, con las siguientes condiciones:

$$a_w(0, t) = \frac{a_0}{2s_1} ((s_1 + k_{21})e^{+s_1 t} + (s_1 - k_{21})e^{-s_1 t}),$$

$$a_w(x, 0) = a_0 e^{-\sqrt{k_t/Ds}} \text{ y } a_s(x, 0) = 0$$

siendo $s_1 = \sqrt{k_1 \cdot k_t}$ el tiempo característico y $k_t = k_{11} + k_{21}$. El sistema a resolver sería:

$$\frac{\partial a_w(x, t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 a_w}{\partial x^2} - k_{11} \cdot a_w + k_{21} a_s$$

$$\frac{\partial a_s(x, t)}{\partial t} = k_{11} \cdot a_w - k_{21} a_s$$

y, después del cálculo, su solución se puede escribir como:

$$a_w(x, t) = \frac{a_0}{2s_1} ((s_1 + k_{21})e^{+s_1 t} + (s_1 - k_{21})e^{-s_1 t}) \cdot e^{-\sqrt{k_t/Ds} \cdot x}$$

$$a_s(x, t) = \frac{k_{11} \cdot a_0}{2s_1} (e^{+s_1 t} - e^{-s_1 t}) \cdot e^{-\sqrt{k_t/Ds} \cdot x}$$

En la Figura 3 se compara la presente solución con las simulaciones. El esquema semi-analítico converge a las pocas horas. En éste y en los ejemplos anteriores las diferencias observadas tienen su origen en las limitaciones propias (dx) del esquema de diferencias finitas utilizado para describir la difusión. De hecho se confirmó que aumentando la resolución espacial estas diferencias disminuyen.

Conclusiones

Los resultados ponen de manifiesto la validez del esquema semi-analítico. Los pasos de tiempo que requiere el modelo semi-analítico están dados por el criterio de estabilidad del esquema difusivo-advectivo; esto hace que sean mucho mayores que los pasos de tiempo que requeriría el esquema de diferencias finitas, cuyo criterio de estabilidad es el de la cinética. Por ejemplo, si el mayor

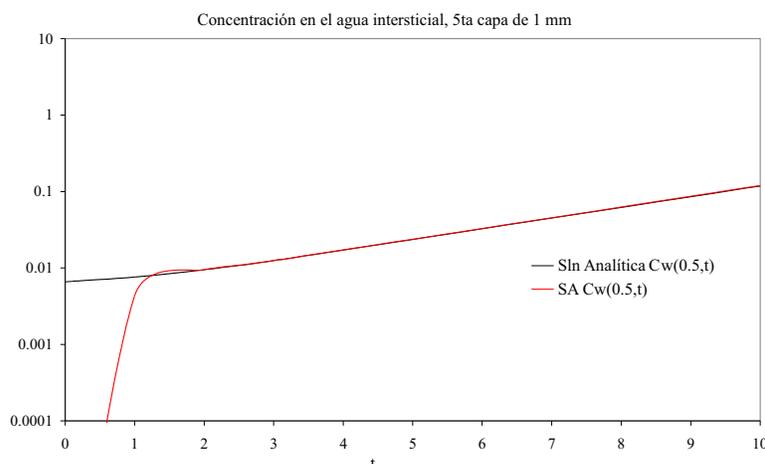


Figura3. Solución exacta del esquema reversible y su solución por medio del esquema semi-analítico. Las curvas corresponden a la fase fluida en la quinta capa del sustrato. $k_{11}=1$ y $k_{21}=0.1$.

de los coeficientes k_y es del orden de $100 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ la discretización impuesta por la cinética es de $dt < 0.01 \text{ [h]}$. Sin embargo, la condición de estabilidad del esquema difusivo, calculada para valores típicos ($dx = 1 \text{ [mm]}$ y $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{h}^{-1}\text{]}$), da valores de alrededor de $dt < 100 \text{ [h]}$; es decir, hasta 10 mil veces mayores. Esto demuestra que el esquema propuesto es mucho más eficiente, sobre todo en los casos en los que la transferencia sea rápida. Este método puede ser aplicado a cualquier caso de difusión-advección acoplado a modelos cinéticos de 1^{er} orden.

Referencias Bibliográficas

1. NIELSEN D.R., BIGGAR J.W. *Proc Soil Sci Soc Amer* 25(1): 1-5, 1961.
2. VAN GENUCHTEN M.TH., WIERENGA P.J. *Soil Sc Soc Amer Journal* 40(4): 473-480, 1976.
3. KREZOSKI J.R., ROBBINS J.A., WHITE D.S. *Journal of Geophysical Research* 89(B9): 7937-7947, 1984.
4. ROBBINS J.A., HUSBY-COUPÉLAND K., WHITE D.S. *Journal of Great Lakes Research* 19: 335-347, 1984.
5. SMITH J.T., COMANS R.N.J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(6): 995-1004, 1996.
6. BARROS H., LAISSAOUI A., ABRIL J.M. *The Science of the Total Environment* 319: 253-267, 2004.