

PROGRAMACIÓN ORIENTADA A OBJETOS APLICADA A LA MODELACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO EN MEDIOS POROSOS

**Pablo A. Gamazo^a, Sergio A. Bea^b, Luit J. Slooten^c, Jesús Carrera^c, Maarten W.
Saaltink^d and Marcelo Bondarenco^a**

*a Departamento del agua, Regional Norte, Universidad de la República, Gral. Rivera 1350, 50000,
Salto, Uruguay, gamazo@unorte.edu.uy*

b CONICET-IHLLA, República de Italia 780, 7300, Azul, BA, Argentina, sabea@faa.unicen.edu.ar

*c GHS, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA), CSIC, c/ Lluís Solè Sabarís
s/n, 08028 Barcelona, España, jcrgeo@cid.csic.es*

*d GHS, Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña, c/Jordi
Girona 1-3, 08034 Barcelona, España, maarten.saaltink@upc.edu*

Palabras clave: Programación orientada a objetos, modelación transporte reactivo, ecuaciones acopladas.

Resumen. La modelación del transporte reactivo implica la resolución de varios fenómenos acoplados: flujo de fases fluidas, transporte de especies y energía, y reacciones químicas. Existen diferentes técnicas para tratar con este acoplamiento que son más o menos adecuadas dependiendo del problema a resolver. En este trabajo se discute la importancia de la flexibilidad en los códigos de transporte reactivo y como la programación orientada a objetos puede facilitar este aspecto. También se presenta Proost, un código orientado a objetos que permite resolver problemas de transporte reactivo resolviendo el acoplamiento de las ecuaciones de diferentes maneras. Se presentan las principales clases de Proost, sus interacciones y se discuten algunas aplicaciones.

1. INTRODUCCIÓN

La modelación de transporte reactivo (MTR) en medios porosos implica resolver una serie de fenómenos: flujo de fases, transporte de solutos, transporte de energía y reacciones químicas (Steeffel *et al.* 2005). La resolución individual de estos fenómenos puede llegar a ser compleja. La MTR implica dificultades que van más allá de las asociadas a cada fenómeno debido al acoplamiento entre los mismos (Lichtner 1996). Los efectos de acoplamiento a considerar y la estrategia de solución óptima dependen de la naturaleza del problema a resolver y pueden variar de manera significativa en función del caso. Por ejemplo, la mayoría de los programas de transporte reactivo desacoplan la conservación de fases (como la ecuación de flujo) de los cálculos de transporte reactivo (Xu and Pruess 1998, Clement *et al.* 1998, Mayer 2002, van der Lee 2003, Saaltink *et al.* 2004, Parkhurst *et al.* 2004, Mills *et al.* 2007, Molins and Mayer 2007). Este enfoque es conveniente para la mayoría de los casos, sin embargo un solución numéricamente acoplada será más adecuado para los casos en los que los fenómenos involucrados están acoplados fuertemente (Wissmeier and Barry, 2008, Gamazo *et al.* 2012).

La elección del grado de acoplamiento puede estar definida por el esquema numérico adoptado. Por ejemplo, dos grandes familias de métodos son considerados para problemas de transporte reactivo. Por un lado están los métodos secuenciales (SIA o SNIA) que adoptan técnicas de división de operadores para desacoplar las ecuaciones de transporte de componentes. Por otro lado los métodos de sustitución directa (DSA) resuelven todas las ecuaciones de manera simultánea. Varios autores han estudiado estos métodos (Steeffel and MacQuarrie, 1996, Saaltink *et al.* 2001) y concuerdan en que los métodos DSA son más robustos, pero hay casos en los que el SIA es más conveniente si se tiene en cuenta la relación “precisión - eficiencia numérica”.

En resumen, la técnica de acoplamiento para la MTR depende del problema a resolver. Por lo tanto, los códigos de simulación para la MTR deberían ser flexibles en cuanto a la técnica de acoplamiento a considerar. Otro aspecto importante para incrementar la “vida útil de los códigos” es la adopción de un diseño extensible. Varios autores han señalado que la programación orientada a objetos (POO) facilita la implementación de los aspectos mencionados (Fenvesm 1990, Filho and Devloo 1991, Khan *et al.* 1995, Commend and Zimmermann 2001). El objetivo de este trabajo es presentar una estructura OO para la MTR que permite considerar diferente niveles de acoplamiento.

2. ECUACIONES A RESOLVER

La MTR implica plantear diferentes principios de conservación (masa y energía), expresados como ecuaciones en derivadas parciales (EDP), y varias leyes constitutivas y termodinámicas (tales como curvas de retención o leyes de acción de masa) expresadas como ecuaciones algebraicas. La ley de Darcy es considerada para representar la conservación de la cantidad de movimiento.

2.1. Ecuación de conservación general

La conservación de una entidad física ε puede ser expresada como:

$$\frac{\partial S_{\varepsilon}}{\partial t} = -\sum_v \nabla \mathbf{j}_{\varepsilon,v} + F_{\varepsilon} \quad (1)$$

Donde S_ε es la cantidad de ε por unidad de volumen de medio, $\mathbf{j}_{\varepsilon,v}$ es el flujo de ε debido a la fuerza motora v (como advección o difusión), y F_ε es un término fuente sumidero. Al involucrar derivadas espaciales y temporales las ecuaciones de conservación toman la forma de ecuaciones en derivadas parciales.

2.2. Leyes constitutivas y termodinámicas

En la literatura existen varios modelos para la densidad, viscosidad y coeficientes de difusión para las fases móviles. Los parámetros de estos modelos están expresados como una función explícita de la composición de las fases, la presión y la temperatura. Varios modelos (como los de van Genuchten o Brooks-Corey) expresan la saturación y permeabilidad relativa en función de la presión capilar y la tensión superficial. Todas estas relaciones producen un sistema local de ecuaciones que es válido en cada punto del dominio.

Las relaciones termodinámicas también forman parte de este sistema local de ecuaciones. De estas se destacan las reacciones químicas, las cuales normalmente son expresadas a través de leyes de acción de masa en la MTR (e.g. Steefel and MacQuarrie 1996, Saaltink et al. 1998). También son necesarios modelos de actividad (como los de Debye-Hückel (1923) o Pitzer (1973)) o expresiones para reacciones cinéticas (como los de Monod o Lasaga (Mayer et al. 2002)).

Las relaciones constitutivas y termodinámicas definen un set de ecuaciones algebraicas (EA) que deben ser resueltas de manera simultánea con los principios de conservación expresadas como EDP.

2.3. Solución numérica de las ecuaciones

Métodos como las diferencias finitas o los elementos finitos son empleados para aproximar las derivadas espaciales o temporales en las EDP. Estos métodos dan lugar a un conjunto de ecuaciones que representan los principios de conservación para porciones discretas del dominio (nodos o celdas). A diferencia de las leyes constitutivas o termodinámicas estas ecuaciones no son locales, por lo tanto las ecuaciones en una porción del dominio depende de otras porciones. Como los modelos constitutivos y termodinámicos (EA) involucran variables que aparecen en las EDP, ambos conjuntos de ecuaciones deben resolverse simultáneamente y existen diferentes enfoques para resolver este acoplamiento.

3. ANÁLISIS Y ORGANIZACIÓN DE CLASES PARA LA MTR

De acuerdo a la filosofía de la POO, la solución numérica de la MTR puede representarse por un grupo de objetos interactuando. Estos objetos pertenecen a clases que definen datos y funcionalidad comunes. De acuerdo a Filho and Devloo (1991), la definición de clases adecuadas es el primer y quizás más importante paso en el diseño de software en POO.

El análisis que se presenta a continuación está basado en la idea de que un modelo es un conjunto de ecuaciones (EDP y EA) que necesitan resolverse. Estas ecuaciones involucran varios campos (como concentraciones, densidad o porosidad) que están definidos en el mismo dominio. El dominio es discretizado y los campos son definidos en los distintos elementos discretos (nodos, celdas o elementos). Usando técnicas de discretización como elementos finitos o diferencias finitas se expresan las EDP como ecuaciones en diferencias. Este

conjunto de ecuaciones es resuelto junto a las EA de manera simultanea o utilizando técnicas de divisor de operadores para cada intervalo discreto de tiempo.

La anterior descripción señala una estructura de clases “natural” para el problema que se aborda. Las EDP comparten atributos como el dominio de definición, variables de estado o términos en la ecuación. También comparten funcionalidad como el cálculo de balance o la generación de un sistema matricial cuando son transformadas en un conjunto ecuaciones en diferencias. Por lo tanto, parece “natural” definir una clase asociada a las EDP la cual se denominará “Fenómeno”. Siguiendo un razonamiento análogo se define la clase “Proceso” como la clase cuyas instancias representan términos específicos de las EDP (ej. Advección, dispersión, etc.). La clase “Campo de Malla” define objetos que representan las distintas propiedades que varían en el espacio y en el tiempo. Para el sistema químico se considera la clase “Cheproo” definida por Bea et al. (2009). Todas estas clases producen un conjunto no lineal de ecuaciones en diferencias que es resuelto por la clase “Solver”. La estructura de clases propuesta se observa en la Figura 1 y a continuación se describe detalladamente cada una de las clases.

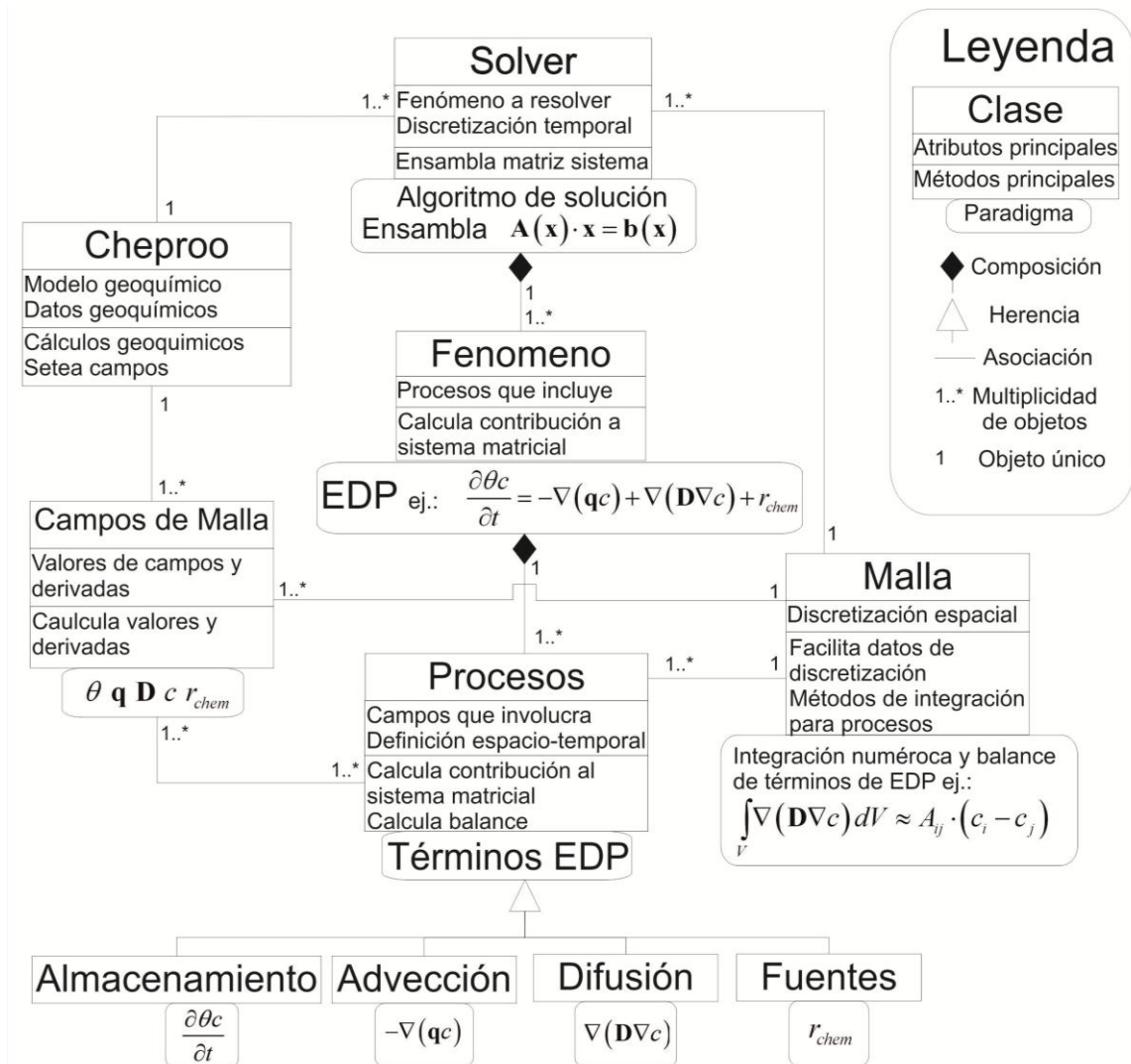


Figura 1 – Organización de clases en Proost. Cada caja representa una clase con sus atributos y métodos. Debajo de cada clase se presenta un paradigma de la misma.

3.1. Clase Fenómeno

Las EDP son el ingrediente principal de la MTR, ya que cada una representa un principio de conservación. Todas las EDP están compuestas por diferentes términos como almacenamiento, divergencia de flujos o términos fuente sumidero, y están sujetas a condiciones iniciales y de contorno. Por lo tanto, se define la clase “Fenómeno” para representar las EDP. Otros autores han definido clases similares en sus análisis (Meysman et al. 2003, Boivin and Ollivier-Gooch 2004, Kolditz and Bauer 2004). Los principales atributos de la clase “Fenómeno” son los términos que definen la EDP y las condiciones iniciales y de contorno. Los métodos incluyen el cálculo de balance y la contribución a las matrices que componen el sistema de ecuaciones en diferencias (que son la versión discreta de las EDP). Los valores de las variables incógnita del problema serán obtenidas de la resolución de este sistema de matricial.

Un objeto de la clase “Fenómeno” puede utilizarse para representar un principio de conservación en particular como la conservación de energía o de una especie química, o puede representar varios principios de conservación con ecuaciones similares como la conservación de varias especies o componentes químicos. Para este último caso la clase “Fenómeno” considera el hecho de que la misma ecuación aplica a los diferentes componentes y por lo tanto, se define una única EDP.

3.2. Clase Proceso

Los términos que componen las EDO (como almacenamiento o advección) y las condiciones de contorno que las restringen (como goteo) son representados como objetos de la clase “Proceso”. La naturaleza de cada término es definida vía herencia por clases especializadas (Figura 1).

Los principales atributos de esta clase son el espacio y el tiempo en que el “Proceso” actúa (por ejemplo la localización de un bombeo para un “Proceso” fuente-sumidero) y los campos que involucra (el caudal de bombeo para el ejemplo citado). Los métodos incluyen el cálculo de la contribución del proceso a la matriz del sistema y al balance global. Estos métodos son realizados a través de la clase Malla, donde todos los métodos de discretización e integración están encapsulados.

Los procesos son los “bloques básicos” para la construcción de las ecuaciones de conservación. Un “Fenómeno” se formula combinando diferentes “Procesos”. Esta clase facilita la expansibilidad del código ya que solamente nuevos términos (nuevas especializaciones de la clase “Proceso”) deben ser programados para expandir el conjunto de ecuaciones que pueden resolverse. También facilita el re uso de código, ya que un “Proceso” de diferentes ecuaciones es un objeto de la misma clase.

3.3. Clase Malla

Existen diferentes técnicas para la resolución numérica de EDP. Todas estas técnicas tienen en común el hecho de que definen una discretización del dominio (en nodos, elementos o celdas) y métodos para integrar los términos (Procesos) de la EDP (Fenómenos). Esta integración da lugar al sistema matricial del cual la solución de las EDP discretizadas es calculada.

Por lo tanto, todos los datos y funcionalidad que involucran la discretización espacial y los métodos de integración para la resolución de EDP (como elementos finitos o diferencias

finitas) definen la clase “Malla”. Varios autores han definido clases similares en sus análisis, sin embargo mucho de ellos separan en diferentes clases la discretización del dominio y los métodos de integración (Dubois-Pelerin and Pegon 1997, Masters et al. 1997, Zimmermann et al. 1998, Commend and Zimmermann 2001, Wang and Kolditz 2007).

El principal atributo de la clase Malla es la información de discretización del dominio (como las coordenadas de nodos o celdas y la conectividad entre los distintos elementos). Los métodos incluyen servicios de información sobre la discretización espacial (como el número de elementos discretos y su geometría), la integración de diferentes términos de ecuaciones de conservación (Procesos) sobre el dominio, y la evaluación de propiedades espaciales de variables como por ejemplo el cálculo de gradientes.

La clase “Malla” permite incorporar nuevos métodos numéricos de discretización-integración al añadir nuevas especializaciones de la clase. Dos especializaciones de la clase “Malla” están implementadas en Proost, la de elementos finitos y la de elementos mixtos.

3.4. Clase Campo de Malla

Otro elemento importante de la MTR son las EA que representan las leyes constitutivas y termodinámicas. Por lo tanto se define la clase “Campo de Malla” para representar la proyección de diferentes campos escalares, vectoriales o tensoriales en un dominio discreto. Los principales atributos de esta clase son los valores y derivadas de un campo para las distintas entidades discretas del dominio (nodos, elementos o celdas) y los parámetros de la función o ley constitutiva que representan. Los principales métodos de esta clase son los cálculos de valores y derivadas, y su interpolación sobre distintos puntos del dominio.

Esta clase facilita la expansibilidad del código ya que nuevas leyes constitutivas pueden añadirse fácilmente al código añadiendo nuevas especializaciones.

3.5. Clase Solver

Para la resolución de un conjunto de EDP y EA se debe definir la forma en que se considerará el acoplamiento de las ecuaciones y la técnica de resolución para sistemas no lineales (Newton-Raphson o Picard). Un objeto de la clase “Solver” es quien resolverá un conjunto de EDP siguiendo una estrategia de solución definida.

Los atributos de la clase “Solver” incluyen el conjunto de “Fenómenos” a resolver, la estrategia de acoplamiento, los parámetros de discretización temporal y los criterios de convergencia. Se requieren distintos métodos para ensamblar y resolver el sistema de matrices generado a partir de las ecuaciones en diferencias. Los sistemas matriciales son manejados a través de una clase llamada “Matriz” que encapsula la gestión de datos y las técnicas de solución.

“Solver” es la clase que más contribuye a la flexibilidad del código ya que puede setearse para resolver varias ecuaciones de conservación siguiendo diferentes estrategias. Por ejemplo, puede setearse para resolver una ecuación de conservación de fase estacionaria (para el cálculo de flujo) y luego resolver una ecuación de conservación de componente transitoria. También puede setearse para resolver de manera acoplada las ecuaciones de conservación de componentes y energía.

3.6. Clase Cheproo

Muchas de las variables geoquímicas afectan la evolución de un sistema pero no necesariamente aparecen explícitamente definidas en una EDP (p.ej., la actividad de las especies acuosas). Es por esta razón, y por la intrínseca complejidad de los cálculos geoquímicos, que todos los modelos y cálculos geoquímicos son encapsulados en una clase llamada “Cheproo”. Solamente las variables que aparecen en la EDP (tales como concentraciones totales o la densidad) son almacenadas en una clase especializada de “Campo de Malla” denominada “Campo químico de Malla”.

Todos los procesos geoquímicos están representados por la clase “Cheproo”. Esta clase encapsula dos clases diferentes asociadas entre si: La clase “Química Nodal” y la clase “Sistema Químico” (Figura 2-A). La clase “Química Nodal” contiene la información referente a la composición química y parámetros químicos (concentraciones de las especies, temperatura, capacidad de intercambio catiónico, etc.), mientras que la clase “Sistema Químico” describe un sistema geoquímico completo (especies químicas, reacciones y las leyes cinéticas, etc.). Ambas clases están asociadas entre sí, y las funciones que ofrece la clase “Sistema Químico” son usadas principalmente por la clase “Química Nodal”.

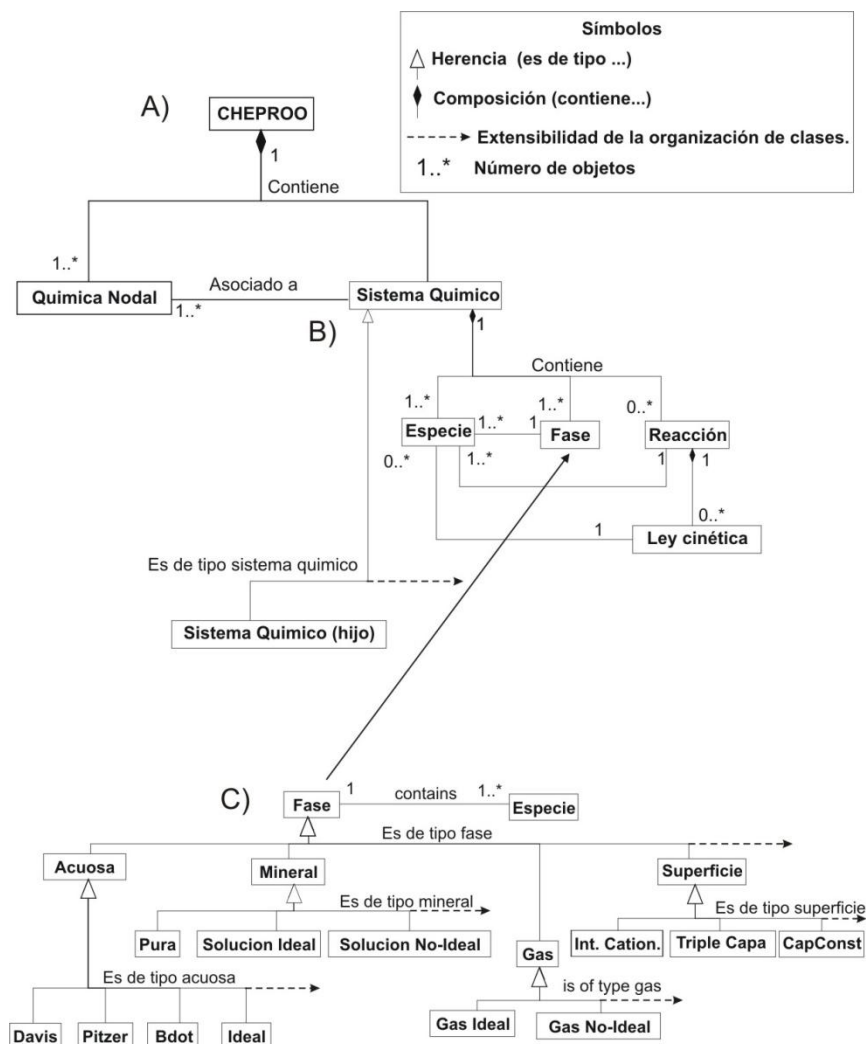


Figura 2 - Organización de clases de: Cheproo (A), Sistema químico (B), Fase (C).

3.6.1. Clase Sistema Químico

La descripción completa del sistema químico (excepto la información composicional que se encuentra en la clase Química Nodal), es contenida en la clase “Sistema Químico” (matriz estequiométrica, modelos termodinámicos, leyes cinéticas, etc.). Dentro de “Sistema Químico” la información es encapsulada con otras clases: especie, fase, reacción y ley cinética. Especializaciones de la clase “Sistema Químico” pueden ser creadas para acomodar diferentes definiciones de componentes químicas (utilizando herencia, ver “Sistema Químico (hijo)” en la Figura 2-B). Dos de ellas están actualmente implementadas, la definición de componentes de Steefel y MacQuarrie (1996), and la definición de componentes de Saaltink et al.(1998).

La clase “Sistema Químico” ofrece varias funciones tales como proveer información sobre el conjunto de especies químicas primarias, calcular las concentraciones totales o cálculos de especiación química. La información de entrada para este tipo de cálculos es la información composicional (las concentraciones, los coeficientes de actividad, la temperatura) que están almacenados en la clase “Química Nodal”.

3.6.2. Clase Especie, la entidad básica

La clase “Especie” describe las propiedades intrínsecas de una especie química. Estas propiedades dependerán de la naturaleza de las especies. Por ejemplo, las especies dentro de la fase acuosa tendrán propiedades tales como la carga eléctrica, el radio iónico, etc. En cambio, para el caso de las especies minerales, podría ser el volumen molar. El tipo de operaciones implementadas en esta clase básicamente son de acceso a sus atributos.

3.6.3. Clase Fase, el comportamiento termodinámico

Esta clase describe una fase geoquímica y su comportamiento termodinámico, representando la no idealidad del sistema químico. Una fase se define como la parte homogénea del sistema que presenta límites definidos con otras fases adyacentes, y que pueden ser separadas mecánicamente (una excepción se extiende al caso de Superficie, Figura 2-C). La clase “Fase” contiene a la clase “Especie” y además otros atributos que dependerán de la naturaleza de la misma (por ejemplo para el caso de la fase acuosa podría ser la constante dieléctrica del agua, la densidad, etc.). La principal función de la clase “Fase”, es calcular coeficientes de actividad termodinámica de las especies involucradas en ella. Dichos modelos termodinámicos dependerán de la naturaleza de la fase. Así, por ejemplo, en el caso de una solución acuosa diluida y una salmuera, ambas son del tipo fase acuosa, pero su comportamiento termodinámico puede ser aproximado de diferentes maneras (Figura 2-C). Por ejemplo, para el caso de una solución acuosa diluida (clase Davis) o una salmuera (clase Pitzer) ambas especializaciones de la clase acuosa con comportamiento termodinámico es diferente.

Un análisis similar puede aplicarse al caso de los minerales y los gases. El comportamiento termodinámico de fases sólidas y gaseosas puede ser aproximado como una fase pura o como una solución ideal o no ideal.

Una especialización particular en la clase “Fase” lo constituye la clase “Superficie”. Los objetos del tipo superficie representan el lugar en donde pueden formarse complejos superficiales o de intercambio. A pesar de que una superficie no puede ser mecánicamente separable, es posible asignarle un comportamiento termodinámico. En la versión actual de Cheproo, son considerados los modelos electroestáticos de formación de complejos

superficiales (capacitancia constante, triple capa, doble capa, etc.) y el de intercambio catiónico.

3.6.4. Clase Reacción

La clase “Reacción” es una de las clases más intuitiva, y representa una reacción química en un sistema geoquímico. Una reacción química establece la relación entre especies en la misma fase (reacción homogénea), o en diferentes fases (reacción heterogénea). Esta clase está asociada con la clase “Especie” y la clase “Ley cinética” (Figura 2-A). Esta relación entre las especies es formalizada por medio de la ley de acción de masa. Una de las funciones más importantes de la clase “Reacción” es resolver la ley de acción de masa, y su derivada analítica con respecto a las especies participantes. El significado de ésta dependerá del tipo de reacción química, es decir, si la reacción es homogénea, será la concentración de una especie secundaria, mientras que si se trata de una reacción de equilibrio mineral, será la relación entre el producto de actividad iónica y la constante de equilibrio. Si la reacción es definida en cinética, además calcula su velocidad de reacción. Este último cálculo es llevado a cabo por el objeto del tipo “Ley cinética” asociado a la reacción.

3.6.5. Clase Ley Cinética, el comportamiento cinético de la reacción

Esta clase eepresenta la expresión matemática de una ley cinética que gobierna una reacción química. Dos tipos de leyes cinéticas han sido implementadas; una expresión general utilizada para la disolución/precipitación de minerales (Steefel and Yabusaki, 1996), y otra expresión que se deriva del tipo Monod.

3.6.6. Clase Química Nodal, información composicional y variables de estado geoquímicas

La clase “Química Nodal” es la clase básica para operar con los procesos geoquímicos y contiene la información referente a la composición química. Esta clase puede ser utilizada para representar la química de cuerpos de agua. Estos pueden ser experimentos batch, porciones de suelo o acuífero contaminado, etc. Contiene a las variables de estado generalmente utilizadas en problemas geoquímicos (concentraciones, coeficientes de actividad, temperatura, masa de agua, fuerza iónica, velocidades de reacción, capacidad de intercambio catiónico, etc.). Además, cada objeto del tipo “Química Nodal” está asociado a un objeto del tipo “Sistema Químico” (Figura 2). Las principales funciones implementadas en esta clase son para realizar operaciones de evaporación de agua, adición o substracción de una especie química, equilibrio de una solución con respecto a una fase mineral, etc.

La clase “Capo químico de Malla” tiene asociado a cada elemento discreto del terreno (nodos, celdas o elementos) un objeto de la clase “Química Nodal”

3.6.7. Clase Cheproo, gestionando información composicional y procesos geoquímicos

La organización de la clase “Cheproo” ya se describió en la primera parte de esta sección. Los métodos más importantes pueden ser agrupados en seis grupos: (A) Mantenimiento interno, (B) de lectura de datos/escritura de resultados, (C) de gestión de operaciones de reaction path entre objetos del tipo “Química Nodal”, (D) de cálculo de transporte reactivo, (E) acceso general a la información química, y (F) de acceso a información para el acoplamiento con otros procesos (p.ej., cambios en la porosidad, fracción de agua en líquido).

4. APLICACIONES

A continuación se presentan dos aplicaciones que muestran la capacidad de la estructura presentada para considerar distintos niveles de acoplamiento.

4.1 Desplazamiento de agua salina por agua dulce (SIA)

La resolución de un problema de transporte reactivo para una fase implica resolver la ecuación de transporte para los distintos componentes del sistema:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_l u_{l,i}) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta_l u_{in,i}) = L_l(u_{l,i}) + k_{u_i} + f_{u_i} \quad (2)$$

Donde θ_l es el contenido volumétrico de fase acuosa, $u_{l,i}$ es la concentración acuosa del componente i , $u_{in,i}$ es la concentración inmóvil del componente i , $L_l(\)$ es el operador de transporte para la fase líquida que considera procesos advectivos y difusivos-dispersivos $L_l(c_i) = -\nabla \cdot (c_i \mathbf{q}_l) - \nabla \cdot (\mathbf{j}_{D,i})$ (el flujo de la fase líquida es calculado mediante la ley de Darcy y los flujos difusivos-dispersivos $\mathbf{j}_{D,i}$ mediante la ley de Fick), k_{u_i} y f_{u_i} son los términos fuente sumidero asociados a las reacciones cinéticas y fuentes externas respectivamente.

Para la resolución de la ecuación (2) los métodos secuenciales como el SIA utilizan la técnica de división de operadores que implica la resolución secuencial de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_l u_{l,i}) = L_l(u_{l,i}) + f_{SIA} + f_{u_i} \quad (3)$$

$$f_{SIA} = -\frac{\partial}{\partial t}(\theta_l u_{in,i}) + k_{u_i} \quad (4)$$

La estructura flexible de Proost permite incorporar el método de resolución SIA mediante la creación de una especialización de la clase MESFIELDS y la utilización de la clase “Fuente-sumidero” especialización ya existente de la clase “Proceso”.

Se aplicó el método de resolución SIA para resolver el benchmark propuesto por Appelo and Postma (1994, p.166), en el cual se simula la entrada de agua dulce en un acuífero ocupado originalmente por agua salada. El problema es unidimensional e incluye disociación de agua, reacciones del carbono, intercambio catiónico de Na, Mg, y Ca, y precipitación/disolución de calcita. Una descripción más detallada del problema es dada por Saaltink et al. (2001).

La Figura 3 muestra las curvas de llegada en la salida del dominio. Se suceden cuatro etapas: una primer etapa salina, una segunda etapa donde domina el Na, una tercer etapa donde domina el Mg y una cuarta etapa donde domina el Ca. En la primer etapa es el agua salina original la que deja la columna y en la cuarta etapa el agua de salida tiene la composición del agua de entrada. El hecho de que existan dos etapas intermedias se debe a los procesos de intercambio catiónico en la columna. En la segunda etapa el Na es intercambiado por el Ca y Mg lo cual explica el aumento en su concentración de salida. En la tercer etapa el Mg adsorbido es intercambiado por Ca lo que explica el aumento en su concentración.

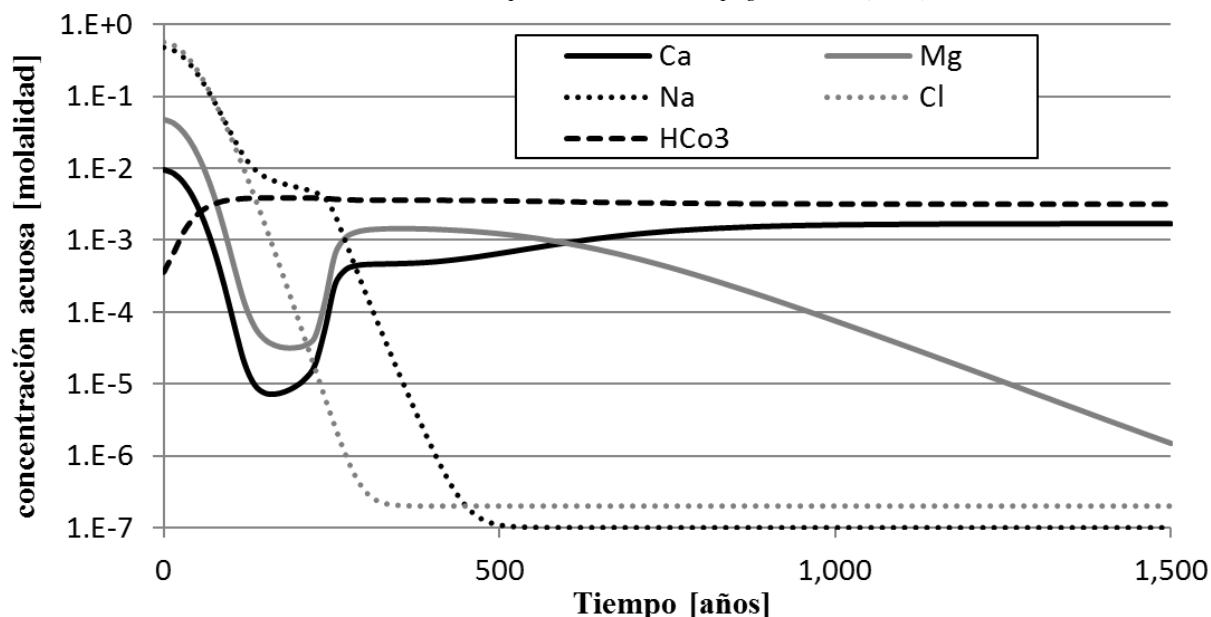


Figura 3 – Curvas de llegada en la salida del dominio. Se suceden cuatro etapas: una primer etapa salina, una segunda etapa donde domina el Na, una tercer etapa donde domina el Mg y una cuarta etapa donde domina el Ca.

4.2 Evaporación de una columna de yeso

4.2.1 Descripción del problema y formulación considerada

El enfoque más utilizado para resolver problemas de transporte reactivo se basa en desacoplar las ecuaciones de flujo y transporte. Por un lado, se resuelve el flujo de las fases fluidas y opcionalmente el de energía, y por otro las ecuaciones de conservación de componentes, que incluyen las reacciones químicas. Este enfoque desacoplado es utilizado por la mayoría de los programas de transporte reactivo (MIN3P (Molins y Mayer 2007, TOUGHREACT (Xu y Pruess 1998), CODEBRIGHT-RETRASO (Saaltink et al., 2004), MUFTE-UG (Ebigbo et al. 2006) y PFLOTRAN (Mills et al. 2007)). Dicho enfoque ha sido aplicado exitosamente a una gran variedad de problemas de transporte reactivo multifásico, pero puede resultar inadecuado para algunos casos, como por ejemplo el estudio de la evolución de residuos mineros o la evolución de suelos con un gran contenido de sal en condiciones de extrema sequedad. En este último caso la cantidad de agua líquida puede ser tan pequeña que tanto el vapor como los minerales hidratados pueden ser fuentes o sumideros relevantes para el balance de agua. Más aún, ciertas paragénesis (las que producen puntos invariantes) pueden fijar la actividad del agua causando que la geoquímica controle la presión de vapor, que es clave para el flujo de gas. (Risacher y Clement, 2001). A conocimiento de los autores de este trabajo, debido a las dificultades que los puntos invariantes involucran, nunca han sido considerados en problemas de transporte reactivo. A continuación se presenta un ejemplo que ilustra la capacidad de estructura presentada para la resolución acoplada en problemas de transporte reactivo en flujo multifásico.

Se modeló la evolución de una columna de 24 cm de yeso poroso sometido a una constante fuente de calor. Se considero que inicialmente la columna se encontraba saturada y a una temperatura de 25 °C. La misma se planteó abierta en su parte superior permitiendo el intercambio de vapor con la atmósfera por advección y difusión. Debido a que en la columna se alcanzan condiciones de extrema sequedad se considero una curva de retención capaz de representar dichas condiciones (Silva y Grifoll 2007, Massana 2005 y Gran et al. 2011).

Debido a las altas fuerzas iónicas alcanzadas se consideró el modelo de Pitzer de interacción iónica (Harvie et al., 1984) para evaluar el valor de la actividad de las especies acuosas.

En lugar de considerar de manera separada la conservación de fases y de especies se adoptó una formulación composicional y solo se considero la conservación de componentes. El flujo de fases es calculado a partir de las presiones de las fases líquidas y gaseosas. Una descripción mas detallada sobre la formulación y el ejemplo considerado puede encontrarse en Gamazo et al. 2012.

La ecuación vectorial de conservación de componentes fue formulada en Proost aprovechando la capacidad de las clases “Proceso” y “Fenómeno” de actuar sobre una variable multidimensional:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_l \mathbf{u}_l) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta_g \mathbf{u}_g) + \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{u}_{imm.va}) = \mathbf{L}_l(\mathbf{u}_l) + \mathbf{L}_g(\mathbf{u}_g) + \mathbf{f} \quad (5)$$

Las diferentes partes del vector de componentes son definidas como:

$$\mathbf{u}_l = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{c}_l \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{u}_g = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{c}_{gas} \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{u}_{in} = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathbf{c}_{in} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Donde \mathbf{c}_l , \mathbf{c}_{gas} , \mathbf{c}_{in} son vectores con la concentración de las especies acuosas, gaseosas e inmóviles y \mathbf{U} es la matriz de componentes. Detalles sobre el cálculo de la matriz \mathbf{U} pueden encontrarse en Saaltink et al. (1998) y Gamazo et al. (2012).

4.2.2 Evolución de la columna

En la Figura 4 se muestra la evolución de los perfiles de saturación, presión parcial de vapor, temperatura y flujo de líquido. El perfil de presión parcial de vapor muestra la formación de un frente de evaporación que desciende por la columna. Dicho frente divide el domino en dos zonas: una zona seca sobre el frente de evaporación, donde se producen saturaciones extremadamente bajas y una zona húmeda debajo del frente. La figura también muestra un gradiente de temperatura diferente para cada una de estas zonas. El origen de dicha diferencia es que una gran cantidad de energía es consumida en el frente de evaporación.

A medida que la parte superior de la columna se va secando el yeso se deshidrata, lo cual significa disolución de yeso y precipitación de anhídrita. Tal como se muestra en la Figura 4 este frente mineral se sitúa sobre el frente de evaporación. En esta figura también puede apreciarse que la presión parcial de vapor y el gradiente de temperatura muestran los mismos cambios, aunque de una magnitud menor, observados en el frente de evaporación. Como el frente mineral se encuentra muy próximo al frente de evaporación, este efecto es difícil de apreciar en la Figura 3. De hecho, la deshidratación de yeso en el frente mineral libera agua que es evaporada. Esto explica los cambios en el gradiente de la temperatura y en la presión de vapor.

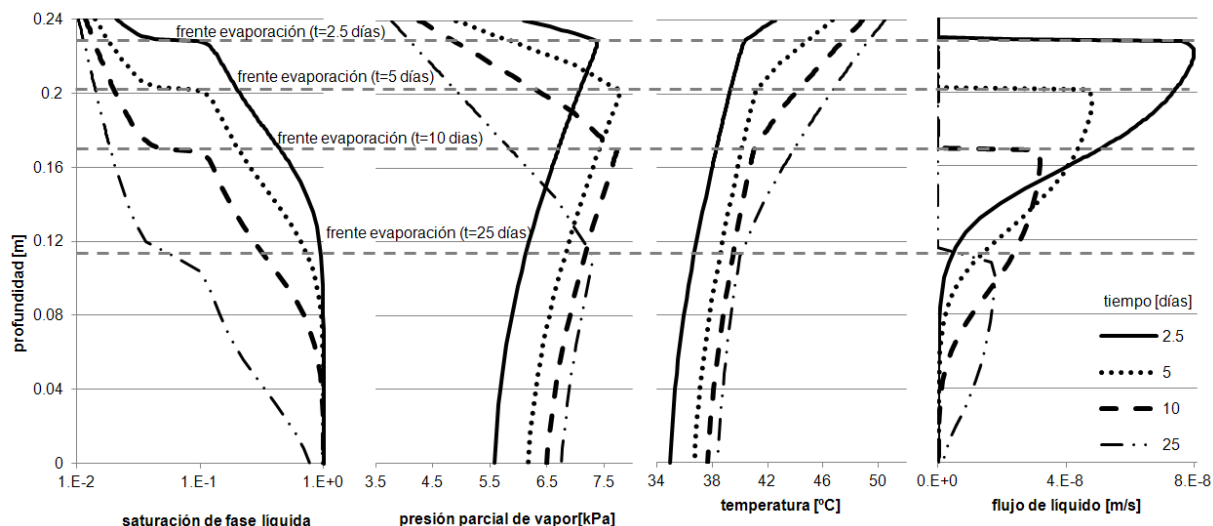


Figura 4 - Perfiles de saturación, presión parcial de vapor, temperatura y flujo de líquido. La posición del frente de evaporación está indicada por líneas horizontales. Nótese que la saturación alcanza valores extremadamente bajos sobre el frente de evaporación.

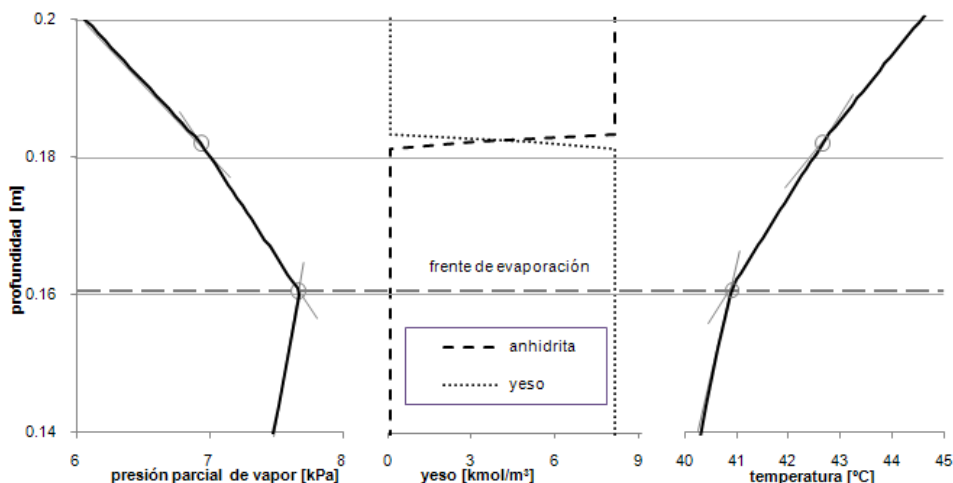


Figura 5– Presión parcial de vapor, fases mineral y temperatura para el día 12. Nótese que la presión parcial de vapor y los gradientes de temperatura no solo cambian en el frente de evaporación sino que también lo hacen a una profundidad de alrededor de 0.181 m. En este punto el yeso se deshidrate formando anhidrita liberando agua.

La coexistencia de yeso y anhidrita produce una singularidad conocida como “puntos invariantes” (Risacher y Clement 2001), donde la actividad del agua es fijada por la paragénesis mineral. El valor de la actividad del agua puede obtenerse combinando las leyes de acción de masa del yeso y la anhidrita:

$$\begin{aligned}
 a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} a_w^2 &= K_{yeso} \\
 a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} &= K_{anhidrita}
 \end{aligned}
 \Rightarrow a_w = \sqrt{\frac{K_{yeso}}{K_{anhidrita}}} \tag{7}$$

Una interpretación física de esto es que la precipitación-disolución de yeso y anhidrita liberará o consumirá la cantidad necesaria de agua para compensar el efecto de los flujos de

agua y mantener la actividad constante. Lo que los flujos de agua si afectarán es la tasa de precipitación-disolución del yeso y la anhidrita.

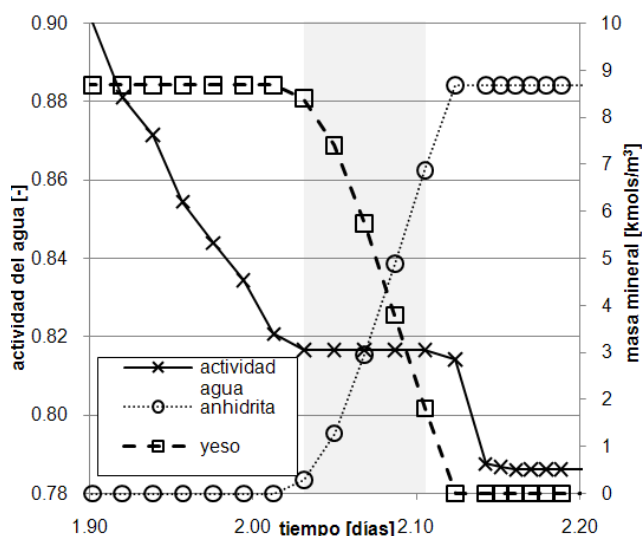


Figura 6– Actividad del agua y masa mineral para el nodo en la parte superior de la columna. Se produce un punto invariante cuyo el yeso y la anhidrita coexisten (área resaltada).

A conocimiento de los autores de este trabajo no existen antecedentes en la literatura de códigos que permitan considerar la ocurrencia de puntos invariantes en problemas de transporte reactivo.

5. Resumen y conclusiones

En este trabajo se presentó una estructura para la resolución de transporte reactivo siguiendo el paradigma de la programación orientada a objetos. Dicha estructura fue diseñada para asegurar extensibilidad y flexibilidad. Las principales clases son: “Malla” (contiene la información de discretización y los métodos de integración, como elementos finitos o diferencias finitas), “Campo de Malla” (representa la discretización de los campos espaciales y las ecuaciones constitutivas que los relacionan, como saturación o concentración), “Fenómeno” (representa la conservación de una magnitud física expresada como una ecuación en derivadas parciales, como la conservación de masa o energía), “Proceso” (representa cada uno de los términos del “Fenómeno” como advección o almacenamiento), “Solver” (controla la estrategia de acoplamiento entre fenómenos y ensambla las matrices a resolver) y “Cheproo” (encapsula todos los datos termodinámicos y realiza los cálculos químicos).

La flexibilidad de la estructura presentada viene dada por las particularidades de su diseño que se mencionan a continuación: Varios “Fenómenos” pueden ser formulados combinando los “Procesos” disponibles. Para la resolución de nuevos tipos de “Fenómenos” solo deben programarse los nuevos tipos de “Procesos”. La Clase “Solver” puede resolver distintos “Fenómenos” de manera acoplada o desacoplada. Nuevas leyes constitutivas pueden incluirse creando nuevas especializaciones de la clase “Campo de Malla” y nuevos métodos para la discretización-integración de ecuaciones en derivadas parciales pueden añadirse implementando nuevas especializaciones de la clase “Malla”.

Se presentaron dos aplicaciones que representan extremos opuestos en cuanto al tipo de acoplamiento entre las ecuaciones. En la primera aplicación se resolvió un problema de transporte reactivo aplicando el método del SIA, que considera división de operadores. En el segundo ejemplo se resolvió un problema de flujo multifase y transporte reactivo mediante el método DSA, en el cual el conjunto de ecuaciones involucradas son resueltas de manera acoplada. El enfoque de acoplamiento considerado permitió resolver un escenario extremo, sin precedentes en la literatura de modelación de transporte reactivo, en donde la paragénesis mineral fija la actividad del agua (puntos invariantes).

Referencias

- Appelo, C. A. J., and Postma, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema, Brookfield, Vt., 1994.
- Bea, S.A., Carrera, J., Ayora, C., Batlle, F. and Saaltink, M.W. Cheproo: A fortran 90 object-oriented module to solve chemical processes in earth science models. *Computers & Geosciences*, 35(6):1098–1112, 2009.
- Boivin, C. and Ollivier-Gooch, C. A toolkit for numerical simulation of pdes. ii. solving generic multiphysics problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 193(36-38):3891–3918, September 2004.
- Commend, S. and Zimmermann, T. Object-oriented nonlinear finite element programming: a primer. *Advances In Engineering Software*, vol. 32, no. 8, pp. 611_628, Aug. 2001.
- Clement, T., Sun, Y., Hooker, B. and Petersen J. Modeling multispecies reactive transport in ground water. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 18(2):79–92, 1998.
- Debye, P., Hückel, E., The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift* 24, 185–206, 1923
- Dubois-Pelerin Y. and Pegon, P. Improving modularity in object-oriented finite element Programming. *Communications In Numerical Methods In Engineering*, vol. 13, no. 3, pp. 193-198, Mar. 1997.
- Ebigbo A., Bielinski A., Kopp A., Class H. and Helmig R. Numerical Modeling of CO2 Sequestration with MUFTE-UG. *CMWR XVI - Computational Methods in Water Resources*, XVI International Conference, Copenhagen, Denmark, 2006.
- Fenvesm, GL. Object-oriented programming for engineering software development. *Engineering with Computers* 1990; 6:1–15.
- Filho, J., Devloo, P. Object-oriented programming in scientific computations: the beginning of a new era. *Engineering Computations* 1991; 8:81–87.
- Gamazo P, Saaltink MW, Carrera J, Slooten L, Bea S. A consistent compositional formulation for multiphase reactive transport where chemistry affects hydrodynamics. *Advances in Water Resources*, 35, 83-93, 2012.

- Gran M, Carrera J, Massana J, Saaltink MW, Olivella S, Ayora C and Lloret A. Dynamics of water vapor flux and water separation processes during evaporation from a salty dry soil. *Journal of Hydrology*, 396, 215-220, 2011.
- Harvie, C.E., Moller, N., Weare, J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (4), 723–751, 1984.
- Khan, E. H. , Alaali, M. and Girgis, M. R. Object-oriented programming for structured procedural programmers. *Computer*, vol. 28, no. 10, pp. 48_&, Oct. 1995.
- Kolditz, O. and Bauer, S. A process-oriented approach to computing multi-field problems in porous media. *Journal of Hydroinformatics*, 6:225–244, 2004.
- Lichtner, P.C. Continuum formulation of multicomponent–multiphase reactive transport in: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Eds.), *Reactive Transport in Porous Media, Reviews in Mineralogy*, vol. 34, pp. 1–81, 1996.
- Massana, J. Influència de la salinitat en el flux multifàsic en solumnes de sòl obertes i sota condicions d'evaporació. Master thesis, Technical University of Catalonia (UPC), 2005.
- Masters, I., Usmani, A. S., Cross, J. T. and Lewis, R. W. Finite element analysis of solidification using object-oriented and parallel techniques. *International journal for numerical methods in engineering*, vol. 40, no. 15, pp. 2891-2909, Aug. 1997.
- Mayer, K. U.; Frind, E. O. & Blowes, D. W. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions *Water Resources Research*, 38, 1174, 2002.
- Meysman, F.J. R., Middelburg, J. J., Herman, P. M. J. and Heip, C. H. R. Reactive transport in surface sediments. i. model complexity and software quality. *Computers & Geosciences*, 29(3):291–300, April 2003.
- Mills, R., Lu, C., Lichtner, P.C. and Hammond, G. (2007) Simulating Subsurface Flow and Transport on Ultrascale Computers using PFLOTRAN, *Journal of Physics Conference Series*, 78, 012051 doi:10.1088/1742-6596/78/1/012051, 2007.
- Molins, S. and Mayer, K. U. Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media: A reactive transport modeling study. *Water Resources Research*, 43(5):W05435, May 2007.
- Parkhurst, D.L., Kipp, K.L., Engesgaard, Peter, and Charlton, S.R. PHAST—A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions: *U.S. Geological Survey Techniques and Methods* 6–A8, 154 p, 2004.
- Pitzer, S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* 77 (2), 268–277, 1973

- Risacher, F. and Clement, A. A computer program for the simulation of evaporation of natural waters to high concentration. *Computers & Geosciences*, 27(2):191–201, March 2001.
- Saaltink, M. W., Ayora, C., and Carrera, J. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, 34(7):1649–1656, July 1998.
- Saaltink, M. W., Carrera, J. and Ayora, C. On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48(3-4):213–235, April 2001.
- Saaltink, M. W., Batlle, F., Ayora, C., Carrera, J., and Olivella, S. Retraso, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologicaacta*, 2, N°3:235–251, 2004.
- Silva, O., and J. Grifoll. A soil-water retention function that includes the hyper-dry region through the BET adsorption isotherm, *Water Resources Research*, 43, W11420, doi:10.1029/2006WR005325, 2007.
- Steeffel, C. I. and MacQuarrie, K.T.B. Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry (Reactive Transport in Porous Media) January 1996; v. 34;1; p. 85-129*, 34:85–129, 1996.
- Steeffel, C. I., DePaolo, D. J. and Lichtner, P. C. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4):539–558, 2005.
- Steeffel, C., Yabusaki, S., .OS3D/GIMRT, Software for multicomponent multidimensional reactive transport .User manual and programmers guide. PNL-11166, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA., 1996.
- van der Lee, j., De Windt, L., Lagneau, V. and Goblet, P. Module-oriented modeling of reactive transport with hytec. *Computers & Geosciences*, 29(3):265–275, April 2003.
- Wang, W. and Kolditz, O. Object-oriented finite element analysis of thermo-hydro-mechanical (THM) problems in porous media. *Int. J. Numer. Meth. Engng*; 69:162-201, 2007
- Wissmeier, L. and Barry, D.A. Reactive transport in unsaturated soil: Comprehensive modelling of the dynamic spatial and temporal mass balance of water and chemical components. *Advances in Water Resources*, 31(5):858–875, 2008.
- Xu, T., Pruess, K., Coupled modeling of non-isothermal multiphase flow, solute transport and reactive chemistry in porous and fractured media: 1. Model development and validation. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-42050, Berkeley, California, 38 pp, 1998.
- Zimmermann, T., Bomme, P., Eyheramendy, D., Vernier, L. and Commend, S. Aspects of an object-oriented finite element environment. *Computers & Structures*, vol. 68, no. 1-3, pp. 1-16, 1998.