

CI61Q

CI61Q/CI71M
PRINCIPIOS DE REMEDIACION Y
RESTAURACION

CINETICA DE REACCIONES
BIOCHLOR

SEMESTRE PRIMAVERA 2006



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA CIVIL



CI61Q

INTRODUCCION

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

REACCIONES SIMPLES EN SERIE

BIOCHLOR DECISION SUPPORT SYSTEM

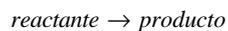


CI61Q

Cinética de reacciones puede ser definida como el estudio del efecto de la temperatura, presión, y concentración sobre la tasa a la cual se desarrolla una reacción química.

La **tasa de reacción**, r , es un término usado para describir la tasa de formación o desaparición de una sustancia (o especies químicas).

Las reacciones generalmente resultan en la pérdida de un reactante y la ganancia o formación de un producto. En forma esquemática se puede escribir lo siguiente:



La tasa a la cual ocurre esta reacción, r , tiene unidades de concentración por tiempo, es decir, $M/L^3 \cdot T$.



CI61Q

INTRODUCCION

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

REACCIONES SIMPLES EN SERIE

BIOCHLOR DECISION SUPPORT SYSTEM



CI61Q

Consideremos el siguiente caso de un reactante A que da origen a un producto B , y no existen otros reactantes y productos:



La ecuación anterior representa la estequiometría de una reacción irreversible en la cual 1 mol de A se convierte en 1 mol de B .

Supongamos que el cambio en la concentración de los compuestos A y B es proporcional a la concentración de A :

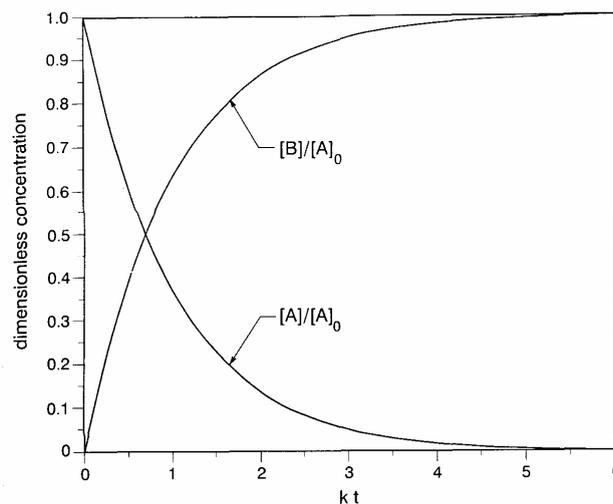
$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \quad r_B = \frac{d[B]}{dt} = +k \cdot [A]$$

Si suponemos que inicialmente la concentración del compuesto B era nula, mientras que la del compuesto A es igual a $[A]_0$, podemos resolver la ecuación anterior para obtener:

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{o} \quad \frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-k \cdot t)$$



CI61Q



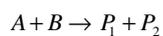
CI61Q

INTRODUCCION
REACCIONES DE PRIMER ORDEN
REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN
REACCIONES SIMPLES EN SERIE
BIOCHLOR DECISION SUPPORT SYSTEM



CI61Q

Si consideramos dos moléculas de tipo A y B , podemos observar que a través del tiempo la siguiente reacción se lleva a cabo:



donde P_1 y P_2 son los productos de la reacción entre A y B .

Supongamos una molécula de A rodeada de muchas moléculas del compuesto B . La probabilidad de que la molécula A reaccione con alguna molécula B sería proporcional a la cantidad de moléculas B presentes en la solución.

Si consideramos ahora un conjunto de moléculas del compuesto A , la probabilidad de reacciones es proporcional al número total de moléculas A y B , es decir, la tasa de reacción es proporcional a la multiplicación de las concentraciones del compuesto A y B .



CI61Q

Este escenario da origen a la denominada *cinética bimolecular* o cinética de segundo orden:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] = \frac{d[B]}{dt} = r_B$$

Para analizar estas ecuaciones supongamos que x representa la cantidad (en moles) de los reactantes A y B que han reaccionado.

De esta manera, si $[A]_0$ y $[B]_0$ representan las cantidades iniciales de los reactantes A y B se tiene que:

$$[A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

son las concentraciones de A y B a través del tiempo. Se tiene además que:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d}{dt}([A]_0 - x) = -\frac{dx}{dt}$$



CI61Q

Sustituyendo en la tasa de reacción bimodal se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)$$

lo cual puede ser integrado considerando que en $t=0$ se tiene que $x=0$:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \left(\frac{[B]_0 \cdot ([A]_0 - x)}{[A]_0 \cdot ([B]_0 - x)} \right) = k \cdot t$$

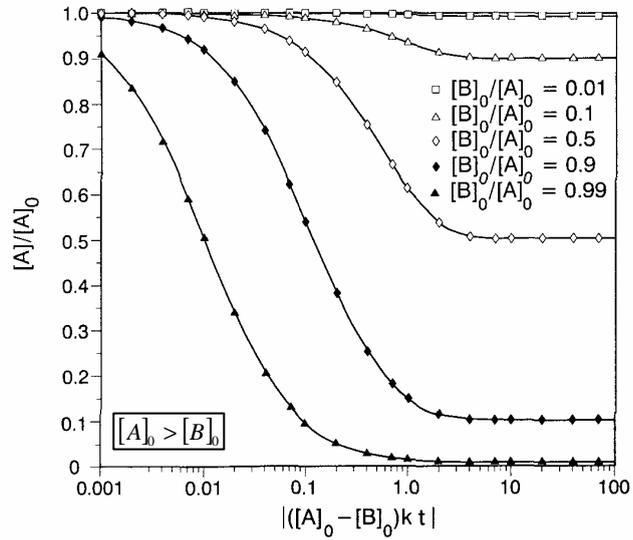
con $[A]_0 \neq [B]_0$

Si escribimos esta expresión en forma adimensional se tiene:

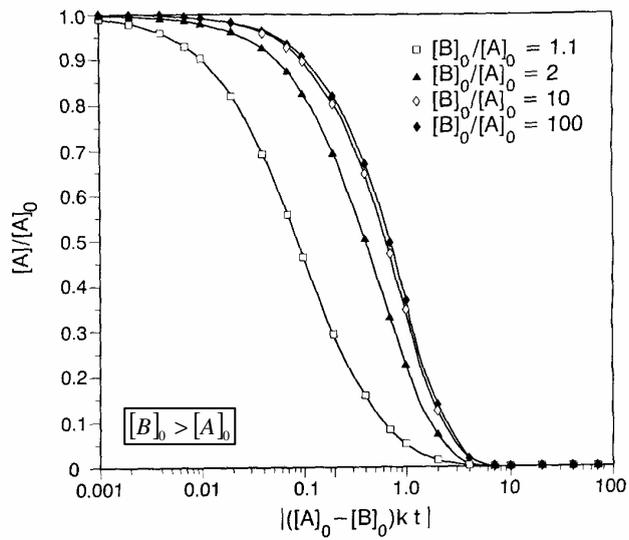
$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0}}{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot \exp\{ -([A]_0 - [B]_0) \cdot k \cdot t \}}$$



CI61Q



CI61Q



CI61Q

Para el caso en el cual $[A]_0 = [B]_0$ se tiene el siguiente modelo de reacción:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2$$

la cual se puede integrar para obtener:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t}$$



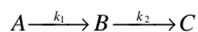
CI61Q

INTRODUCCION
REACCIONES DE PRIMER ORDEN
REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN
REACCIONES SIMPLES EN SERIE
BIOCHLOR DECISION SUPPORT SYSTEM



CI61Q

En algunos casos es posible pensar en reacciones en serie compuestas de más de un paso. Uno de los casos más simples es el siguiente:



Siguiendo con el procedimiento indicado anteriormente, supongamos que se tienen las siguientes reacciones simples para la tasa de cambio de A :

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

Al integrar considerando que inicialmente existe un contenido del compuesto A igual a $[A]_0$ se tiene:

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$



CI61Q

Para la tasa de cambio de B podemos notar que se forma por la descomposición del compuesto A y se pierde por su transformación al compuesto C :

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

Si reemplazamos la expresión para la concentración de A :

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_2 \cdot [B]$$

lo que se puede resolver considerando que para $t=0$ se tiene que la concentración de B es igual a 0. Lo anterior permite escribir:

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)\}$$

$$k_1 \neq k_2$$



CI61Q

Para determinar la variación de la concentración del compuesto C a través del tiempo realizamos un balance de masas.

En $t=0$ se tiene que las concentraciones de B y C son nulas, mientras que la concentración de A es igual a $[A]_0$. En todo tiempo posterior la masa total se debe mantener, i.e.:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0$$

Lo anterior permite escribir:

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = [A]_0 \cdot \{1 - \exp(-k_1 \cdot t)\} - \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)\}$$



CI61Q

En resumen se puede escribir:

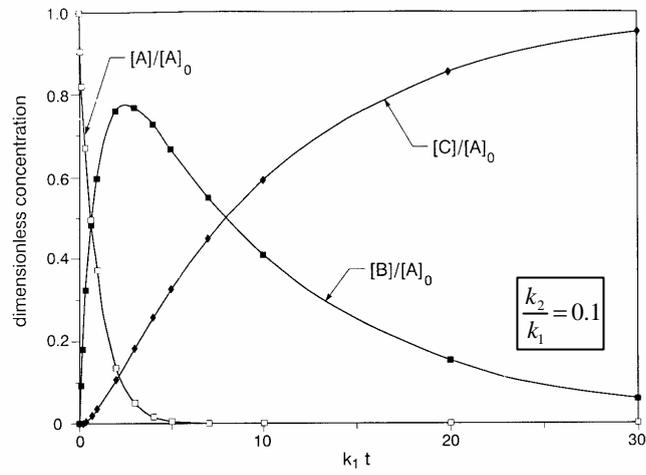
$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{1}{\left(\frac{k_2}{k_1}\right) - 1} \cdot \left\{ \exp(-k_1 \cdot t) - \exp\left(-\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot k_1 \cdot t\right) \right\}$$

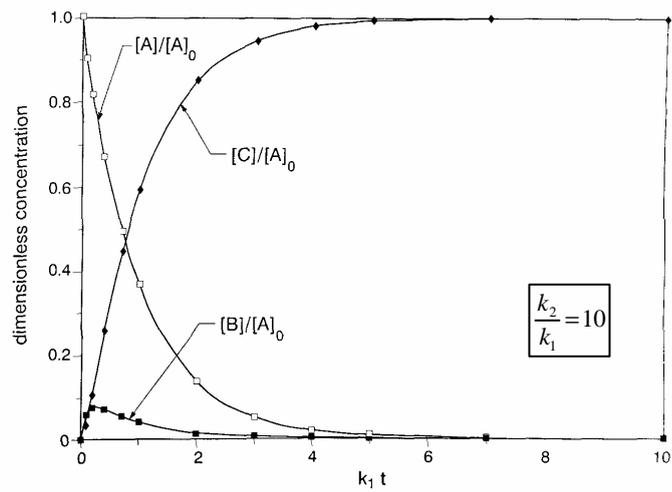
$$\frac{[C]}{[A]_0} = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) - \frac{1}{\left(\frac{k_2}{k_1}\right) - 1} \cdot \left\{ \exp(-k_1 \cdot t) - \exp\left(-\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot k_1 \cdot t\right) \right\}$$



CI61Q



CI61Q



INTRODUCCION
 REACCIONES DE PRIMER ORDEN
 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN
 REACCIONES SIMPLES EN SERIE
BIOCHLOR DECISION SUPPORT SYSTEM



El modelo BIOCHLOR simula la atenuación natural de solventes clorados, en un proceso de reacciones en serie como las estudiadas anteriormente.

La secuencia de reacciones es la siguiente:



Las ecuaciones que describen esta secuencia son:

$$r_{PCE} = -k_1 \cdot C_{PCE}$$

$$r_{TCE} = k_1 \cdot C_{PCE} - k_2 \cdot C_{TCE}$$

$$r_{DCE} = k_2 \cdot C_{TCE} - k_3 \cdot C_{DCE}$$

$$r_{VC} = k_3 \cdot C_{DCE} - k_4 \cdot C_{VC}$$

$$r_{ETH} = k_4 \cdot C_{ETH}$$



CI61Q

Cada una de las especies cloradas es modelada con una ecuación de Advección-Dispersión en 3D:

$$R_{PCE} \cdot \frac{\partial C_{PCE}}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_{PCE}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C_{PCE}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C_{PCE}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_{PCE}}{\partial x} - k_1 \cdot C_{PCE}$$

$$R_{TCE} \cdot \frac{\partial C_{TCE}}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_{TCE}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C_{TCE}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C_{TCE}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_{TCE}}{\partial x} + k_1 \cdot C_{PCE} - k_2 \cdot C_{TCE}$$

$$R_{DCE} \cdot \frac{\partial C_{DCE}}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_{DCE}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C_{DCE}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C_{DCE}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_{DCE}}{\partial x} + k_2 \cdot C_{TCE} - k_3 \cdot C_{DCE}$$

$$R_{VC} \cdot \frac{\partial C_{VC}}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_{VC}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C_{VC}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C_{VC}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_{VC}}{\partial x} + k_3 \cdot C_{DCE} - k_4 \cdot C_{VC}$$

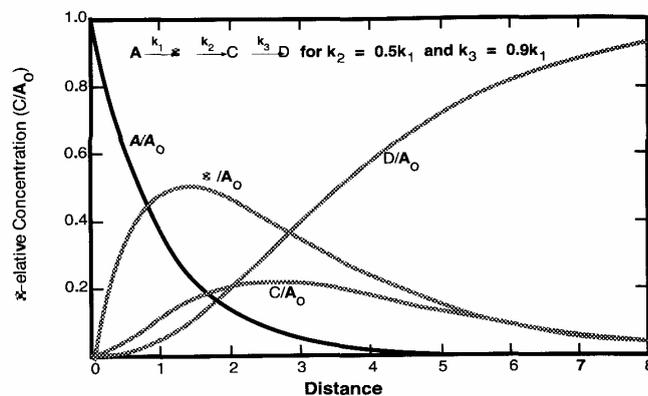
$$R_{ETH} \cdot \frac{\partial C_{ETH}}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_{ETH}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C_{ETH}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C_{ETH}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_{ETH}}{\partial x} + k_4 \cdot C_{VC}$$



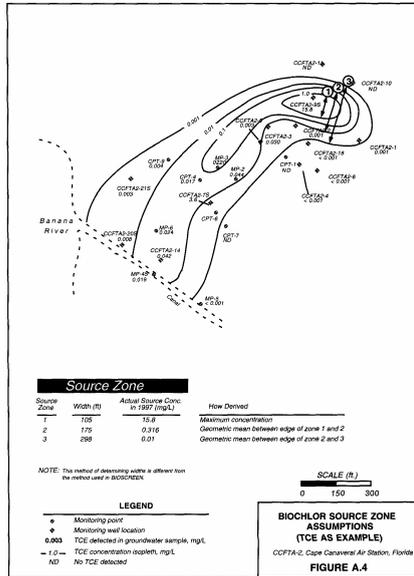
CI61Q

BIOCHLOR está implementado en EXCEL.

Una salida típica su muestra en la figura siguiente:



EJEMPLO: CABO CAÑAVERAL, FLORIDA



EJEMPLO: CABO CAÑAVERAL, FLORIDA

DATA TYPE	PARAMETER	VALUE	SOURCE
Hydrogeology	Hydraulic Conductivity:	1.8×10^{-2} (cm/sec)	Slug-tests results
	Hydraulic Gradient:	0.0012 (ft/ft)	Static water level measurements
	Porosity:	0.2	Estimated
Dispersion	Original		Based on estimated plume length of 1450 ft.
	Longitudinal Dispersivity:	varies with x	Note: No calibration was necessary to match observed plume length
	Transverse Dispersivity:	varies with x	
	Vertical Dispersivity:	0 ft	
Adsorption	Individual Retardation Factors:	PCE: 6.7	TCE: 2.8
		c-DCE: 2.8	VC: 5.6
		ETH: 5.3	
	Common Retardation Factor:	5.3	Median Value
	Soil Bulk Density ρ_b :	1.6 (kg/L)	Estimated
	foc:	0.184%	Lab Analysis
Biodegradation	Biodegradation Rate Coefficients (1/year)	PCE \rightarrow TCE	2.0
		TCE \rightarrow c-DCE	0.9
		c-DCE \rightarrow VC	0.6
		VC \rightarrow ETH	0.4
Adsorption	Koc: (L/kg)	PCE: 398	TCE: 126
		c-DCE: 126	VC: 316
		ETH: 302	
Biodegradation	Biodegradation Rate Coefficients (1/year)	PCE \rightarrow TCE	2.0
		TCE \rightarrow c-DCE	0.9
		c-DCE \rightarrow VC	0.6
		VC \rightarrow ETH	0.4

CI61Q

EJEMPLO: CABO CAÑAVERAL, FLORIDA

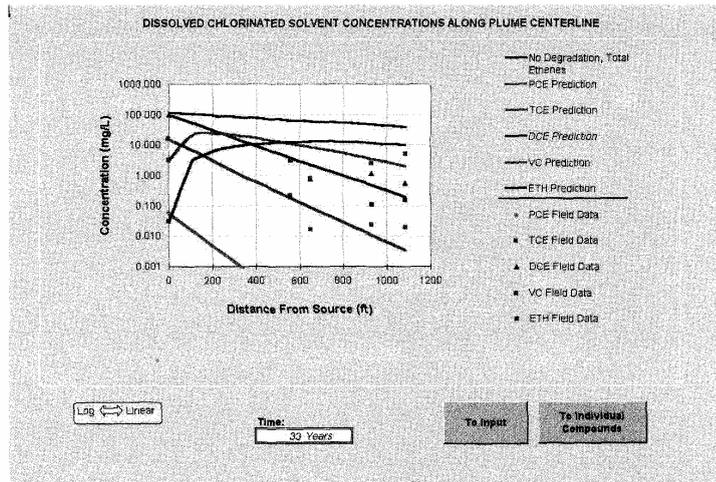
DATA TYPE	PARAMETER	VALUE	SOURCE			
General	Modeled Area Length	1085 (ft)	Based on area of affected ground water plume from 1985 (first release) to 1998 (present)			
	Modeled Area Width	700 (ft)				
	Simulation Time	33 (yrs)				
Source Data	Source Thickness	56 (ft)	Based on geologic logs and monitoring data (see Figure 8.14)			
	Source Widths (ft)	Zone 1		Zone 2	Zone 3	
		105		175	298	
	Source Concentrations (mg/L)	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Source concentrations are aqueous concentrations	
	PCE	0.056	0.007	0.001		
	TCE	15.8	0.316	0.01		
c-DCE	98.5	1.0	0.01			
VC	3.080	0.089	0.009			
ETH	0.030	0.013	0.003			
Actual Data	Distance from Source (ft)	560	650	930	1085	Based on observed concentrations at site near centerline of plume
	PCE Concentration (mg/L)	<0.001	ND	<0.001	<0.001	
	TCE (mg/L)	0.22	0.0165	0.0243	0.019	
	c-DCE (mg/L)	3.48	0.776	1.200	0.556	
	VC (mg/L)	3.080	0.797	2.520	5.024	
	ETH (mg/L)	0.188	ND	0.107	0.150	
OUTPUT	Centerline Concentration	see Figures 8.15, 8.16				

Source: BIOCHLOR Manual



CI61Q

EJEMPLO: CABO CAÑAVERAL, FLORIDA



CI61Q

EJEMPLO: CABO CAÑAVERAL, FLORIDA

