

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	ix
SUMMARY	xi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Motivaciones y objetivos	1
1.2. Organización y contenido	4
CAPÍTULO 2. TRANSPORTE REACTIVO NO ISOTERMO EN MEDIO POROSO DEFORMABLE Y NO SATURADO	7
2.1. Introducción	7
2.2. Bases de la formulación	8
2.3. Formulación THM	12
2.4. Ecuaciones de transporte reactivo	14
2.5. Modelo de equilibrio químico	21
2.5.1. El problema general	21
2.5.2. Planteamiento del lagrangeano	24
2.5.3. Simplificaciones del problema general	26
2.5.4. El significado físico del multiplicador de Lagrange $\omega_i^x$	27
2.5.5. Acoplamientos del equilibrio químico con el transporte	29
2.6. Cinética de la disolución/precipitación de minerales	30
CAPÍTULO 3. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA	33
3.1. Introducción	33
3.2. Transporte reactivo en medio poroso deformable	34
3.3. La matriz tangente	36
3.4. La Formulación Mixta	39
3.5. Discretización del dominio para el problema de transporte reactivo	44
3.6. Esquemas para la solución de los problemas acoplados THM y Transporte Reactivo	46

3.7. Algoritmos para el problema de equilibrio químico heterogéneo	50
<b>CAPÍTULO 4. APLICACIONES DE LA FORMULACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO</b>	<b>55</b>
4.1. Introducción	55
4.2. Ensayo de la celda termo-hidráulica	56
4.2.1. Descripción del ensayo de la celda termo-hidráulica CT18	56
4.2.2. Modelación THM	58
4.2.3. Modelación del transporte reactivo	62
4.3. Aplicación a la ingeniería de petróleo	76
<b>CAPÍTULO 5. MODELO CONSTITUTIVO QUÍMICO-MECÁNICO PARA SUELOS EXPANSIVOS</b>	<b>93</b>
5.1. Introducción	93
5.2. Evidencias experimentales y modelos microestructurales	94
5.3. Modelo constitutivo químico mecánico	99
5.3.1. Fundamentos del modelo	99
5.3.2. Comportamiento de la macroestructura	102
5.3.3. Comportamiento de la microestructura	104
5.3.4. Acoplamiento entre micro y macro estructuras	111
<b>CAPÍTULO 6. ENSAYOS QUÍMICO-MECÁNICOS</b>	<b>115</b>
6.1. Introducción	115
6.2. Mecanismos osmóticos de cambios de volumen	117
6.3. El suelo de referencia	121
6.4. Ensayos edométricos: análisis a nivel de puntos de integración	124
6.4.1. Ensayos de hinchamiento	125
6.4.2. Ensayos de presión de hinchamiento	131
6.5. Problemas de contorno químico-mecánicos	135
6.5.1. Ensayo edométrico modificado	137
6.5.2. Ensayos en celda isótropa	140
6.6. Limitaciones del modelo constitutivo	145

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	148
7.1. Conclusiones	148
7.2. Futuras líneas de investigación	150
REFERENCIAS	154
APÉNDICE A. ECUACIONES DE BALANCE DE LA FORMULACIÓN THM	165
A.1. Sumario de las ecuaciones de balance	165
A.2. Acoplamiento de la ecuación de balance de agua con las ecuaciones de transporte	166
APÉNDICE B. RESTRICCIONES DE EQUILIBRIO Y ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE LA FORMULACIÓN THM	171
APÉNDICE C. MODELOS PARA LAS ACTIVIDADES QUÍMICAS DE LAS ESPECIES EN SOLUCIÓN	180
C.1. Modelo para soluciones diluidas	181
C.2. Modelos para soluciones concentradas	182
APÉNDICE D. INTERCAMBIO DE CATIONES Y TRANSPORTE REACTIVO	187
D.1. El intercambio de cationes en el modelo de equilibrio químico	187
D.2. Formulación alternativa para el intercambio de cationes	192



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer al Profesor Antonio Gens por su dedicada y acertada orientación en todos estos años de mi doctorado. Además del excelente apoyo en el aspecto científico del trabajo, he tenido el privilegio de tener un tutor de estudios y director de tesis muy sensible y pendiente de los aspectos más humanos que conllevan hacer un doctorado tan lejos de mi país. Su confianza en mí y en mi trabajo ha sido fundamental para sacar adelante el doctorado, sobre todo en los momentos más críticos.

Agradezco al Profesor Sebastià Olivella por su inestimable ayuda y paciencia desde mis primeros pasos con el CODE\_BRIGHT. Sus aportaciones a esta tesis han sido muy importantes, he podido contar con un director de tesis que ha sabido transmitirme su experiencia en el tratamiento de problemas acoplados en medios porosos. Valoro también el entusiasmo y optimismo mostrado durante estos años que me han servido de estímulo para el desarrollo de la tesis.

Me gustaría agradecer también a mi compañero de doctorado Marcelo Sánchez por su generosidad en compartir conmigo uno de los resultados finales de su tesis, que fue la implementación de un modelo constitutivo para suelos expansivos, en el cual están basados los capítulos 5 y 6 de esta tesis. Pero a Marcelo lo que realmente agradezco es la excelente amistad que me ha brindado, uno de los mejores recuerdos que llevo de Barcelona.

Agradezco al apoyo e interés en mi trabajo demostrados por los profesores Eduardo Alonso y Alberto Ledesma del Departamento de Ingeniería del Terreno de la Universitat Politècnica de Catalunya. Del Grupo de Hidrogeología de este Departamento, valoro especialmente las discusiones con Maarten Saaltink y los profesores Jesús Carrera y Carlos Ayora sobre mi trabajo. Aprovecho para extender mis agradecimientos a los demás miembros del Departamento que de alguna manera han contribuido al desarrollo de la tesis. Del CIEMAT, agradezco a Pedro Rivas y Ana María Fernández por la ayuda con el modelo geoquímico de la celda termohidráulica. A los Profesores Ivaldo Pontes y Fernando Jucá de la Universidade Federal de Pernambuco, agradezco el apoyo y atención que he recibido desde mis tiempos de estudiante en esa Universidad hasta hoy.

Agradezco el apoyo financiero para la realización del doctorado recibido de ENRESA a través del CIMNE en España y la beca de doctorado de la Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, Brasil.

De mis compañeros de doctorado, agradezco especialmente a mi querido amigo Mauricio Barrera, compañero de despacho siempre dispuesto a ayudar y hacer nuestra convivencia lo más agradable posible. A Angel García-Molina por su ayuda en mis primeros pasos con las formulaciones THM y en los trabajos del FEBEX. Agradezco a los amigos y compañeros de doctorado que pasaran por el Departamento por los buenos momentos que hemos pasado juntos y que espero que se repitan en el futuro. A continuación les nombro agrupados de acuerdo con el país de origen: Jesús, Guillermo e Ivan; Jean; Enrique, Clemente, Xavi, Angel y Alejandro; Omar; Mauricio, Fermín, Beatriz, Carlos Bonfil y Carlos Chávez; Marcelo, Luciano Oldecop, Juan, Claudia, Carlos Delahaye y Carlos López; Luciano Costa, Licia y Éricles; Olga; Christian; Roberto; Salvatore, Francesco, Domenico y Alessandra.

Finalmente, agradezco a mis padres, Heraldo y Cristina, y a mis hermanos, Gustavo y Cristiana, por el constante apoyo, las palabras de ánimo y la paciente espera desde Brasil. Josilene me ha ayudado con las figuras y las referencias. Ha estado a mi lado compartiendo mis alegrías y angustias. En Josilene encontré las fuerzas necesarias para llegar hasta el fin. Esta tesis va dedicada a ella.

## RESUMEN

La tesis se compone de dos partes: en primer lugar se combina de manera totalmente acoplada una nueva formulación para el problema de transporte reactivo con una formulación termo-hidro-mecánica (THM) ya existente. A continuación se propone un modelo constitutivo químico-mecánico para arcillas expansivas que establece un fuerte acoplamiento entre los problemas THM y de transporte reactivo. El principal campo de aplicación es el estudio de las barreras de arcilla utilizadas como elemento aislante en sistemas de almacenamiento de residuos radiactivos, pero se trata de una formulación general de aplicación extensible a otros campos de la ingeniería.

En la formulación de transporte reactivo, varias especies disueltas en la fase líquida se transportan a través del medio poroso y reaccionan químicamente entre sí en la fase líquida (reacciones homogéneas) o con otras especies en la fase sólida (reacciones heterogéneas). Los principales procesos incorporados en el modelo geoquímico son: formación de complejos acuosos, reacciones de oxidación/reducción, reacciones ácido/base, disolución/precipitación de minerales e intercambio de cationes. Para todas las reacciones se considera la hipótesis de equilibrio local. Además, en las reacciones de disolución/precipitación de minerales también se admite cinética. Los mecanismos de transporte considerados para las especies en la fase líquida son difusión molecular, dispersión mecánica y advección.

Las variables básicas de las ecuaciones de transporte reactivo son las concentraciones totales (que incluyen los minerales precipitados en equilibrio local) y para resolver el equilibrio químico se utiliza un algoritmo basado en la minimización directa de la Energía Libre de Gibbs. En esta formulación es posible resolver las ecuaciones del problema de equilibrio químico (algebraicas) separadamente de las ecuaciones de transporte (en derivadas parciales). La formulación ha sido implementada en el programa de elementos finitos CODE\_BRIGHT, que utiliza el Método de Newton-Raphson para resolver el sistema no lineal resultante de la discretización de las ecuaciones de transporte reactivo.

En el modelo químico-mecánico, se incorpora la influencia de acciones químicas tales como cambios de succión osmótica e intercambio de cationes en el comportamiento mecánico de las arcillas expansivas. El modelo se ha desarrollado en el marco general de un modelo elasto-plástico para materiales de doble estructura. El modelo distingue dos niveles estructurales para el material: una macroestructura y una microestructura. Se introducen los efectos geoquímicos en el modelo mecánico de la microestructura, ya que es en este nivel donde se encuentran los minerales químicamente activos, y donde ocurren las interacciones físico-químicas entre las partículas y el agua intersticial ionizada. La macroestructura se origina de la unión de las partículas elementales de arcilla formando elementos macroestructurales denominados agregados. Los agregados dan a la macroestructura un esqueleto sólido y actúan como se fuesen partículas de un suelo granular. El modelo se cierra estableciendo un mecanismo de interacción entre los dos niveles estructurales. El modelo ha sido capaz de reproducir los principales fenómenos observados en los suelos expansivos sometidos a acciones químicas.

La tesis se completa con la validación de la formulación a través de un ensayo de celda donde se somete una arcilla expansiva a calentamiento e hidratación simultáneamente. También se presenta una aplicación relacionada con la ingeniería de petróleo.





## SUMMARY

The Thesis has two main parts, in the first one a new reactive transport formulation is combined with an existing thermo-hydro-mechanical (THM) formulation in a fully coupled way. In the second part, a chemo-mechanical constitutive model for expansive clays is proposed that couples strongly the THM and reactive transport problems. The main application field is the study of clay barriers as isolation elements in the storage systems for radioactive waste, but it is in fact a general formulation with potential applications in other engineering areas.

In the reactive transport formulation, a number of dissolved species are transported through a porous medium and react chemically among themselves in the liquid phase (homogeneous reactions) or with other species in the solid phase (heterogeneous reactions). The main processes incorporated in the geochemical model are: aqueous complex formation, oxidation/reduction reactions, acid/base reactions, dissolution/precipitation of minerals and cation exchange. All these reactions are considered to be governed by chemical equilibrium conditions. In addition, it is possible to assume dissolution/precipitation reactions to be kinematic-controlled. The transport mechanisms considered for the species in the liquid phase are molecular diffusion, mechanical dispersion and advection.

The basic variables for the reactive transport equations are total concentrations (that include the minerals precipitated under local equilibrium conditions). The algorithm to solve the chemical equilibrium problem is based on the direct minimization of the Gibbs' free energy equations. In this formulation, it is possible to solve the (algebraic) chemical equilibrium equations separately from the transport equations (expressed in partial derivatives). The formulation has been implemented in the finite element computer programme, CODE\_BRIGHT, that uses the Newton-Raphson method to solve the nonlinear system that results from the discretization of the reactive transport equations.

The chemo-mechanical model incorporates the effect of the chemical actions such as osmotic suction changes and cation exchange on the mechanical behaviour of expansive clays. The model has been developed in the general framework of an elasto-plastic model that distinguishes two structural levels: a microstructural one and a macrostructural one. The chemical effects are introduced in the mechanical model for the microstructural level where the chemically active minerals are present and where the physico-chemical interactions between particles and ionized interstitial water occur. The macrostructure is composed of the combination of clay elementary particles forming macrostructural elements called aggregates. These aggregates act as particles in a granular soil and constitute a macrostructural solid skeleton. The model is completed by the establishment of an interaction mechanism between the two structural levels. The model has been able to reproduce the main phenomena observed in expansive clays subjected to chemical actions.

Finally, the thesis includes the validation of the formulation through the simulation of a cell test where an expansive clay is subjected to heating and hydration simultaneously. A petroleum engineering application is also presented.

