

Efecto de la velocidad de flujo en los parámetros de transporte de solutos

J. Álvarez-Benedí¹, T. Isla¹, A. Cartón² y S. Bolado²

1. Servicio de Investigación, Desarrollo y Tecnología Agraria, Junta de Castilla y León, Valladolid.
2. Dep. Ingeniería Química, Universidad de Valladolid.

RESUMEN. Una descripción realista del transporte de solutos en suelos precisa la utilización de modelos que describan condiciones de no equilibrio durante el transporte. La estimación de los coeficientes de cada uno de esos modelos se lleva a cabo satisfactoriamente mediante el ajuste de los datos obtenidos para unas determinadas condiciones estacionarias de flujo de agua pero resulta difícil su extrapolación para otras condiciones experimentales. En este trabajo se presenta un estudio de la influencia de la velocidad de flujo sobre los coeficientes de transporte de un modelo de dos regiones de agua en el suelo (estanca y móvil). Para ello se toman como referencia diversos experimentos en columnas de un mismo suelo utilizando diferentes flujos y un trazador no retenido. Todos los coeficientes resultaron dependientes de las condiciones de flujo. Se discuten las conclusiones que se derivan para la descripción del transporte de solutos con modelos de no equilibrio.

ABSTRACT. A realistic representation of the solute transport in soils requires the description of nonequilibrium conditions during transport. Usually, the model parameters are estimated after fitting the experimental results obtained under specific flux conditions. Nevertheless, a particular set of model parameters cannot be extrapolated to other experimental conditions due to the transport parameters dependence on flux conditions. This dependence was studied in the present work. A set of experiments were performed in soil columns using a non-sorbed tracer under different flux conditions. The transport parameters presented a marked dependence with the flux, which is discussed for modeling purposes.

1.- Introduction.

El transporte de solutos reactivos a través de la zona no saturada del suelo ha sido uno de los principales puntos de interés en la investigación de suelos y aguas. Dentro de este ámbito, el desarrollo de modelos ha constituido una

componente esencial en la interpretación y predicción de resultados. Los primeros modelos utilizados se basaban en dos supuestos principales: que el suelo era homogéneo y que los procesos que en él tenían lugar podían considerarse instantáneos frente al transporte. A esta descripción del transporte se le denominó "transporte ideal". Sin embargo, la evidencia experimental ha puesto de manifiesto la necesidad de introducir modelos de transporte "no ideal" o en condiciones de "no equilibrio", que han sido desarrollados con éxito en las dos últimas décadas.

Uno de los modelos de transporte de solutos más utilizado es el de dos regiones (van Genuchten y Wierenga, 1976; van Genuchten y Wagenet, 1989). En él, el volumen de agua es dividido en dos regiones, una de ellas móvil y otra estancada. El transporte de soluto en la región móvil se describe mediante la ecuación clásica de convección-dispersión, mientras que el transporte en la región estancada es exclusivamente de tipo difusivo. Se establece un coeficiente de transferencia de materia entre las dos regiones. Las expresiones generales correspondientes al modelo son:

$$\beta\theta \frac{\partial C_I}{\partial t} + \theta(1-\beta) \frac{\partial C_{II}}{\partial t} = \theta\beta D_m \frac{\partial^2 C_I}{\partial Z^2} - \theta\beta v_m \frac{\partial C_I}{\partial Z} \quad (1)$$

$$\theta(1-\beta) \frac{\partial C_{II}}{\partial t} = \alpha(C_I - C_{II})$$

C_I da cuenta de la concentración del soluto en la región móvil, C_{II} es la concentración en la región estanca, t es el tiempo, Z la profundidad, D_m es el coeficiente de dispersión hidrodinámica para la región móvil, v_m es el promedio de la velocidad intersticial del fluido. θ es el contenido volumétrico de humedad $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ (móvil más estanco). β está relacionado con la fracción de agua móvil ($\beta = \theta_m / \theta$ para un soluto no retenido). Por último, α es el coeficiente de transferencia de materia entre la región móvil y estanca. Para una descripción más detallada de las dos ecuaciones anteriores, y un análisis de sensibilidad y equivalencia entre diferentes modelos de transporte, puede consultarse Álvarez et al. (1995).

En sentido estricto (considerando constantes los coeficientes), las expresiones anteriores son aplicables exclusivamente para un flujo de agua constante. La

Correspondencia a: Javier Álvarez Benedí, S.I.D.T.A., Apdo. 172, 47080 Valladolid, España.
E-mail: javier@iq.cie.uva.es

variación de las condiciones de flujo (diferentes valores de v_m) puede afectar al resto de los parámetros de la ecuación. Por este motivo, los parámetros de este modelo que sean obtenidos a partir de ajustes a resultados experimentales bajo una determinada velocidad de flujo de agua pueden ser de cuestionable aplicabilidad a condiciones con otros flujos o con flujos variables (situación experimental más realista en la práctica).

El objetivo de este trabajo es, por un lado, analizar el modo de obtención de los diferentes parámetros R , v_m , D_m , β y α del modelo de dos regiones en experimentos de transporte de solutos en columnas de suelo. En segundo lugar, se pretende estudiar la variación de los diferentes parámetros con la velocidad de flujo volumétrico (o lo que es equivalente, con la velocidad intersticial v_m). A partir de la evolución de cada uno de esos parámetros y de su significado físico, se analizan las posibilidades de estimación para otras velocidades de flujo volumétrico, para la utilización en condiciones experimentales de flujo no estacionario de agua.

2.-Materiales y métodos.

Para la obtención de curvas de ruptura se utiliza una columna de suelo de 2 cm de diámetro y 10 cm de longitud por la que circula una disolución impulsada por bombas de cromatografía de líquidos. El efluente de la columna se monitoriza en continuo mediante un detector de absorbancia en la región UV-Visible. Todo el dispositivo está sujeto a un estricto control de la temperatura. Otros detalles del dispositivo y metodología experimental, así como referencias sobre su reproducibilidad pueden encontrarse en Álvarez-Benedí *et al.* (1998).

El soluto utilizado como trazador fue el ácido PentaFluorobenzóico, que en las condiciones de trabajo utilizadas se encuentra disociado como ion Pentafluorobenzoato (PFB). El empleo de PFB presenta ventajas frente al más utilizado ión Br^- , al permitir la detección UV en continuo. Una comparación de los resultados obtenidos con ambos trazadores puede encontrarse en Álvarez *et al.* (1995).

Se utilizó suelo de un horizonte Ap, de textura arenosa (88% arena, 7% arcilla) tamizado previamente a 2 mm. La columna (cerrada por el extremo inferior) fue rellenada con suelo seco en varios pasos para obtener una densidad aparente uniforme (ρ) que resultó ser de 1.69 g/cm³. Posteriormente se dejó saturar por capilaridad con una solución de CaCl_2 0.01 M. Se cerró la parte superior conectándose al sistema de cromatografía y se realizó un pre-equilibrado manteniendo un flujo 0.3 mL/min con la misma disolución durante 48 h.

Se realizaron a continuación una serie de experimentos consistentes en la obtención de curvas de ruptura con flujos de 5, 4, 3, 2, 1 y 0.5 mL/min. En cada curva se hacía pasar por la columna disolución de 20 ppm de PFB en CaCl_2 0.01M hasta la obtención de una concentración constante en el efluente, volviendo entonces a pasar la disolución

original sin trazador. Se trata por tanto de una entrada en escalón de la concentración de PFB, manteniendo el resto de las condiciones constantes. La concentración del efluente y los tiempos de cada escalón eran recogidos por el sistema de adquisición de datos. Se programó una segunda serie de experimentos con los mismos flujos con objeto de confirmar los resultados. En esta segunda serie, el experimento programado a un flujo de 4 mL/min resultó ser (tras la verificación del flujo durante el experimento) de 3.8 mL/min. Esta corrección se tuvo en cuenta en la interpretación de resultados.

Como resultado de la experimentación se disponían de 12 curvas de ruptura que cubrían el intervalo de flujos volumétricos de 0.5 a 5 mL/min (que supusieron una variación de la velocidad intersticial aproximadamente de 0.6 a 6 cm/min). Al finalizar los experimentos se abrió la parte superior de la columna, comprobándose que no se había producido modificación en el volumen ocupado por el suelo (condiciones de empaquetado) y se tomaron muestras para la determinación volumétrica del contenido de humedad del suelo (θ), que resultó ser de 0.45.

2.1.- Estimación del factor de retardo R.

Este factor se define como:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_D \quad (2)$$

siendo θ la porosidad total de la columna, en condiciones de saturación, ρ la densidad aparente del medio y K_D la constante de adsorción del compuesto, supuesta isoterma lineal. Si se considera isoterma de adsorción no lineal el coeficiente de no linealidad debe también tenerse en cuenta en la expresión del factor de retraso.

ρ y θ pueden determinarse directamente en el suelo con el que se realizan los experimentos. La estimación de K_D a partir de ensayos de equilibrio (*batch*) es más cuestionable porque es necesario tener en cuenta factores como la proporción suelo/disolución de los ensayos *batch*, el tiempo de equilibración, la fuerza iónica de la solución, etc.

2.2.- Estimación de la velocidad intersticial.

Si se conoce el valor de porosidad (θ) y la sección de la columna de suelo (A), la velocidad intersticial del fluido puede calcularse directamente a partir del flujo volumétrico F (L^3T^{-1}) programado en las bombas del dispositivo experimental, a partir de la relación $v_m = F/(A\theta)$. Para ello, es necesario determinar con precisión el valor de θ , que puede hacerse al final del experimento corriéndose el riesgo de ignorar efectos de compactación en el lecho durante los experimentos. Mayor problema presenta aceptar la suposición implícita en el modelo de dos regiones en el que se divide la porosidad en una parte conteniendo agua estanca θ_{im} y otra móvil (θ_m). En este caso $v_m = F/(A\theta_m)$ y variaciones en θ_m pueden afectar a la linealidad de v_m con F incluso manteniendo la porosidad total de la columna constante. Por tanto, parece interesante buscar algún

método alternativo siempre que esto sea posible.

Como alternativa, este parámetro puede obtenerse a partir de la diferencia de momentos temporales de primer orden (μ_1) entre la concentración registrada a la salida (s) y el escalón de entrada (e), que determinan el tiempo de retraso (t_R) para cada soluto. La metodología es descrita por Valocchi (1985) y es aplicable a otros coeficientes del modelo. La Ec. (3) muestra la obtención del valor de t_R .

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty t C(t) dt}{\int_0^\infty C(t) dt} \tag{3}$$

$$t_R = \mu_1^s - \mu_1^e$$

El volumen eficaz de poro de la columna V_p (L^3) vendrá dado por $V_p = F \cdot t_R$ y la velocidad intersticial por $v_m = V / (A \cdot t_R)$, siendo V el volumen total de la columna ($\theta = V_p / V$).

2.3.- Estimación de los coeficientes de dispersión, α y β .

La estimación de D_m , α y β se realiza a partir de un ajuste de los datos experimentales de ruptura, utilizando los valores de v_m , anteriormente calculados ($R=1$ en el caso de un soluto no retenido). El método fue propuesto por van Genuchten (1977) y se desarrolla en este trabajo utilizando el programa LM-BIC (Álvarez *et al.*, 1995). Este código consiste en la implementación de una discretización siguiendo el método de Crank-Nicholson para la resolución del modelo y un algoritmo de ajuste no lineal Levenberg-Marquardt que lleva a cabo el ajuste de los diferentes coeficientes del modelo.

3. Resultados.

3.1.- Estimación del Factor de Retraso.

Puesto que el soluto utilizado como trazador no es retenido por la matriz del suelo, el factor de retraso se puede fijar como $R=1$ ($K_D = 0$ en la Ec. (2)).

3.2.- Velocidad intersticial de flujo.

En este trabajo se han empleado los valores de la velocidad intersticial de flujo estimados a partir del método de los momentos temporales, aunque las diferencias con la metodología alternativa (medición experimental de θ) no fueron significativas en los experimentos presentados. Sin embargo, el método de los momentos conlleva menos riesgos de errores experimentales que los asociados al cálculo de θ , principalmente aquellos relacionados con la posible compactación del lecho durante la experimentación y variaciones de θ_m con F .

El análisis de los momentos temporales mostró la variación lineal esperada entre la velocidad intersticial (v_m) y el flujo volumétrico (F), de acuerdo a la relación anteriormente mencionada $v_m = F / (A\theta)$. En nuestro caso,

los experimentos se realizaron utilizando condiciones de flujo (y por lo tanto, presión) decreciente para minimizar los efectos de la presión sobre el lecho durante el transcurso de la experimentación. Las variaciones del grado de compactación se pueden detectar si se observan variaciones en la caída de presión en la columna a un flujo determinado (las bombas de cromatografía incluyen un medidor de presión). En todo caso, es necesario confirmar que no ha habido variación en el volumen del suelo en la columna al finalizar los experimentos.

3.3.- Coeficiente de Dispersión.

Este parámetro engloba diferentes fenómenos tales como la difusión axial, la difusión en película, la difusión intrapartícula y la dispersión mecánica. De ellos, la dispersión mecánica constituye la contribución más importante para los intervalos de velocidades intersticiales habituales en los experimentos en columna.

Si la dispersión mecánica es el mecanismo predominante, la expresión del coeficiente de dispersión en función de la velocidad de flujo es función de un parámetro δ , denominado dispersividad:

$$D_m = \delta v_m \tag{4}$$

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos para la variación de la dispersión hidrodinámica con la velocidad de flujo. Estos resultados muestran que la dispersividad del suelo utilizado es de 1.35 cm.

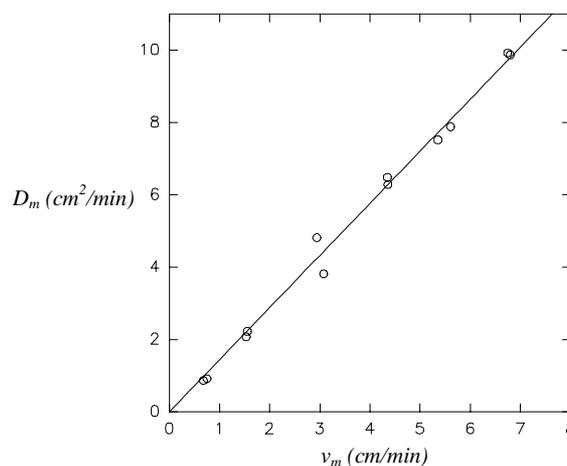


Fig. 1. Variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica con la velocidad intersticial.

Aunque no se dispone de valores experimentales de la difusión molecular para el PFB, su estimación a partir de la ecuación de Wilke (Bird *et al.*, 1980, p.16 -24) conduce a un valor de $4.147 \cdot 10^{-4}$ cm²/min. Los valores de la dispersión observados en la Figura 1 confirman que la contribución de la difusión molecular es despreciable en todos los experimentos que se presentan en este trabajo. Por lo que se

refiere a otros posibles mecanismos distintos del de dispersión mecánica mostrarían una dependencia más o menos cuadrática con la velocidad intersticial, lo que no se observa (Figura 1) en el intervalo de velocidades de flujo con las que se ha llevado a cabo la experimentación. En definitiva, la variación de D_m con v_m es claramente lineal y el proceso físico dominante es, por tanto, la dispersión mecánica.

3.4.- Coeficiente β .

Los procesos de no-equilibrio pueden tener naturaleza física o química. Puesto que los experimentos se realizaron con un soluto no adsorbido por el suelo (no cabe entonces hablar de procesos químicos), el valor de β es un índice de la relación entre agua móvil y agua total (Álvarez *et al.*, 1995). Su evolución con la velocidad de flujo se muestra en la Figura 2. Como puede comprobarse, el coeficiente β es significativamente menor que 1 en todas las experiencias de este trabajo (condiciones de no-equilibrio o transporte "no ideal").

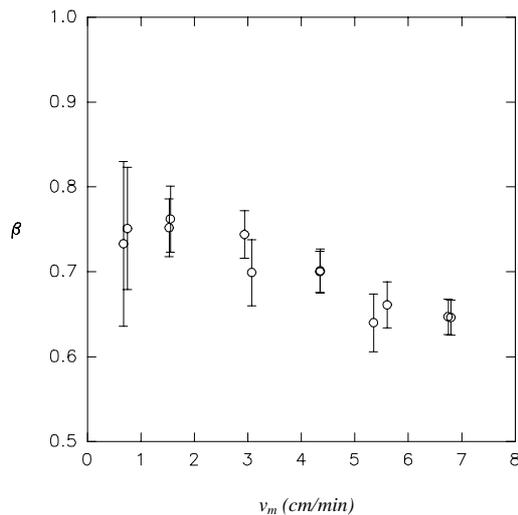


Fig. 2. Variación del coeficiente β (relacionado con la fracción de agua móvil) frente a la velocidad intersticial

Aunque los intervalos de error asociados a los valores que toma el coeficiente β a distintas velocidades se solapan parcialmente, puede apreciarse cualitativamente una disminución de la cantidad de agua móvil al aumentar la velocidad de flujo. Estos resultados no están en concordancia con los obtenidos por van Genuchten y Wierenga (1977) y otros autores allí referenciados. Sin embargo, en este trabajo se presentan, para un lecho determinado, más datos que en dichas referencias y la validez de los resultados no parece cuestionable. Por otra parte, β , al igual que la dispersividad, se ha mostrado muy dependiente del lecho de relleno de la columna con la que se realizan las experiencias (tipo de suelo o condiciones de empaquetado). En la modelización del transporte de solutos

en condiciones de flujo no estacionario, el parámetro β debe de representarse dependiente de v_m . En este trabajo proponemos una expresión del tipo $\beta = \beta_0 - A v_m$, siendo A una constante dependiente del tipo de suelo y condiciones de empaquetado de la columna (densidad aparente).

Puesto que este parámetro es una indicación de la transferencia de materia entre las regiones, la disminución de α al aumentar la velocidad de flujo pone de manifiesto una transferencia de materia más lenta entre las fases. Estos resultados concuerdan con otros estudios de van Genuchten y Wierenga (1977) y de Gamerding *et al.* (1991), si bien en nuestro trabajo están realizados con un mayor control experimental.

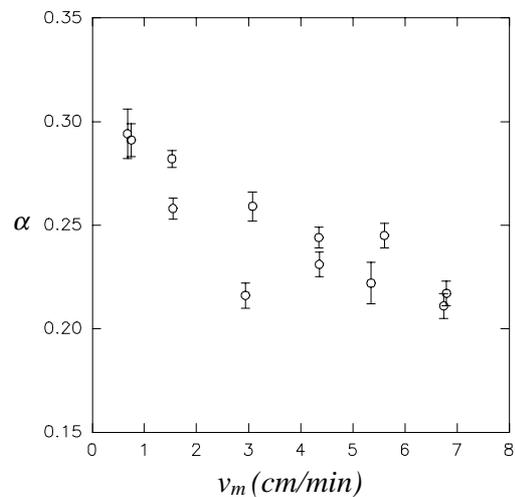


Fig. 3. Variación del coeficiente adimensional de transferencia de materia con la velocidad intersticial

El coeficiente α es en realidad la forma adimensional del coeficiente de transferencia entre regiones K_m (t^{-1}) (Álvarez, 1995):

$$\alpha = \frac{K_m L}{v_m \theta_m} \quad (5)$$

Por la propia definición de α cabría esperar una importante dependencia de este parámetro con la geometría del lecho. Sin embargo, el coeficiente de transferencia de materia entre las regiones estanca y móvil, K_m , ha de mostrar una tendencia clara con la velocidad intersticial. Despejando de la expresión anterior el valor de K_m y tomando los valores experimentales de L (longitud del lecho) y los valores calculados de $\theta_m = \theta \beta$ (a partir de los valores estimados de β) se puede estudiar la dependencia de K_m con la velocidad intersticial. La relación encontrada es del tipo:

$$K_m = A v_m^b \quad (6)$$

con $A = 0.0093 \pm 0.0008$ y $b = 0.78 \pm 0.06$. Este valor de b está muy en concordancia con las ecuaciones clásicas de predicción utilizadas en Ingeniería Química, en la que el

número de Reynolds (que para un fluido con una viscosidad y densidad constantes es proporcional a la velocidad intersticial) suele estar acompañado de un exponente de 0.8 (ecuación de van Krevelen-Hoftijzer, en Coulson y Richardson, 1988).

4.- Conclusiones.

El análisis de momentos resultó un método cómodo y con buenos resultados para el cálculo de la velocidad intersticial de flujo. Dicho método de estimación es más realista que el habitualmente empleado, que utiliza el valor de la porosidad de la columna determinada al finalizar los experimentos y que obliga a asumir que ésta ha permanecido constante y sin precisar la división del flujo en regiones móviles y estancas.

El comportamiento de v_m con el flujo (F) fue lineal. Este hecho, aunque parece lógico a primera vista, encierra una pequeña incongruencia. Si se admite un modelo de dos regiones, la relación entre F y v_m viene dada por la expresión $v_m = F/(A\theta_m)$. Esta expresión sólo sería lineal si θ_m permaneciese constante para cualquier valor de F, cosa que no ocurre a tenor de la variación de β en experimentos realizados bajo diferentes condiciones de flujo. Afortunadamente, la variación de β no es grande y de ahí que la linealidad de la relación anterior sea aceptable.

El coeficiente de dispersión hidrodinámica D_m puede relacionarse bien con la velocidad intersticial a partir del parámetro de dispersividad, dado que la dispersión mecánica se ha mostrado como el mecanismo principal en la variación de este coeficiente con v_m .

El coeficiente β (que para un soluto no retenido como el utilizado en este trabajo equivale a la relación entre la fracción de agua móvil y total, θ_m/θ_{im}) disminuyó con la velocidad de flujo. En una primera aproximación, puede aceptarse una variación lineal del tipo $\beta = \beta_0 - A v_m$, siendo A una constante dependiente del empaquetado. Esta variación de β no se tiene en cuenta habitualmente en la modelización en condiciones de flujo de agua no estacionario. El error asociado con dicha simplificación no es muy significativo en el caso que se presenta en este trabajo, pero debería analizarse para solutos retenidos.

El coeficiente de transferencia de materia entre las regiones móvil y estanca responde a una variación del tipo

$A v_m^{0.8}$, (siendo A una constante) en concordancia con otras ecuaciones de predicción clásicas en Ingeniería Química. Aunque se requiere el estudio con otros solutos y en un mayor número de lechos, esta concordancia hace esperar que el valor del coeficiente para otros solutos no sea muy diferente del obtenido en este trabajo. La variación de este parámetro con la velocidad de flujo es suficientemente grande como para incorporarla en el desarrollo de modelos de transporte en condiciones de flujo no estacionario.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de Investigación SC94001 y SC99-024-C2-2C2 del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA).

Referencias.

- Alvarez J., Herguedas A., Atienza, J., Bolado S., 1995, Modelización Numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio. *Monografías INIA*, Num. 91., M.A.P.A., 69 pp.
- Álvarez-Benedí J., Muñoz-Carpena R., Herguedas A., Bolado S., y A.R. Socorro., 1998, Estimación de la dispersividad en un suelo sorbido en experimentos de transporte en columnas. En A. González Martínez, D.L.Orihuela Clavo, E. Romero Macías, R. Garrido Morillo (eds.), *Progresos en la Investigación en Zona No Saturada*. Universidad de Huelva, Publicaciones, 129-147.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, 1980, Fenómenos de Transporte, Reverté, Barcelona. (traducción de la obra *Transport Phenomena, 1960*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York).
- Coulson J.M., and Richardson, J.F., 1988, *Ingeniería Química*. Ed. Reverté, Barcelona.
- Gamerding, A.P., Lemley, A.T., and Wagenet, R.G., 1991, Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-Chloro-s-Triazine Herbicides in soil-water systems. *Journal Environ. Qual.*, 20:815-822.
- Isla T., 1999, Estudio de la adsorción y transporte de tres herbicidas en suelos. *Tesis Doctoral*. Dep. de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid.
- Valocchi, A.J., 1985, Validity of the Local Equilibrium Assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 21, 808-820.
- van Genuchten, M.T. and Wagenet, R.J., 1989, Two Site/Two-Region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53(5):1303-1310.
- van Genuchten, M.T. and Wierenga, P.J., 1976, Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:473-480.
- van Genuchten, M.T. and Wierenga, P.J., 1977 Mass transfer studies in sorbing porous media: II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:272-277.