

## SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE BIDIMENSIONAL NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

O. Silva y J. Grifoll

Grup de Recerca de Fenòmens de Transport. Departament d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili. Av. dels Països Catalans, 26. 43007 Tarragona; osilva@etseq.urv.es; jgrifoll@etseq.urv.es

**RESUMEN.** En este trabajo se presenta un modelo de transporte bidimensional en coordenadas cilíndricas de compuestos orgánicos volátiles no pasivos, en potencia completamente solubles en agua, que incorpora la dependencia con la composición de la densidad, viscosidad, tensión superficial, el coeficiente de difusión molecular en la fase líquida y los coeficientes de partición gas-líquido y sólido-líquido. Además, se considera la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas de acuerdo a la ecuación de Kelvin para mezclas multicomponentes. Se ha utilizado un código de simulación numérica para ilustrar la infiltración y redistribución de soluciones acuosas de metanol en un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso. Las simulaciones efectuadas mostraron que la composición de la mezcla infiltrada tiene efectos significativos sobre los flujos de volatilización/evaporación, la velocidad de la fase líquida, posición del frente y los perfiles de contenido de líquido y concentración.

**ABSTRACT.** A two-dimensional unsaturated transport model for non-passive water-soluble volatile organic compounds has been developed. The model includes the dependence of density, viscosity, surface tension, the molecular diffusion coefficient in the liquid phase, and the gas-liquid partition coefficient on solute concentration. It also takes into account the decrease in the gas-liquid partition coefficient at high capillary pressures, in accordance with Kelvin's equation for multi-component mixtures. Simulations carried out to illustrate the infiltration and redistribution of methanol-water mixtures into a Sandy Clay Loam soil, showed that solute concentration significantly affects volatilization/evaporation fluxes, liquid-phase velocity field, front position, as well as the liquid content and concentration profiles.

### 1. Introducción

Una hipótesis usual en la modelización del transporte en la zona no saturada es considerar el flujo de las fases fluidas

independiente de la composición. Sin embargo, algunos compuestos son solubles en agua a concentraciones suficientemente elevadas para afectar las propiedades físico-químicas de las fases fluidas. Para una correcta modelización de procesos tales como la infiltración, redistribución y volatilización, se ha de incorporar el comportamiento no pasivo de estas mezclas acuosas.

La mayoría de los algoritmos disponibles para la simulación del transporte de contaminantes asumen que las propiedades físicas no dependen de la concentración de soluto, sin embargo, algunos autores han considerado los efectos de esta sobre algunas propiedades. Por ejemplo, Boufadel et al. (1997) desarrollaron un modelo unidimensional para simular el flujo de agua salada con densidad variable. Sus resultados mostraron que, comparado con el caso de densidad constante, los frentes de humedad y concentración se propagan más rápido, con flujos de Darcy de mayor magnitud. Una mención especial merece la contribución que Smith y Gillham (1994, 1999) han hecho en el campo de los surfactantes. Estos autores desarrollaron un modelo de transporte de solutos en la zona no saturada, en el cual la tensión interfacial y la viscosidad del líquido dependen de la concentración. Junto con sus experimentos, estudiaron la infiltración de soluciones acuosas de butanol y metanol en dos tipos de suelo. En términos generales, Smith y Gillham demostraron que con estas mezclas acuosas los cambios de tensión interfacial debido a cambios de la composición, pueden inducir cambios importantes en la carga matricial, lo cual afecta directamente al movimiento de la fase líquida y al transporte de soluto. También, observaron que en estado estacionario se obtiene un contenido de líquido mayor con una solución acuosa de butanol, comparado con el agua, lo cual se debe a que la solución de butanol posee una viscosidad relativamente mayor. En un estudio reciente, Henry y Smith (2003) resumen los resultados experimentales y simulación numérica más importantes relacionados con el fenómeno de flujo inducido por surfactantes en la zona no saturada. Una de sus conclusiones es que se dispone de suficiente evidencia experimental de que los efectos de flujo inducido por surfactante pueden ser significativos cuando se consideran a

escala de laboratorio. Estos efectos pueden deberse a modificaciones de la curva de retención de líquido y de la conductividad hidráulica, lo cual afecta al movimiento del fluido y transporte de soluto en la zona no saturada. En segundo lugar, estos autores reconocen que aún se necesita comprender mejor el impacto potencial de los efectos del flujo inducido por surfactantes a escala de campo, y que los modelos deberían incluir una mejor descripción de algunos fenómenos tales como: histéresis en las funciones hidráulicas, transporte de surfactante en la fase vapor, distribución del surfactante en las distintas fases, flujo multifásico, etc.

A pesar de todos estos estudios, aún no se evalúan completamente los efectos que las diversas simplificaciones clásicas tienen sobre la modelización del transporte de solutos no pasivos. Aunque hay varios modelos de transporte multifásico que pueden adaptarse para simular algunas situaciones de transporte no pasivo en la zona no saturada (por ejemplo, STOMP, White y Oostrom, 2000), la mayoría considera varias propiedades independientes de la composición de la mezcla. Este supuesto podría conducir a diferencias significativas en el comportamiento real de algunos solutos acuosos no pasivos en el subsuelo.

En este trabajo se presenta la versión bidimensional en coordenadas cilíndricas del modelo para el transporte de solutos acuosos no pasivos en la zona no saturada, desarrollado por Silva y Grifoll (2003). El modelo incorpora la dependencia de la densidad, viscosidad, tensión superficial, coeficiente de difusión en fase líquida, y los coeficientes de partición gas-líquido y sólido-líquido, sobre la concentración de soluto. También se considera la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas, según la ecuación de Kelvin para mezclas multicomponentes. A objeto de ilustrar los efectos de estas dependencias, se ha simulado el transporte de mezclas acuosas de metanol en un suelo Franco Arcillo Arenoso.

## 2. Ecuaciones básicas y resolución numérica

El sistema bajo consideración está compuesto de una matriz porosa en la cual coexisten las fases líquida ( $l$ ), gaseosa ( $g$ ) y sólida ( $s$ ). Dentro de estas fases pueden estar presentes el agua, el aire seco y  $N-2$  compuestos orgánicos solubles en agua. Las ecuaciones de conservación de masa para el transporte de cada uno de estos componentes bajo condiciones isotérmicas pueden describirse de acuerdo a (Grifoll y Cohen, 1996).

$$\frac{\partial \theta_l C_l^{(k)}}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_l^{(k)} + \mathbf{q}_l C_l^{(k)}] - a_{lg}^{(k)} N_{lg}^{(k)} - a_{ls}^{(k)} N_{ls}^{(k)} \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \theta_g C_g^{(k)}}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_g^{(k)} + \mathbf{q}_g C_g^{(k)}] + a_{lg}^{(k)} N_{lg}^{(k)} \quad (1b)$$

$$\frac{\partial \theta_s C_s^{(k)}}{\partial t} = a_{ls}^{(k)} N_{ls}^{(k)} \quad (1c)$$

donde  $C_i^{(k)}$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es la concentración del  $k$ -ésimo componente ( $k = 1, \dots, N$ ) en la  $i$ -ésima fase ( $i = l, g, s$ ),  $\theta_i$  ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ) es la fracción volumétrica de esta fase,  $\theta_i$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) es la descarga específica (flujo) correspondiente,  $N_{ij}^{(k)}$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es el flujo de masa interfacial de componente  $k$  desde la fase  $j$  hacia la fase  $i$ , y  $a_{ij}^{(k)}$  ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ) representa el área interfacial entre estas fases por volumen unitario de matriz porosa. El vector de flujo difusivo-dispersivo,  $\mathbf{J}_i^{(k)}$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), viene dado por

$$\mathbf{J}_i^{(k)} = -\theta_i \mathbf{D}_i^{(k)} \nabla C_i^{(k)} \quad (2)$$

donde  $\mathbf{D}_i^{(k)}$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) es el tensor de difusión-dispersión para el  $k$ -ésimo componente. Bajo el supuesto de equilibrio local de fases (Grifoll y Cohen, 1996), las ecuaciones (1) se combinan resultando en

$$\frac{\partial \alpha^{(k)} C_l^{(k)}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_l^{(k)} + \mathbf{J}_g^{(k)} + \boldsymbol{\beta}^{(k)} C_l^{(k)}) \quad (3a)$$

$$\alpha^{(k)} = \theta_l + \theta_g H_{gl}^{(k)} + \theta_s H_{sl}^{(k)} \quad (3b)$$

$$\boldsymbol{\beta}^{(k)} = \mathbf{q}_l + \mathbf{q}_g H_{gl}^{(k)} \quad (3c)$$

Asumiendo que el aire seco sólo se encuentra presente en la fase gas, el transporte de este componente está regido directamente por la ecuación (1b)

$$\frac{\partial \theta_g C_g^a}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_g^a + \mathbf{q}_g C_g^a] \quad (4)$$

donde  $C_g^a$  es la concentración de aire seco en la fase gas. La descarga específica de la  $i$ -ésima fase,  $\mathbf{q}_i$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), viene dada por la ley de Darcy generalizada (Bear y Bachmat, 1991).

$$\mathbf{q}_i = -\frac{\mathbf{k} k_{ri}}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i \mathbf{g}) \quad (5)$$

En la ecuación (5),  $\mathbf{k}$  es el tensor de permeabilidad intrínseca del suelo ( $\text{m}^2$ ),  $\mathbf{g}$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) es el vector de aceleración de gravedad,  $k_{ri}$  es la permeabilidad relativa,  $\rho_i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es la densidad,  $\mu_i$  ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) la viscosidad dinámica, y  $P_i$  (Pa) la presión de la  $i$ -ésima fase.

El vector de flujo difusivo-dispersivo de aire seco  $\mathbf{J}_g^a$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) se calculó a partir de la definición de los flujos difusivos-dispersivos.

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{J}_g^{(k)} = 0 \quad (6)$$

El coeficiente de partición,  $H_{ij}^{(k)}$ , entre las fases  $i$  y  $j$  se define como:

$$H_{ij}^{(k)} = \frac{C_i^{(k)}}{C_j^{(k)}} \quad i, j = g, l, s \quad (7)$$

Se ha asumido que el coeficiente de partición gas-líquido,  $H_{gl}^{(k)}$ , depende de la curvatura de la interface líquido-gas. Para una concentración dada de componente en fase líquida, la concentración en fase gas decrece a medida que la curvatura local de la interface aumenta, i.e. a medida que la presión matricial disminuye. Este efecto se tiene en cuenta por medio de la ecuación de Kelvin para mezclas multicomponentes (Rowlinson y Widom, 1984; Shapiro y Stenby, 1997), con lo cual se modifica el coeficiente de partición gas-líquido para interfaces planas,  $H_{gl}^{*(k)}$ .

$$H_{gl}^{(k)} = H_{gl}^{*(k)} \exp\left(\frac{P_M \hat{V}_k}{RT}\right) \quad (8)$$

donde  $\hat{V}_k$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ) es el volumen molar parcial de componente  $k$  en la fase líquida,  $R$  es la constante universal de los gases,  $P_M = P_l - P_g$ , es la presión matricial del líquido y  $T$  (K) la temperatura. El coeficiente de partición gas-líquido para superficies planas corresponde a la constante adimensional de la ley de Henry,  $H_{gl}^{*(k)}$ , y se calculó a partir de la condición de equilibrio líquido-vapor.

$$H_{gl}^{*(k)} = \gamma_k \frac{p_{vap}^{(k)} \hat{V}_m}{RT} \quad (9)$$

donde  $p_{vap}^{(k)}$  (Pa) es la presión de vapor del componente  $k$ ,  $\hat{V}_m$  ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ) el volumen molar parcial de la mezcla líquida, y  $\gamma_k$  el coeficiente de actividad del componente  $k$ .

El coeficiente de partición sólido-líquido,  $H_{sl}^{(k)}$ , se ha considerado constante.

Se ha implementado la versión bidimensional en coordenadas cilíndricas ( $r, z$ ) del modelo de transporte no pasivo descrito hasta ahora, y se ha utilizado para simular la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de metanol en un suelo Franco Arcillo Arenoso. La condición de frontera para el transporte de metanol y agua en la superficie se trata de manera dinámica, diferenciando zonas que están sometidas a un flujo de infiltración de otras donde se produce la volatilización de la mezcla metanol-agua. (Brutsaert, 1975; Grifoll y Cohen, 1994). Como condición de frontera en el fondo del sistema, se ha considerado nulos los flujos difusivos y dispersivos, al igual que el gradiente de presión matricial. Respecto de la fase gas, la condición de contorno inferior se estableció como una frontera de no-flujo, mientras que la condición de contorno superior viene dada por la presión atmosférica.

Las componentes del tensor de difusión-dispersión para el componente  $k$  en la fase  $i$ ,  $(D_i^{(k)})_{xy}$  ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), se calcularon como:

$$\theta_i (D_i^{(k)})_{xy} = \left( \theta_i \frac{D_{oi}^{(k)}}{\tau_i} + \alpha_{Ti} \|\mathbf{q}_i\| \right) \delta_{xy} + (\alpha_{Li} - \alpha_{Ti}) \frac{q_{xi} q_{yi}}{\|\mathbf{q}_i\|} \quad (10)$$

$x, y = z, r$

donde  $q_{zi}$  y  $q_{ri}$  son las componentes axial y radial de la descarga específica de la  $i$ -ésima fase,  $\|\mathbf{q}_i\|$  es su magnitud,  $\alpha_L$  y  $\alpha_T$  las dispersividades longitudinal y transversal,  $\delta_{xy}$  es la función delta de Kronecker,  $D_{oi}^{(k)}$  ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) denota el coeficiente de difusión molecular en la fase  $i$ , y  $\tau_i$  es la tortuosidad en esta fase. Las tortuosidades,  $\tau_g$  y  $\tau_l$ , se han calculado de acuerdo con el primer modelo de Millington y Quirk (Jin y Jury, 1996), i.e.  $\tau_i = \varepsilon^{2/3} / \theta_i$ . Dada una fase, se ha considerado que la dispersividad transversal es un 10 % de la longitudinal, esta última calculada como función de la saturación según la correlación propuesta por Grifoll et al. (2005).

Las ecuaciones diferenciales parciales que gobiernan el fenómeno, ecuaciones (3) y (5), fueron discretizadas siguiendo el método de volúmenes finitos (Patankar, 1980) con un esquema de integración en el tiempo totalmente implícito. Las ecuaciones no lineales discretizadas se resolvieron mediante el método multivariable de Newton-Raphson (Kelley, 1995). Como variables primarias se escogieron el contenido volumétrico de líquido, la concentración de aire seco en la fase gas y la concentración de metanol en fase líquida. Los coeficientes de la matriz Jacobiana se calcularon mediante una aproximación de diferencias finitas. El sistema lineal de ecuaciones, constituido por la matriz Jacobiana y el vector de corrección de las variables primarias, se resolvió por medio del método iterativo del Gradiente Biconjugado con Precondicionamiento (Press et al. 1992; Kelley, 1995). La tolerancia para aceptar la convergencia del método de Newton-Raphson se definió con respecto al residuo máximo de cada ecuación de balance de masa, normalizado por la suma de los valores absolutos de los flujos másicos. La tolerancia empleada en todas las simulaciones fue de  $10^{-7}$ , mientras que el número máximo de iteraciones de Newton-Raphson se fijó en 50. Cada simulación se inició con un paso de tiempo  $\Delta t = 1$  segundo. Si al final de la etapa que lleva el sistema desde  $t$  a  $t + \Delta t$ , el límite de convergencia es alcanzado dentro del número máximo de iteraciones establecido,  $\Delta t$  se duplica para la siguiente etapa con un paso de tiempo máximo de 60 segundos. Si en una etapa se supera el máximo número de iteraciones,  $\Delta t$  se reduce a la mitad y se reinicia la misma etapa.

A objeto de chequear el algoritmo numérico bidimensional, se comprobó que éste era capaz de reproducir algunos resultados de transporte unidimensional no-pasivo de mezclas acuosas de metanol en suelos franco arcillo arenosos, para lo cual se escogieron algunos resultados obtenidos por Silva y Grifoll (2003). La máxima discrepancia entre las soluciones uni- y bidimensional fue menor a un 1%. Todas las simulaciones en este trabajo se llevaron a cabo con una malla de tamaño regular  $\Delta z = 2.5$  cm en la dirección axial, y de tamaño regular  $\Delta r = 1.2$  cm en la dirección radial. No obstante, previamente se hizo un análisis de malla, aumentando al doble el número de

volúmenes de control y disminuyéndolo a la mitad. La máxima discrepancia entre los perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida, obtenidos con cada malla fue menor a un 18%. Adicionalmente, se compararon las soluciones obtenidas con un paso de tiempo máximo de 30 y 120 segundos, no observándose diferencias significativas en los resultados obtenidos en cada caso.

### 3. Resultados y discusión

El modelo descrito anteriormente se utilizó para estudiar el comportamiento no pasivo de mezclas acuosas de metanol en un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso. Dado que las condiciones de frontera impuestas pueden conducir a contenidos de líquido muy bajos en las cercanías de la superficie del suelo, se utilizó una versión modificada de la curva de retención propuesta por Rossi y Nimmo (1994) que describe con más detalle las relaciones hidráulicas en condiciones de sequedad, junto con los parámetros típicos del suelo dados por Rawls y Brakensiek (1989). Las dependencias con la composición de la tensión interfacial, densidad y viscosidad de la mezcla metanol-agua, así como del coeficiente de difusión del metanol en fase líquida, se describieron mediante ajuste polinomial a los datos experimentales recogidos de Gammon et al. (1993). Los coeficientes de difusión del metanol y el agua en fase gas se consideraron constantes, con valores  $D_{og}^{(m)} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Grifoll y Cohen, 1996) y  $D_{og}^{(w)} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Reid et al. 1987), respectivamente. Los coeficientes de actividad se calcularon por medio de la ecuación de Wilson (Kyle, 1999) con los parámetros sugeridos por Gmehling et al. (1988). Los volúmenes molares se calcularon siguiendo el procedimiento descrito por Lide y Kihiaian (1994), quienes sugieren el uso de la ecuación de Redlich-Kister para calcular los volúmenes molares en exceso. Los resultados obtenidos por Silva y Grifoll (2003) para el caso unidimensional mostraron que la convección de la fase gas no contribuye significativamente al transporte de metanol y agua. Las variaciones de contenido de líquido y concentración de metanol a través del sistema no fueron mayores a un 0.5% cuando este mecanismo se incluyó en el modelo 1D, necesitándose sin embargo tiempos de cálculo excesivamente altos. Es importante notar, además, que las diferencias de densidad en la fase gas debidas a la presencia de metanol no fueron lo suficientemente elevadas para originar la convección natural (Lenhard et al. 1995). Consecuentemente, los resultados presentados a continuación se obtuvieron despreciando la convección de la fase gas.

#### 3.1. Comparación de los modelos 1D y 2D. Efecto del radio de infiltración superficial

Para evaluar bajo qué condiciones el modelo 1D describe adecuadamente la infiltración, la redistribución y la volatilización de mezclas acuosas de metanol, se ha simulado la infiltración de una de estas mezclas con una composición  $C_{l,in} = 400 \text{ kg m}^{-3}$ , en un suelo con una carga

matricial inicial de  $-100 \text{ m}$ , variando el radio de infiltración,  $r_c$ . Este último corresponde al radio del círculo a través del cual se produce la infiltración. El periodo de infiltración fue de 15 horas a una tasa de  $0.25 \text{ cm hr}^{-1}$ , seguidas de 33 horas de volatilización. El sistema en estudio, con las condiciones iniciales y de frontera se representa esquemáticamente en la Fig. 1. En la Fig. 2 se muestran los perfiles obtenidos a las 24 horas con un radio de infiltración  $r_c = 0.02, 0.1, 0.25$  y  $0.4 \text{ m}$ . También se muestra los perfiles que predice el modelo 1D con una malla uniforme y  $\Delta z = 1.25 \text{ mm}$ . La comparación se realizó tomando como base los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol correspondientes a las celdas del eje de simetría del dominio 2D.

Se observa claramente que a medida que el radio de infiltración aumenta, los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol se acercan a los perfiles correspondientes al modelo 1D. Con un radio de infiltración de  $0.4 \text{ m}$  se obtiene aproximadamente una diferencia máxima del 13% en el contenido de líquido a  $z = 0.29 \text{ m}$ , y del 38% en la concentración de metanol a  $z = 0.32 \text{ m}$ . Para radios de infiltración menores el modelo 1D se desvía significativamente de los resultados predichos en el caso 2D. A medida que el radio de infiltración es menor, el frente avanza más lento ya que hay más disponibilidad para el transporte lateral, bajando así tanto la humedad como la concentración, relativos a los valores obtenidos con el modelo unidimensional. Así pues, para este suelo y condiciones, podemos esperar que si la infiltración se produce en un círculo de radio igual o superior a  $0.5 \text{ m}$ , se puede describir con un modelo 1D el comportamiento en el eje central de simetría.

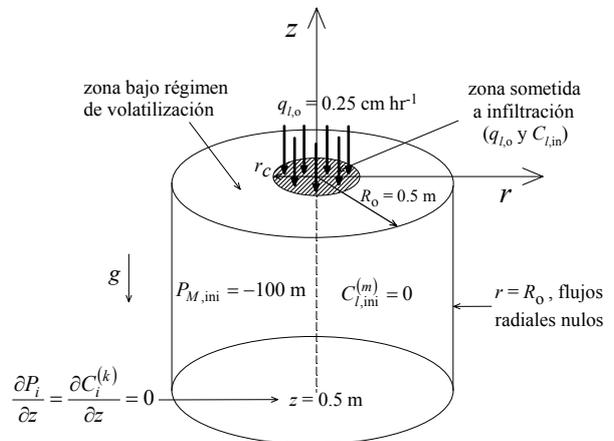


Fig. 1. Sistema de coordenadas con las condiciones iniciales y de frontera.

#### 3.2. Infiltración bidimensional de metanol

El siguiente experimento numérico consistió en simular la infiltración de una mezcla acuosa de metanol con un radio de infiltración de  $10 \text{ cm}$ , en un suelo con una carga matricial inicial de  $-100 \text{ m}$ , durante 15 horas a una tasa de  $0.25 \text{ cm hr}^{-1}$ , seguidas de 57 horas de volatilización y redistribución. En la Fig. 3 se muestra la posición de los

frentes de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida normalizada por la concentración de infiltración  $C_{l,in}$  al cabo de 24 horas, para 5 mezclas que abarcan todo el rango de solubilidad del metanol.

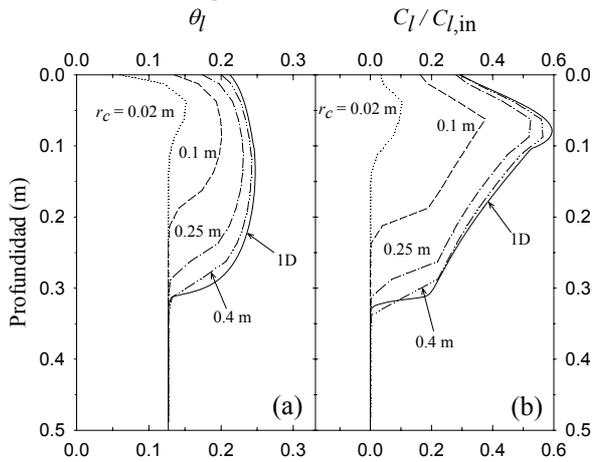


Fig. 2. Perfiles de (a) contenido de líquido y (b) concentración al cabo de 24 horas. Efecto del radio de infiltración superficial.

Los perfiles de contenido volumétrico de líquido corresponden a  $(\theta_l - \theta_{ini}) / (\varepsilon - \theta_{ini}) = 0.05$  mientras que los de concentración a  $C_l / C_{l,in} = 0.05$ . Si el transporte de estas mezclas fuese pasivo, las propiedades de transporte y equilibrio serían constantes e independientes de la composición de la mezcla infiltrada. En estas condiciones la resolución de las ecuaciones (3) y (4) conduciría a perfiles de concentración normalizada y perfiles de contenido volumétrico de líquido independientes de la composición de la mezcla infiltrada. Por el contrario, la Fig. 3 muestra que la posición de los frentes de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol depende de  $C_{l,in}$ . A las 24 horas de iniciada la simulación, hay una diferencia máxima aproximada de 4 cm en la posición del perfil de contenido de líquido, y de 3 cm en la posición del perfil de concentración, al variar la composición de la mezcla en todo el rango de solubilidad del metanol.

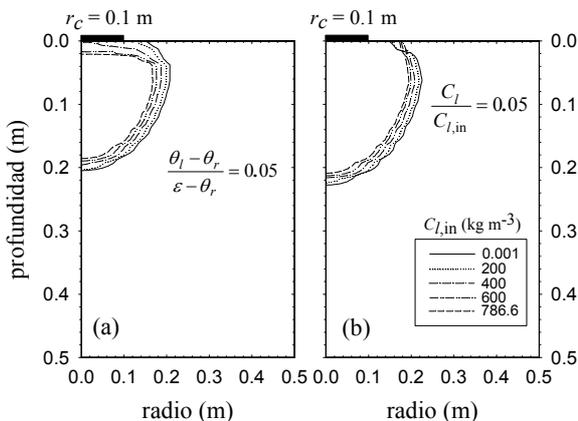


Fig. 3. Posición de los frentes de (a) contenido volumétrico de líquido y (b) concentración normalizada de metanol en función de la composición de la mezcla infiltrada en un suelo de tipo Franco Arcillo Arenoso.

Bajo el supuesto de comportamiento no pasivo, diferentes mezclas acuosas de metanol interactúan de manera distinta con la humedad propia del suelo. Como se aprecia en la Fig. 4, donde se comparan los perfiles de contenido de líquido obtenidos después de 24 horas para tres mezclas de composiciones 10, 50 y 90 % p/p, pueden establecerse diferencias importantes tanto en la región cercana a la superficie donde se ha producido la entrada de la mezcla, como en la posición del frente líquido. Para el caso de la mezcla más concentrada, los flujos de volatilización y evaporación son mayores, lo que lleva a que el suelo se seque más rápido. Esto explica las diferencias de humedad que se observan en la parte superior. Las diferencias en la posición del frente y el perfil de contenido de líquido pueden atribuirse a las variaciones de densidad. Como se ha visto en el caso 1D, estas diferencias se deben a cambios de volumen inducidos por las variaciones de densidad que experimenta la mezcla infiltrada a medida que ésta se disuelve en el agua inicial del suelo (Silva y Grifoll, 2003).

En la Fig. 5 se muestran los respectivos perfiles de concentración normalizada de metanol y el campo de descarga específica de la fase líquida obtenidos al cabo de 24 horas. Debe tenerse en cuenta que el coeficiente de partición para el metanol es alrededor de 6 a 10 veces mayor que el del agua, a lo largo de todo el rango de solubilidad, lo cual indica que mientras la mezcla de infiltración es más concentrada, mayor serán los flujos de volatilización. En gran medida, las diferencias en los perfiles de concentración normalizada y contenido de líquido establecidas cerca de la superficie donde se efectuó la infiltración se deben a las limitaciones en la transferencia de metanol en el interior del suelo, que crecen a medida que la mezcla es más concentrada.

Además de las diferencias en los perfiles de concentración, se observan diferencias en el campo de velocidades de la fase líquida. Las simulaciones 1D realizadas por Silva y Grifoll (2003) mostraron que el término gravitacional de la componente vertical de la descarga específica tiene una pequeña contribución sobre la velocidad de la fase líquida. Descomponiendo el gradiente de presión matricial en una componente debida a cambios en el contenido de líquido y otra debida a cambios en la concentración, estos autores mostraron que el principal responsable del movimiento del líquido en una dimensión son las variaciones de contenido de líquido, con una contribución minoritaria del gradiente de concentración desarrollado cerca de la superficie del suelo. Del mismo modo, los campos de velocidad que aparecen en la Fig. 5 están directamente relacionados con la distribución del líquido y del soluto (Fig. 4 y 5). Globalmente, las velocidades de la fase líquida son menores en el caso de la mezcla de composición 90 % p/p, ya que de manera general la viscosidad del líquido distribuido en el suelo es mayor. Respecto de los otros dos casos, la magnitud de la velocidad de líquido es mayor en el caso de la mezcla intermedia (50 % p/p). Esto se debe, por un lado, al hecho de que esta mezcla posee una viscosidad menor que la mezcla más concentrada. Por otro lado, el responsable

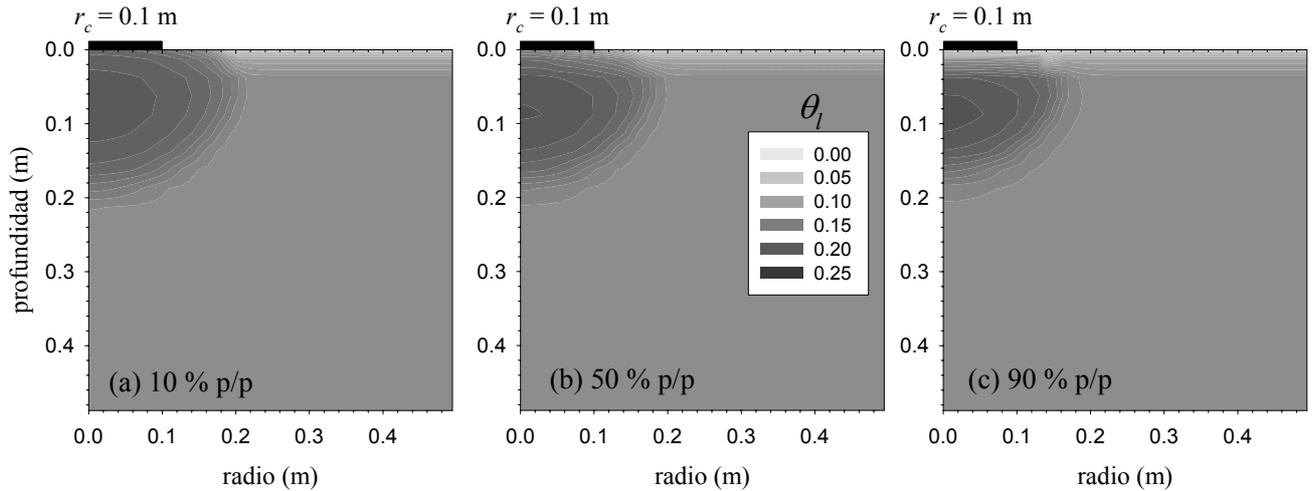


Fig. 4. Perfil de contenido de líquido obtenido al cabo de 24 horas con mezclas de composición 10, 50 y 90 % p/p.

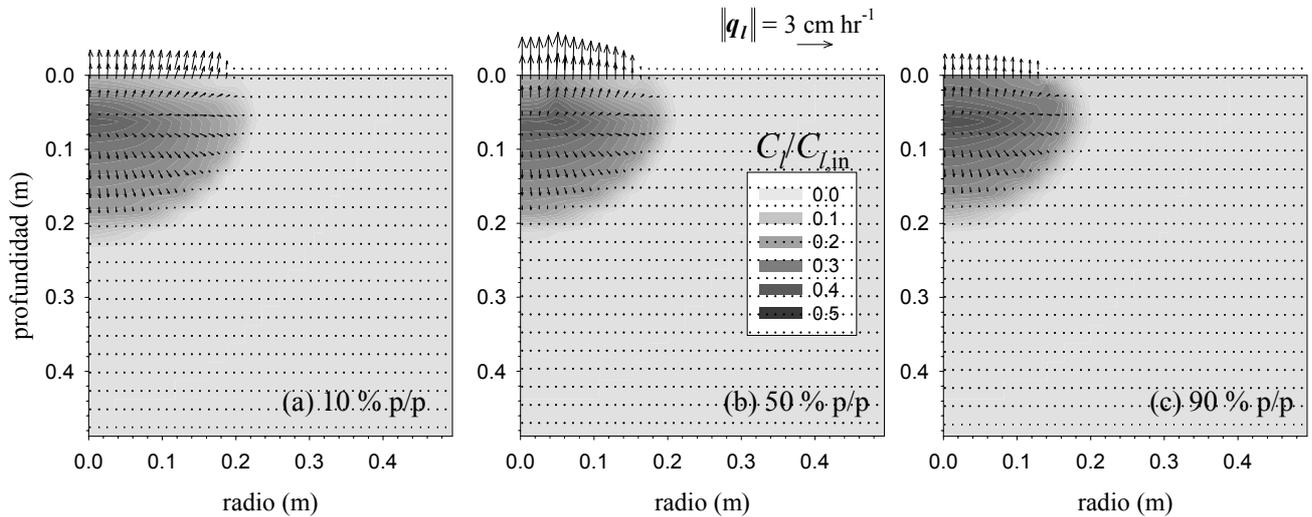


Fig. 5. Perfil de concentración normalizada de metanol y campo de descarga específica de la fase líquida al cabo de 24 horas.

principal de que las velocidades sean mayores cerca de la superficie, es el efecto combinado de unos gradientes de concentración y contenido de líquido comparativamente mayores que los asociados con las otras dos mezclas. En la superficie, y hasta donde se extiende el frente, este efecto combinado genera un perfil de velocidad casi constante en el caso de la mezcla menos concentrada, levemente decreciente con la más concentrada, y cóncavo en el caso de la mezcla de composición 50% p/p. El perfil de concentración en dirección radial presenta, para esta mezcla, un pico localizado alrededor de  $r = 5$  cm, coincidiendo con la localización del máximo de velocidad.

### 3.3. Volatilización y Evaporación

En las simulaciones presentadas se produce volatilización de la mezcla metanol-agua en la superficie del suelo en las

zonas y durante los períodos que no ocurre infiltración. El flujo medio de volatilización,  $\overline{N}_o^{(k)}$ , se ha calculado para cada componente de acuerdo con

$$\overline{N}_o^{(k)} = \frac{1}{S_T} \int_{S_T} N_{oj}^{(k)} dS \quad (11)$$

donde  $N_o^{(k)}$  es el flujo puntual de volatilización del componente  $k$  y  $S_T$  el área total bajo régimen de volatilización, según se ha definido en cada sistema.

En la Fig. 6 se muestra la evolución de los flujos de volatilización de metanol y evaporación de agua, normalizados por las respectivas concentraciones de metanol y agua en la solución infiltrada. Cada curva se corresponde con una de las 5 mezclas consideradas en el

primer experimento de simulación descrito en la sección 3.2. Como se ha señalado anteriormente, para un transporte pasivo de estas mezclas los perfiles de concentración normalizada de metanol y de contenido volumétrico de líquido deberían ser independientes de la composición de la mezcla infiltrada. Consecuentemente, puesto que los flujos locales de volatilización y evaporación son proporcionales a la concentración de componente en la superficie, estos flujos normalizados por la concentración de entrada deberían ser iguales. Por el contrario, en la Fig. 6 se observan que los flujos de volatilización y evaporación total dependen de la composición de la mezcla infiltrada, dando cuenta así del comportamiento no pasivo de estas mezclas en cuanto al fenómeno de volatilización/evaporación se refiere. Como se aprecia en esta figura, la evolución de los flujos de volatilización y evaporación está dividida en dos etapas: la primera, correspondiente a las primeras 15 horas durante la cual la volatilización de la mezcla se produce en la superficie que no está sometida a infiltración, y la segunda, correspondiente a las posteriores 57 horas durante la cual la superficie entera del suelo se encuentra bajo régimen de volatilización.

Durante la primera etapa, el flujo de volatilización de metanol aumenta a una tasa decreciente, a expensas del metanol y el líquido infiltrado que se mueven en dirección radial hacia la zona no sometida a infiltración, y al metanol y agua que abandonan el sistema por esta zona debido a la misma volatilización. De acuerdo a las ecuaciones (8) y (11), el flujo de volatilización que se observa en esta etapa es el resultado combinado del avance lateral del metanol y la reducción del coeficiente de partición debida al aumento de la presión capilar en el frente líquido. Este efecto Kelvin se ha observado experimentalmente (Choy et al, 2001) y también en simulaciones 1D (Silva y Grifoll, 2003; Salvucci, 1997), como un cambio abrupto en el flujo de volatilización cuando la superficie del suelo alcanza una presión capilar suficientemente elevada. Como es de esperar, al inicio de esta etapa mientras más concentrada es la mezcla infiltrada, mayor es el flujo de volatilización. Sin embargo, mezclas más concentradas conducen a una reducción más rápida en la humedad superficial del suelo, de modo que a partir de un momento dado el flujo de volatilización para el caso de metanol puro va por debajo del resto de las simulaciones. Por otra parte, el flujo de evaporación de agua es mayor mientras más concentrada es la mezcla, decreciendo monótonamente durante esta etapa. Por un lado, esto se debe al aumento en la saturación de metanol y por otro, a que la presión matricial disminuye progresivamente, reduciendo así la concentración de agua en la fase gaseosa. La mayor contribución al flujo de evaporación proviene del agua superficial que está más allá del frente. Esta zona está prácticamente exenta de metanol, mientras que la presión matricial es casi desde el inicio menor que el nivel al cual el efecto Kelvin comienza a ser activo. De este modo, en esta primera etapa no se observa un cambio de régimen en la tasa de evaporación como el que se obtuvo en el caso unidimensional (Silva y Grifoll, 2003).

Al comenzar la segunda etapa, el área total de volatilización abarca toda la superficie del suelo. Así, el

flujo normalizado de volatilización experimenta una subida abrupta ya que la masa de metanol disponible en la superficie aumenta considerablemente.

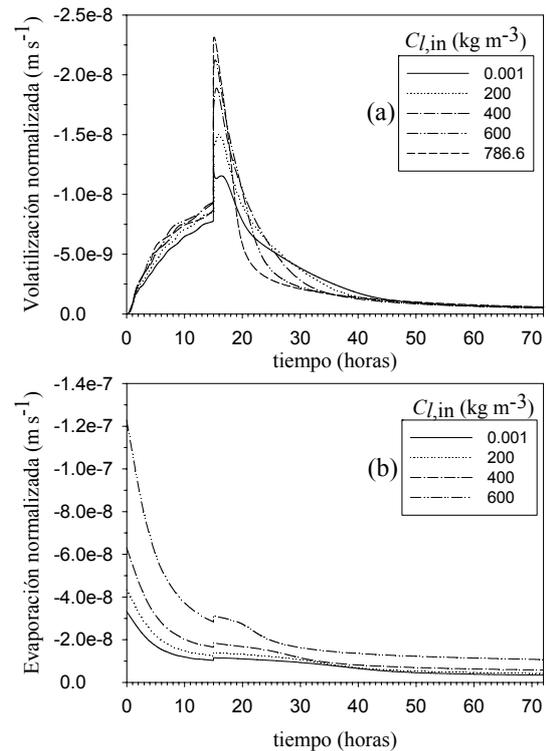


Fig. 6. Evolución de los flujos normalizados de (a) volatilización de metanol y (b) evaporación de agua. Efecto de la composición de la mezcla infiltrada.

Además, para  $C_{l,in} \geq 200 \text{ kg m}^{-3}$ , durante la primera hora de la segunda etapa el flujo de volatilización de metanol experimenta un aumento monótono hasta alcanzar un máximo, luego del cual decrece exponencialmente. Este aumento puede atribuirse al avance del frente de concentración de metanol en superficie durante la primera hora de la segunda etapa, junto con un aumento progresivo de las áreas de las celdas superiores cuando se utiliza una malla regular en dirección radial. Por contraste, durante esta primera hora, el flujo de volatilización de la mezcla diluida que actúa de manera pasiva ( $C_{l,in} = 0.001 \text{ kg m}^{-3}$ ) decrece levemente, luego aumenta durante un poco más de una hora y posteriormente decrece monótonamente como ocurre con las demás mezclas. Como en la primera etapa, a mayor concentración de metanol en la mezcla infiltrada, mayor es el flujo de volatilización al comienzo, reduciéndose ésta a una tasa superior. Al igual que sucede en una dimensión (Silva y Grifoll, 2003), aunque no tan marcadamente, el flujo de volatilización experimenta un cambio de régimen en la tasa a la cual disminuye, que se observa aproximadamente a  $t = 30, 25$  y  $18$  horas para  $C_{l,in} = 400, 600$  y  $786.6 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. En cuanto al flujo de evaporación de agua, se observa un leve aumento al inicio como consecuencia del agua adicional disponible a lo largo del radio de infiltración ( $r_c = 10 \text{ cm}$ ). Sin embargo, este agua adicional es insuficiente para que la tasa de evaporación se vea alterada en forma significativa, recuperándose incluso el ritmo de decrecimiento

desarrollado durante la primera etapa a  $t = 48, 40, 30$  y  $25$  horas para  $C_{l,in} = 0.001, 200, 400$  y  $600 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. Estos tiempos coinciden con el instante en que el efecto Kelvin provoca un cambio de régimen en las tasas de evaporación y volatilización.

En los resultados que se presentan se observa que el transporte de sustancias susceptibles de modificar las propiedades físicas de sus disoluciones acuosas puede requerir un modelo que considere este carácter no pasivo. Este tipo de modelos son especialmente aplicables en caso de vertidos accidentales de alcoholes y otros derivados oxigenados utilizados de forma creciente para mejorar las prestaciones de las gasolinas. También son necesarios en caso de infiltraciones de sustancias que presenten propiedades tensioactivas.

#### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo de transporte bidimensional en la zona no saturada para compuestos orgánicos volátiles no pasivos solubles en agua. Los resultados obtenidos al simular la infiltración, redistribución y volatilización de varias mezclas acuosas de metanol en un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso, mostraron que la composición de la mezcla infiltrada afecta en forma significativa a los flujos de volatilización, posición del frente, al campo de velocidad de la fase líquida, y a los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración. Los distintos gradientes de carga matricial y concentración que se originan por la disolución de diferentes mezclas infiltradas en la humedad inicial del suelo y su volatilización simultánea, son responsables de las diferencias observadas en el campo de velocidad de la fase líquida. La dinámica de los flujos de volatilización de metanol y evaporación de agua está gobernada en gran parte por el transporte lateral de metanol en superficie y el área disponible no sujeta a infiltración. Al mismo tiempo, la tasa de variación de estos flujos se ve afectada por la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas, de acuerdo con lo que predice la ecuación de Kelvin. Al igual que las predicciones del modelo 1D de transporte pasivo, para el caso bidimensional esta reducción induce cambios en el régimen de volatilización de metanol y evaporación de agua después de acabado el período de infiltración. Finalmente, los resultados predichos por el modelo 1D se desvían de manera apreciable de las predicciones que resultan en 2D, conforme el radio de infiltración disminuye.

*Agradecimientos.* Los autores agradecen el financiamiento recibido de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2001-1519, así como del DURSI (Generalitat de Cataluña) y del Fondo Social Europeo.

#### Referencias

- Bear, J. y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Kluwer academic publishers. Dordrecht.
- Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1997. Density-dependent flow in one dimensional variably-saturated media. *Journal of Hydrology* 202, pp. 280-301.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resources Research* 11(4), pp. 543-550.
- Choy, B., Reible, D.D. y Valsaraj, K.T., 2001. Volatile Emissions from Variable Moisture Content Sediments. *Environmental Engineering Science* 18(5): 279-289.
- Gammon, B.E., K.N. Marsh y Dewan, A.K.R., 1993. Transport Properties and Related Thermodynamics Data of Binary Mixtures. Part 1. American Institute of Chemical Engineers, New York.
- Gmehling, J., U. Onken y Rarey-Nies, J.R., 1988. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous Systems. Vol. I, Part 1b (Supplement 2). DECHEMA, Frankfurt.
- Grifoll, J., Gastó, J.M. y Cohen, Y., 2005. Non-Isothermal soil water transport and evaporation. *Advances in Water Resources*, article in press.
- Grifoll, J. y Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *Journal of Contaminant Hydrology* 23(3), pp. 185-211.
- Grifoll, J. y Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *Journal of Hazardous Materials* 37(3), pp. 445-447.
- Henry, E.J. y Smith, J.E., 2003. Surfactant-Induced Flow Phenomena in the Vadose Zone: A Review of Data and Numerical Modeling. *Vadose Zone Journal* 2: 154-167.
- Jin, Y. y Jury, A., 1996. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Science Society American Journal* 60, pp. 66-71.
- Kelley, C.T., 1995. *Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations*. SIAM, Philadelphia.
- Kyle, B.G., 1999. *Chemical and Process Thermodynamics*, pp. 279-281, Prentice Hall, New Jersey.
- Lenhard, R.J., Oostrom, M., Simmons, C.S. y White, M.D., 1995. Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: Experiment and a model validation exercise. *Journal of Contaminant Hydrology* 19(1): 47-67.
- Lide, D.R. y Kehiaian, H.V., 1994. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*: 363-364. CRC Press.
- Patankar, S.V., 1980. *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A. y Vetterling, W.T., B.P. Flannery. 1986-1992. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York.
- Rawls, W.J. y Brakensiek, D.L., 1989. Estimation of soil water retention and hydraulic properties. *Unsaturated Flow in Hydrology Modeling, theory and Practice*, pp. 275-300, Kluwer Academic Publishers.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., 1987. *The Properties of Gases and Liquids*: 404-410. McGraw-Hill, Inc., New York.
- Rossi, C. y Nimmo, J.R., 1994. Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resources Research* 30(3): 701-708.
- Rowlinson, J.S. y Widom, B., 1984. *Molecular Theory of Capillarity*, pp. 38-43, Clarendon Press, Oxford.
- Salvucci, G.D. 1997. Soil and moisture independent estimation of stage-two evaporation from potential evaporation and albedo or surface temperature. *Water Resources Research* 33(1): 111-122.
- Shapiro, A.A. y Stenby, E.H., 1997. Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture. *Fluid Phase Equilibria* 134, pp. 87-101.
- Silva, O. y Grifoll, J., 2003. Modelización y simulación numérica del transporte de solutos volátiles no pasivos. Estudios de la Zona no Saturada del Suelo, Vol. VI, ZNS'03. J. Álvarez-Benedi y P. Marinero, Valladolid.
- Smith, J.E. y Gillham, R.W., 1999. Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: Laboratory sand column experiments. *Water Resources Research* 35(4), pp. 973-982.
- Smith, J.E. y Gillham, R.W., 1994. The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: A pressure head-based formulation and numerical model. *Water Resources Research* 30(2), pp. 343-354.
- White, M.D. y Oostrom, M., 2000. STOMP: Subsurface Transport Over Multiple Phases. Theory Guide. PNNL-12030. Pac. Northw. Natl. Lab., Richland, WA.