

## Simulación numérica del transporte del herbicida glifosato en la zona no saturada

L. Guarracino<sup>1</sup>, L. Candela Lledó<sup>2</sup> y J. E. Santos<sup>1,3</sup>

1. CONICET; Facultad de Cs. Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata (Argentina).
2. Departamento de Ingeniería del Terreno, Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona, España).
3. Department of Mathematics, Purdue University (USA).

**RESUMEN.** La simulación numérica junto con los experimentos de campo constituyen herramientas imprescindibles para el estudio del transporte de agua y de sustancias contaminantes en el subsuelo. El objetivo de este trabajo es presentar un modelo numérico para describir la migración de un contaminante sometido a procesos de adsorción y de degradación en la zona no saturada (ZNS) del terreno. El modelo propuesto es utilizado para analizar e interpretar ensayos diseñados para caracterizar la migración del herbicida glifosato en dos parcelas experimentales ubicadas sobre el acuífero del Maresme (Barcelona).

**ABSTRACT.** Both numerical simulations and field experiments are indispensable tools for the study of water flow and contaminant transport in soils. The objective of this work is to present a numerical model for analyzing and interpreting field experiments which were carried out in two experimental patches over the Maresme aquifer (Barcelona, Spain). The field tests were designed to characterize the migration of glyphosate herbicide in the unsaturated zone. The numerical model includes linear adsorption processes and first order decay of the contaminant substance.

### 1.- Introducción.

En los últimos años se ha prestado especial atención al estudio de la contaminación de aguas subterráneas por el uso de plaguicidas. La utilización de productos químicamente complejos constituye una importante fuente de contaminación en zonas de intensa actividad agrícola. A pesar de los numerosos estudios realizados, su impacto sobre las aguas subterráneas continúa siendo un aspecto no del todo conocido.

El potencial contaminante de un plaguicida está dado por su movilidad y persistencia. El plaguicida debe ser lo suficientemente móvil y persistente como para alcanzar y eliminar el organismo específicamente atacado minimizando su impacto sobre las aguas subterráneas. Estas dos características están controladas principalmente por los procesos de adsorción y de degradación.

La adsorción se manifiesta como un retardo del movimiento del contaminante respecto de la velocidad del agua. Este proceso no afecta a la cantidad total de plaguicida presente en el suelo pero puede disminuir e incluso eliminar la cantidad disponible para el transporte. La magnitud de este fenómeno dependerá de la composición físico-química del suelo, en particular de su contenido en materia orgánica y arcillas.

Por otra parte, los plaguicidas pueden sufrir la ruptura de su estructura molecular dando lugar a nuevos compuestos. Este proceso se denomina degradación, siendo ésta la única vía para que un plaguicida sea totalmente eliminado del medio ambiente. Una descripción detallada de los distintos procesos que afectan el transporte de plaguicidas en el suelo es presentada por Morell y Candela (1998).

El glifosato es uno de los herbicidas más ampliamente usados en todo el mundo. Se trata de un herbicida organofosforado de post emergencia utilizado para controlar una amplia variedad de malas hierbas. Su utilización en condiciones normales es considerada de bajo riesgo para la salud humana; sin embargo la presencia de uno de sus metabolitos conocidos, el AMPA, ha sido detectada en acuíferos someros de Alemania y Holanda.

Con el objeto de caracterizar la migración del herbicida glifosato a través de la ZNS y evaluar el riesgo de contaminación del acuífero del Maresme se realizaron ensayos en dos parcelas experimentales no cultivadas durante los años 1994 y 1995. Algunas conclusiones derivadas de estos ensayos han sido publicadas por Condesso et al. (1997) y Galarza et al. (1995). En este trabajo se analiza e interpretan los resultados experimentales utilizando un modelo numérico que describe los principales procesos que gobiernan el transporte del herbicida.

### 2.- Descripción del modelo.

En esta sección se describen las ecuaciones que gobiernan la migración de una sustancia contaminante sometida a procesos de adsorción y degradación, junto con los métodos numéricos adoptados para su resolución. Desde el punto de vista matemático el problema consiste en la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales que describen el movimiento del agua y del contaminante en un medio poroso de saturación variable. El modelo propuesto es

*Correspondencia:* Luis Guarracino, Dpto. de Geofísica, Facultad de Cs. Astronómicas y Geofísicas, Paseo del Bosque s/n, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.. E-mail: luisg@fcaglp.unlp.edu.ar

unidimensional pues se asume que el flujo en la ZNS es exclusivamente vertical.

Para modelar el flujo de agua se utilizó la ecuación de Richards (1931) expresada mediante el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} i) \quad & \frac{\partial \theta(h)}{\partial t} + \nabla \cdot q + S(h) = 0, \\ ii) \quad & q = -K(h) \nabla(h+z), \end{aligned} \quad (1)$$

donde  $h$  es el potencial de presión (cm);  $\theta$ , el contenido de agua ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ),  $q$ , el flujo de agua (cm/s);  $K$ , la conductividad hidráulica (cm/s);  $S$ , un sumidero que representa el agua absorbida por las raíces ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{s}$ );  $z$ , la coordenada vertical (cm); y  $t$ , la variable temporal (s).

Para resolver numéricamente la ecuación (1) es necesario contar con expresiones del contenido de agua y de la conductividad hidráulica en función de  $h$ . En este modelado se utilizaron las curvas propuestas por van Genuchten (1980):

$$\begin{aligned} \theta(h) &= \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha|h|)^n]^m} + \theta_r, \\ K(h) &= K_s \frac{\{1 - (\alpha|h|)^{n-1} [1 + (\alpha|h|)^n]^{-m}\}^2}{[1 + (\alpha|h|)^n]^{m/2}}, \end{aligned} \quad (2)$$

donde  $m=1-1/n$ ;  $\theta_r$  y  $\theta_s$  son los contenidos de agua residual y máximo;  $K_s$ , la conductividad hidráulica cuando el medio está saturado; y finalmente,  $\alpha$  y  $n$  son parámetros del modelo que se determinan experimentalmente.

Para modelar la concentración de una sustancia contaminante sometida a procesos de adsorción y de degradación de primer orden se utilizó la ecuación de transporte advectivo-difusivo expresada mediante el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} i) \quad & \frac{\partial \theta R c}{\partial t} + \nabla \cdot u + \mu \theta c = 0, \\ ii) \quad & u = -\theta D \nabla c + qc, \end{aligned} \quad (3)$$

donde la variable  $c$  es la concentración volumétrica del soluto ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ );  $R$ , el factor de retardo (adimensional);  $D$ , el coeficiente de dispersión-difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $u$ , el flujo advectivo-difusivo del contaminante ( $\text{gr}/\text{cm}^2\text{s}$ ); y  $\mu$ , el coeficiente de degradación de primer orden.

Si suponemos que la concentración del soluto en las fases sólida y líquida están relacionadas por una isoterma de adsorción lineal, el factor de retardo  $R$  y el coeficiente de degradación  $\mu$ , toman las siguientes expresiones (Jury *et al.*, 1991):

$$\begin{aligned} R &= 1 + \frac{\rho K_D}{\theta}, \\ \mu &= \mu_w + \frac{\rho K_D}{\theta} \mu_s, \end{aligned} \quad (4)$$

siendo  $\rho$  la densidad de la matriz porosa ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ );  $K_D$ , el coeficiente de distribución o de reparto ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ ) que caracteriza a la isoterma lineal;  $\mu_w$  y  $\mu_s$ , las constantes de degradación del contaminante en las fases líquida y sólida

(1/s), respectivamente.

El coeficiente de dispersión  $D$  se calcula mediante la siguiente expresión (Bear, 1972):

$$D = \lambda \frac{|q|}{\theta} + D_0 \tau, \quad (5)$$

donde  $\lambda$  es la dispersividad del medio (cm);  $D_0$  es el coeficiente de difusión iónica o molecular en el agua ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $\tau$  es el factor de tortuosidad (adimensional). Para evaluar dicho factor se utiliza el modelo propuesto por Millington y Quirk (1961):

$$\tau = \frac{\theta^{7/3}}{\theta_s^2}. \quad (6)$$

Los sistemas (1) y (2) deben resolverse en forma secuencial. En primer lugar se determina el campo de velocidades y el contenido de agua mediante la resolución de la ecuación de Richards. A partir de estos valores es posible evaluar los coeficientes de la ecuación de transporte del contaminante y proceder a su aproximación numérica.

La discretización temporal del sistema (1) se realizó mediante un esquema backward Euler combinado con un método de Picard modificado para tratar las no-linealidades de la ecuación, según las ideas presentadas en el trabajo de Celia *et al.* (1990). Para la discretización espacial se utilizó un método mixto híbrido de elementos finitos que permite aproximar en forma simultánea y con igual precisión tanto la altura piezométrica como el flujo de agua (Guarracino y Santos, 1998). Para la discretización del sistema (2), nuevamente se utilizó un esquema backward Euler junto con un método mixto híbrido de elementos finitos para aproximar la concentración y el flujo advectivo-dispersivo del contaminante. El algoritmo resultante fue escrito en lenguaje FORTRAN 77. Los resultados numéricos fueron validados usando el algoritmo desarrollado por Celia *et al.* (1990) y soluciones analíticas conocidas (Guarracino *et al.*, 1998).

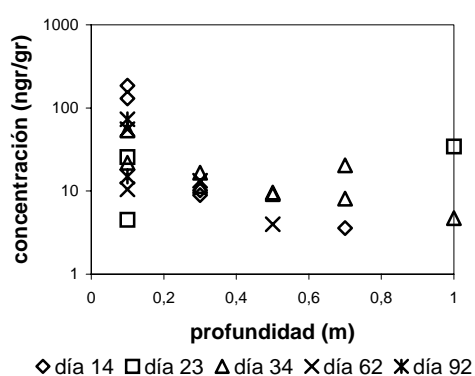
### 3.- Descripción de los ensayos.

Las parcelas no cultivadas, de  $168 \text{ m}^2$  de superficie, fueron instrumentadas en los terrenos de un centro de investigación agraria de Cabrils (Barcelona). La litología de la zona es básicamente arenosa y homogénea con un bajo contenido en materia orgánica y arcillas. Durante el primer ensayo, de 100 días de duración, los muestreos se realizaron después de cada episodio de lluvia. En el segundo ensayo se aplicaron sobre la superficie de la parcela dosis de riego de  $6 \text{ m}^3$  durante las tres primeras semanas y  $9 \text{ m}^3$  posteriormente, con una frecuencia aproximadamente semanal. La duración de este último fue de 94 días.

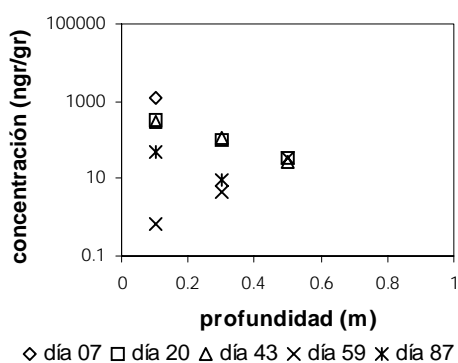
En ambos casos, el experimento de campo consistió en la aplicación simultánea del herbicida glifosato y de un trazador no reactivo (BrNa) sobre las superficies de las parcelas. Una vez realizada la aplicación se procedió a un control de las sustancias mediante muestreos periódicos. El volumen de glifosato aplicado se basó en las

recomendaciones del fabricante, resultando una concentración de 7200 mgr/l.

En las Figuras 1 y 2 se muestran los perfiles de concentración de glifosato observados hasta 1m de profundidad. Los valores se expresan en nanogramos por gramo de suelo fresco correspondiendo el día 0 al inicio de los ensayos. El método utilizado para el análisis de las muestras fue la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En ambos ensayos se obtuvieron valores de concentración de glifosato mucho más bajos que los esperables correspondiendo las máximas concentraciones a las muestras de suelo más superficiales (10 cm).



**Fig. 1.** Perfiles de concentración de glifosato observados durante el primer ensayo. En esta parcela se analizaron dos muestras de suelo para cada profundidad. Los valores de la concentración están representados en escala logarítmica.



**Fig. 2.** Perfiles de concentración de glifosato observados durante el segundo ensayo. Los valores de la concentración están representados en escala logarítmica.

#### 4.- Simulación de los ensayos.

Para realizar el modelado numérico es necesario especificar las condiciones de borde y establecer un estado inicial a partir del cual se comienza la simulación. Estas condiciones deben definirse tanto para la ecuación de Richards como para la ecuación de transporte del

contaminante. Por otra parte, es necesario conocer los parámetros del medio poroso y de la sustancia contaminante (Tablas 1 y 2). Los valores de los parámetros del modelo de van Genuchten  $\alpha$ ,  $n$ ,  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ , se obtuvieron ajustando la curva de retención en laboratorio y los valores de  $K_D$  mediante ensayos de adsorción en *batch*. El valor de  $\lambda$  se estimó realizando una simulación numérica de los ensayos del trazador no reactivo.

Para calcular las constantes de degradación  $\mu_w$  y  $\mu_s$  se utilizó la siguiente expresión (Sparks, 1989):

$$\mu_w = \mu_s = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad (7)$$

siendo  $t_{1/2}$  el tiempo de semidegradación del contaminante. Para el glifosato el valor de  $t_{1/2}$  se estima en 47 días (Candela *et al.*, 1994), esto implica que transcurrido dicho lapso de tiempo la masa inicial añadida al suelo se reduce a la mitad.

**Tabla 1.** Parámetros del modelo.

Parámetro	Valor estimado
$\alpha$	0.0357
$n$	1.5385
$\theta_r$	0.035
$\theta_s$	0.422
$\lambda$	2.5 cm
$D_0$	1.0 cm <sup>2</sup> /s
$\rho$	1.7 gr/cm <sup>3</sup>
$K_s$	600 cm/d

**Tabla 2.** Coeficientes de reparto estimados mediante ensayos de batch.

profundidad	$K_D$ (cm <sup>3</sup> /gr)
0-10 cm	7.0
10-30 cm	13.5
70-100 cm	35.3

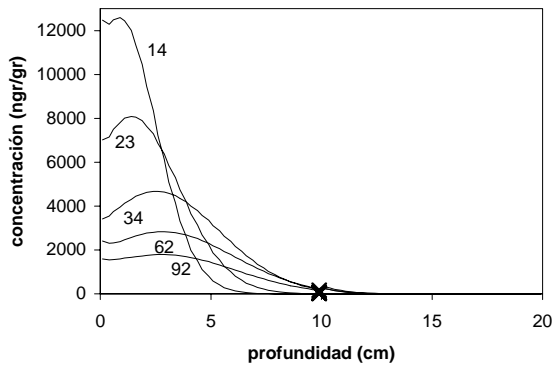
La condición de borde superior para resolver la ecuación de Richards corresponde al flujo de agua  $q$  que entra o sale del sistema. Los valores negativos de  $q$  indican infiltración de agua al terreno (precipitación y/o riego), en tanto que los positivos expresan evaporación superficial. El efecto de las raíces (término  $S$  en el sistema (1)) y de la evaporación superficial se modeló a partir de los valores diarios de la evapotranspiración potencial calculados mediante la fórmula de Penman. En el borde inferior se especificó el potencial de presión  $h$  calculado a partir de la posición del nivel freático que permaneció aproximadamente estable a 5.5 m de profundidad. En cuanto a la condición inicial se supuso que el perfil de humedad se encontraba en equilibrio.

Para resolver la ecuación de transporte (2) se especificó el valor del flujo de glifosato añadido al terreno desde la superficie, en tanto que en el extremo inferior del dominio se supuso que no se produce entrada ni salida del mismo ( $u=0$ ). Dado que no se detectaron concentraciones de

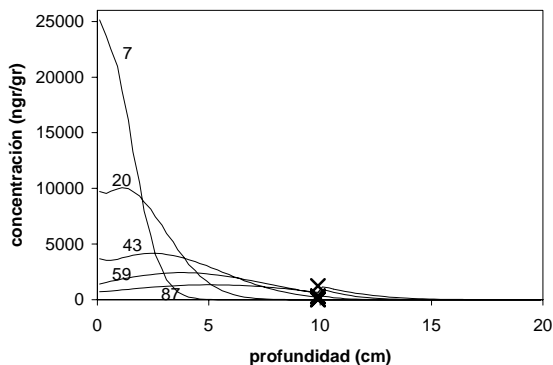
glifosato antes de realizar los ensayos, se adoptó una concentración inicial nula.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los perfiles de concentración simulados junto con los valores observados en los primeros 20 cm del suelo. A partir de las gráficas puede concluirse que el herbicida es fuertemente adsorbido en los primeros 12-14 cm de suelo y que más allá de estas profundidades las concentraciones son prácticamente nulas. Esto implica que los valores máximos de concentración de glifosato no han sido muestreados ya que el dato experimental más superficial corresponde a una profundidad de 10 cm. En consecuencia, el perfil de concentración derivado de las observaciones no representa adecuadamente la distribución espacial del glifosato dando en apariencia un perfil de concentración de menor amplitud.

En las gráficas puede visualizarse el efecto de degradación del glifosato que se manifiesta en la continua disminución de las amplitudes de los perfiles con el transcurso del tiempo.



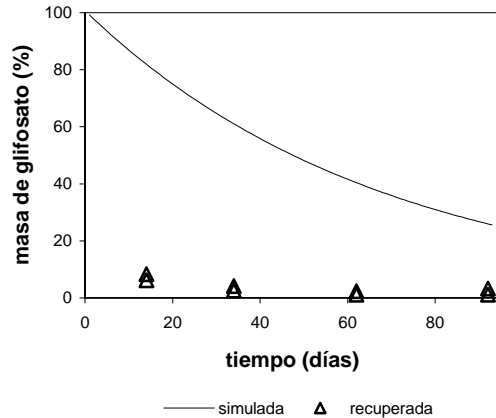
**Fig. 3.** Perfiles de concentración de glifosato luego de 14, 23, 34, 62 y 92 días de simulación (primer ensayo). Los valores experimentales correspondientes se indican con el símbolo x.



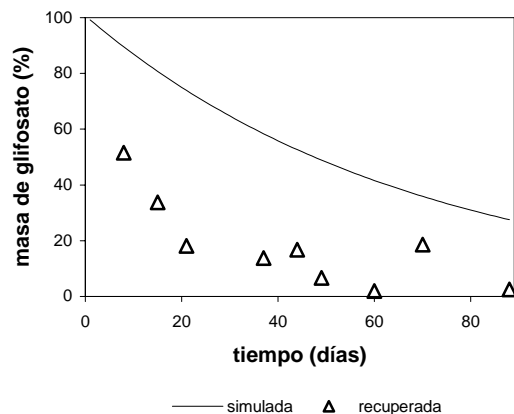
**Fig. 4.** Perfiles de concentración de glifosato luego de 7, 20, 43, 59 y 87 días de simulación (segundo ensayo). Los valores experimentales correspondientes se indican con el símbolo x.

En las Figuras 5 y 6 se ilustra la evolución temporal de la masa de glifosato presente en el suelo (fases sólida y líquida) calculada en forma numérica y experimental. El

cálculo de la masa de glifosato recuperada a partir de los valores experimentales se realizó según la metodología propuesta por Butters *et al.* (1989). Como puede observarse en las gráficas, los valores obtenidos resultan sensiblemente menores a los esperables para un período de semi-degradación de 47 días. Esta discrepancia entre los valores experimentales y teóricos se debe a que el cálculo de la masa se realizó a partir de los perfiles de concentración observados que como se ha señalado no incluyen los valores de máxima concentración. Por otra parte resulta importante destacar que la masa de glifosato recuperada en la parcela sometida a riego (Figura 6) es mayor que la recuperada en el primer ensayo (Figura 5), este hecho puede interpretarse como debido al efecto del riego que ha permitido un descenso del glifosato a mayores profundidades y como consecuencia un aumento en los valores de concentración observados durante la realización del segundo ensayo.



**Fig. 5.** Evolución temporal de la masa de glifosato (primer ensayo).



**Fig. 6.** Evolución temporal de la masa de glifosato (segundo ensayo).

**5.- Conclusiones.**

Se ha presentado un modelo matemático para simular el transporte de sustancias contaminantes sometidas a

procesos de adsorción lineal y de degradación de primer orden en la ZNS. Para la resolución de las ecuaciones involucradas se utilizaron técnicas de elementos finitos mixtos que permiten definir en forma precisa los flujos de agua y de contaminante. Desde el punto de vista numérico el algoritmo resultante es estable, conservativo y de bajo costo computacional.

De la aplicación del modelo a los ensayos de campo se puede concluir que el glifosato resulta fuertemente absorbido en los primeros centímetros del suelo y que su degradación se produce en dicha zona por lo que la contaminación del acuífero bajo las hipótesis supuestas resulta poco probable. Sin embargo se ha detectado la presencia de glifosato a profundidades mayores a las predichas que pueden ser atribuibles a la presencia de vías preferenciales de flujo. Como ha sido señalado por Condesso *et al.* (1997) las vías de circulación preferencial producirían la inhibición parcial de la adsorción permitiendo el transporte del herbicida a profundidades mayores que las esperables. Estos efectos no fueron contemplados en el modelo propuesto pero deberán ser tenidos en cuenta en el futuro por constituir una vía más factible de contaminación del acuífero.

La simulación numérica ha permitido analizar los ensayos de campo y establecer hipótesis sobre la dinámica del herbicida analizado resultando una herramienta válida para el estudio y predicción del transporte de sustancias contaminantes en la ZNS. Por otra parte, es de destacar que el modelo propuesto puede ser de utilidad para definir futuras campañas de muestreo ya que permite definir *a priori* parámetros tales como la frecuencia y profundidad a las que deberían tomarse las muestras para obtener una adecuada representación de los perfiles de concentración.

*Agradecimientos.* La realización de este trabajo fue financiado parcialmente por los proyectos PICT 07-00000-00165 (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) y PIP 363/98 (CONICET).

## Referencias.

- Bear, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media. Esvier, New York.
- Butters, G., W. Jury, F. Ernest, 1989. Field scale transport of bromide in an unsaturated soil: experimental methodology and results. *Water Resources Research*, 25, 1575 - 1581.
- Condesso, M.T.; Caballero Burbano, J., y L. Candela, 1997. Caracterización de la movilidad del herbicida glifosato mediante estudios de laboratorio y de campo. Análisis de su evolución a través de la zona no saturada del acuífero costero del Maresme (Barcelona). *Hidrogeología*, 13: 57-72.
- Candela, L., S. Rao, M. Margiotta and A. Reboucas, 1994. Soil and Groundwater Pollution from Agricultural Activities. IHP-V, *Technical Documents in Hydrology*, N. 19, UNESCO, Paris.
- Celia, M. A., E. T. Bouloutas and R. L. Zarba, 1990. A General Mass-conservative Numerical Solution for the unsaturated flow equation, *Water Resources Research*, 26, 1483 - 1496.
- Galarza, G., M. T. Condesso, J. Caballero y L. Candela, 1995. Modelación de un experimento de campo para caracterizar el transporte de solutos en la zona no saturada. *Hidrología y Recursos Hidráulicos*. Vol XIX 857-871.
- Guarracino, L., C. L. Ravazzoli y J. E. Santos, 1998. Modelado de transporte de contaminantes en las zonas saturada y no saturada utilizando métodos de elementos finitos. *Memorias del IV Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea*, Volumen 1, pp 156-168.
- Guarracino, L. and J. E. Santos, 1998. Numerical Modelling of Unsaturated Flow Using a Hybridized Mixed Finite Element Procedure. *CD-ROM Proceedings of the Fourth World Congress on Computational Mechanics*, Part IV, 7.1, pp. 1-10.
- Jury, W. A., W. R. Gardner and W. H. Gardner, 1991. *Soil Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Morell, I. y L. Candela, 1998. Comportamiento de los plaguicidas en suelos. En: *Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos*, Ed. Univ. Jaume I. pp. 9-23.
- Richards, L. A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics* 1: 318-333.
- Sparks, D. L., 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press, California.
- van Genuchten, M. T., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. of America Journal*, 44, 892-898.