

MODELIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL TRANSPORTE NO ISOTÉRMICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Josep M^a Gastó y Jordi Grifoll

Departament Enginyeria Química. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili. *E-mail*:
jgasto@etseq.urv.es, jgrifoll@etseq.urv.es

RESUMEN. Un modelo completo del transporte de un compuesto orgánico (CO) en la zona no saturada del suelo en condiciones no isotérmicas ha de incorporar una descripción detallada de los flujos máxicos y energéticos. En este trabajo se presenta un modelo que considera cuatro balances de materia: uno para el agua líquida, uno para la fase gaseosa en su conjunto, uno para el vapor de agua y, finalmente, uno para el CO. El balance de energía considera el transporte conductivo, convectivo y dispersivo en cada una de las fases de la matriz porosa. Las condiciones de contorno impuestas en la superficie del suelo son dinámicas con variaciones periódicas que describen los ciclos diarios. Para el balance de energía se consideran los flujos radiativos que inciden y se reflejan desde el suelo, el flujo convectivo hacia la atmósfera y el flujo que por diferentes mecanismos se dirige hacia el interior del suelo. Los resultados de la simulación del transporte no isotérmico de agua se han contrastado favorablemente con experiencias de campo, reportadas en la bibliografía, en condiciones de sequedad progresiva del suelo. Se ha simulado el transporte de benceno como ejemplo de CO volátil y del lindano como CO poco volátil y con mucha tendencia a particionarse en la materia orgánica. En estas simulaciones el CO muestra variaciones periódicas en los flujos de volatilización, debidas a las variaciones de temperatura y humedad durante un ciclo diario. En el caso del lindano se han observado oscilaciones de amplitud superior a un orden de magnitud.

ABSTRACT. A complete transport model for organic compound migration in the unsaturated soil zone under non-isothermal conditions must include a detailed description of mass and energy fluxes. In this work a model is presented, which considers four different mass balances: one for the liquid phase, one for the gaseous phase as a whole, one for the water vapor and, finally, one for the organic compound. The energy balance considers conductive, convective and dispersive transport for each phase. The energy top boundary condition takes into account downwards and upwards radiative fluxes, convective flow to the atmosphere and energy transport into the soil. Simulation results obtained for the water transport under non-isothermal conditions agree with experimental results reported in the literature for soils that dry progressively. Benzene and Lindane have been chosen as examples of volatile and non-volatile organic compounds, respectively. Simulation results for volatilization flux exhibit periodic variations due to the temperature and humidity diurnal cycle. In the case of Lindane amplitudes as high as one order of magnitude have been observed.

1.- Introducción

La mayoría de los modelos disponibles para la simulación del transporte y volatilización de un compuesto orgánico (CO) desde la zona no saturada (ZNS) del suelo hacia la atmósfera consideran condiciones isotérmicas. La forma habitual de modelar estos transportes se basa en desacoplar el movimiento del agua del movimiento del CO. El movimiento del agua se simula mediante la ecuación de Richards (Bear, 1972) y los flujos obtenidos se utilizan para calcular la contribución de la convección dentro de la ecuación general del transporte del CO [por ejemplo Grifoll y Cohen (1994) y referencias en ese trabajo].

La presencia de gradientes de temperatura puede alterar el flujo global de agua y la contribución del vapor de agua a ese flujo global. Estos gradientes también pueden modificar las propiedades físicas del CO. En consecuencia, una correcta simulación del transporte no isotérmico del CO debe basarse en una modelización detallada del movimiento del agua y en una descripción adecuada de la dependencia de las propiedades físicas del CO con la temperatura.

La importancia y la contribución de las variaciones de temperatura al transporte global de agua han sido estudiadas por diversos autores entre los que cabe destacar: Cary (1965), Rose (1967), Jackson (1973), Wescot y Wierenga (1974) y Cahill y Parlange (1998 a, b). Sobre la base de dichos estudios se puede afirmar que los flujos debidos a gradientes de temperatura pueden llegar a ser lo suficientemente importantes como para contribuir de manera sustancial al transporte de agua en la ZNS del suelo, especialmente en la zona próxima a la superficie y en condiciones áridas o semiáridas. En la mayoría de los casos la teoría de Philips y DeVries (1957), bien en su forma original o bien en alguna de sus adaptaciones posteriores (Sophocleus, 1978; Jury y Letey, 1979; Milly, 1982), ha sido utilizada a la hora de modelar dichos flujos introduciendo, cuando ha sido necesario, factores empíricos para ajustar los datos experimentales (Scanlon y Milly, 1994; Yamanaka et al. 1998). Aunque en algunos casos el uso de la teoría basada en Philips y De Vries permite predecir correctamente las variaciones estacionales de temperatura y humedad (Scanlon y Milly, 1994), en otros no es así, tal y como Cahill y Parlange (2000) apuntan: "*the Philips and DeVries theory gives paradoxical results when compared to field measurements*". Los mismos autores, en un trabajo anterior, Cahill y Parlange (1998 b), señalan:

"there has never been a satisfactory comparison of the Philips and DeVries theory for water vapor movement in soils with short term field observations". Así, la correcta descripción del transporte de agua en condiciones no isotérmicas continúa siendo aún una cuestión por resolver.

El primer estudio sobre los efectos de la variación de temperatura en el suelo sobre el transporte de contaminantes parece ser el de Cohen y Ryan (1989). Estos autores estudiaron el papel de los gradientes de temperatura y contenido volumétrico en agua (CVA) en el proceso de volatilización de un CO cerca de la superficie. Sus resultados muestran la influencia que el transporte de agua en fase líquida ejerce sobre el transporte del CO, así como el efecto de la variación diaria de la temperatura en los flujos de volatilización. En un trabajo posterior Grifoll y Cohen (1996) estudiaron las consecuencias que los episodios de lluvia y evaporación tenían en el transporte de contaminantes en condiciones isotérmicas. Los resultados del estudio mostraron que, dependiendo de la época del año, los distintos mecanismos de transporte, convectivo, difusivo y dispersivo, contribuían de forma diferente al flujo del contaminante. En consecuencia, es necesario disponer de una buena descripción de los perfiles de CVA y de temperatura a la hora de predecir correctamente el transporte de un CO cerca de la superficie del suelo.

El objetivo del presente trabajo es la elaboración de un modelo matemático que describa detalladamente el transporte de un CO en condiciones no isotérmicas y la construcción de un algoritmo de cálculo que permita simular la evolución de este CO bajo condiciones de contorno dinámicas, de manera que reproduzcan las variaciones diarias que se producen en la superficie del suelo sin vegetación.

2.- Ecuaciones básicas y su resolución

El modelo que se presenta considera cuatro balances de materia: uno para el agua líquida, uno para la fase gaseosa en su conjunto, uno para el vapor de agua y, finalmente, uno para el CO. El balance de energía considera el transporte conductivo, convectivo y dispersivo dentro de la matriz porosa. Las concentraciones del CO en el interior del suelo se consideran suficientemente bajas para que su presencia no afecte a los flujos de energía y al resto de los flujos de materia. Esto permite desacoplar la ecuación del balance de CO respecto de los cuatro balances restantes, los cuales están acoplados y deben resolverse simultáneamente. La condición de contorno en la superficie para el agua contempla la evaporación controlada por la carga capilar del agua en la superficie del suelo. La condición de contorno para la energía considera la distribución de los distintos flujos energéticos que llegan a la superficie.

2.1 Transporte de agua en medio no isotérmico

El movimiento del agua en un medio poroso puede ser descrito a través de la ecuación de la conservación de la materia aplicada para cada una de las fases que intervienen en el transporte (Bear y Bachmat, 1991). En fase líquida, el

balance de masa para el agua es:

$$\frac{\partial \theta_l \rho_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l q_{liq} - f_{LG} \quad (1)$$

donde ρ_l (kg/m^3) es la densidad del agua en fase líquida, θ (m^3/m^3) es el contenido volumétrico de agua en fase líquida, q_{liq} (m/s) es el flujo para la fase líquida y el término f_{LG} ($\text{kg/m}^3\text{s}$) se refiere al flujo de agua por unidad de volumen entre la fase líquida y la fase gas. El flujo de la fase líquida en medio no isotérmico es proporcional al gradiente de presión, y puede expresarse según la ley de Darcy generalizada (Bear y Bachmat, 1991)

$$q_{liq} = - \left[\frac{k_i \cdot k_r}{\mu_l} \cdot (\nabla P_l - \rho_l g \nabla z) \right] \quad (2)$$

donde k_i es la permeabilidad intrínseca (m^2), k_r es la permeabilidad relativa, μ_l (kg/m s) es la viscosidad del agua, g (m/s^2) es la aceleración de la gravedad y P_l (Pa) es la presión manométrica del agua. En estas ecuaciones se considera que μ_l y ρ_l dependen de la temperatura y que P_l depende de θ_l y la temperatura.

El efecto de la temperatura en P_l se expresa a través de la relación (Milly, 1982)

$$P_l(T) = \frac{P_l(T^\circ)}{\sigma(T^\circ)} \sigma(T) \quad (3)$$

siendo T° una temperatura de referencia y σ la tensión superficial (N/m). La variación de σ con la temperatura se ha obtenido a través de una correlación semiempírica basada en los datos de Grant y Salehzadeh (1996).

La ecuación del balance de masa para el agua en fase vapor es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial \theta_g \rho_v}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_v q_{gas} + \theta_g J_{hg}) + f_{LG} \quad (4)$$

donde ρ_v (kg/m^3) es la concentración másica del agua en fase gas, θ_g (m^3/m^3) es el contenido volumétrico de la fase gas ($\theta_l + \theta_g = \phi$, siendo ϕ la porosidad del suelo) y q_{gas} (m/s) es el flujo para la fase gas. El término J_{hg} ($\text{kg/m}^2\text{s}$) es el flujo de dispersión hidrodinámico, resultado de la suma de los flujos difusivos y de dispersión mecánica. Su expresión es (Bear y Bachmat, 1991):

$$J_{hg} = - \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \cdot \nabla \rho_v \quad (5)$$

donde D_g (kg/m^2) es el coeficiente de difusión molecular para el vapor de agua en aire [función de la temperatura (Bird et al., 1960)]. La tortuosidad para la fase gaseosa se denota por τ_g y ha sido evaluada según el segundo modelo de Millington y Quirk (1960), i.e. $\tau_g = \phi^{(2/3)}/\theta_g$, modelo apropiado en ausencia de datos experimentales (Jin y Jury, 1996). Finalmente, D_{vg} (kg/m^2) es el coeficiente de dispersión longitudinal para la fase gas. Este coeficiente

puede calcularse como $D_{vi} = \alpha_{Li} q_i / \theta_i$ ($i=g,l$) (Bear, 1972), siendo α_{Li} (m) la dispersividad longitudinal. Existen datos experimentales que muestran cómo la dispersividad longitudinal aumenta conforme disminuye la humedad del suelo. En este trabajo se utiliza una correlación de los resultados de las simulaciones de Sahimi et al. (1986) y de los datos experimentales de Haga et al. (1999):

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}|_{sat} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\theta_i}{\phi}\right)^{2.1}} \quad S > 0.41$$

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}|_{sat} \cdot \left[14.6 - 24.3 \cdot \left(\frac{\theta_i}{\phi}\right)\right] \quad S < 0.41$$
(6)

Adicionalmente, la dispersividad longitudinal es función del tamaño del sistema estudiado (Gelhar et al., 1985). En este trabajo la dispersividad longitudinal a saturación, $\alpha_{Li Sat}$, se toma como 0.078 m de acuerdo con los resultados experimentales de Biggar y Nielsen (1976) en un terreno agrícola saturado, el tamaño del cual es del mismo orden de magnitud que el sistema del presente estudio.

La concentración del vapor de agua en la fase gas en equilibrio con el agua líquida dentro de los poros depende de la presión de vapor del agua, $\rho_{v sat}$ (función de la temperatura), y de la presión del agua líquida, según la relación de lord Kelvin (Bear y Bachmat, 1991)

$$\rho_v = \rho_{v sat} \exp\left(\frac{P_l \cdot PM^a}{\rho_{liq} \cdot RT}\right) \quad (7)$$

donde PM^a es el peso molecular del agua (kg/mol) y R es la constante universal de los gases (Pa m³/K mol). El balance de masa para la fase gas en su conjunto es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} = -\nabla(\rho_g q_g) + f_{LG} \quad (8)$$

donde la densidad de la fase gas ρ_g es la suma de las concentraciones másicas del aire seco y del vapor de agua, ρ_v .

Los balances de materia (1), (4) y (8), con los flujos descritos por (2) y (5), las relaciones adicionales $k_r = k_r(\theta_l)$ y $\theta_l = \theta_l(P_l)$ y la descripción de las variaciones de las propiedades con la temperatura, constituyen un sistema cuya resolución requiere la distribución espacio-temporal de la temperatura, así como las condiciones de contorno en la superficie y en el límite inferior del sistema. Estas últimas se han establecido como $\partial P_l / \partial z = 0$, $\partial \rho_v / \partial z = 0$ y $q_{gas} = 0$.

El flujo evaporativo en la superficie se expresa como

$$J_{evap} = -k'_{atm} \cdot (\rho_{atm} - \rho_v|_{z=0}) \quad (9)$$

siendo k'_{atm} el coeficiente de transferencia de masa entre la superficie y la atmósfera calculado a partir de la correlación semiempírica de Brutsaert (1975) con las modificaciones propuestas por Grifoll y Cohen (1994). En la ecuación (9)

ρ_{atm} es la concentración másica de vapor de agua en el seno de la atmósfera.

2.2 Balance de Energía

En un suelo, la velocidad de transferencia térmica interfásica es mucho mayor que los flujos energéticos asociados a los flujos másicos, excepto para flujos másicos muy elevados y suelos tipo grava (Milly, 1982). Bajo esta consideración, se puede suponer equilibrio térmico local y el balance de energía en un volumen de control representativo es (Bear y Bachmat, 1991):

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_l u_l + \theta_g \rho_g u_g + (1-\phi)\rho_s u_s)}{\partial t} = \nabla(\rho_l q_l h_l + \rho_g q_g h_g + \theta_g J_{hg}(u_v - u_a) + \lambda_{eff} \nabla T) \quad (10)$$

donde u_l , u_g y u_s (kJ/kg) son las energías internas específicas correspondientes al líquido, al gas y al sólido, respectivamente. Las entalpías específicas para el líquido y el gas se representan por h_l y h_g (kJ/kg). En la ecuación (10) se consideran los flujos de entalpía asociados a la fase líquida y gaseosa, las diferencias de energía asociadas a los flujos difusivos/dispersivos y la conducción térmica. La conductividad térmica efectiva para el suelo, λ_{eff} (kJ/m K), se ha calculado usando la ecuación propuesta por Campbell (1994)

$$\lambda_{eff} = A + B\theta_l - (A - D)\exp(-(C\theta_l)^E) \quad (11)$$

donde A , B , D , C y E son coeficientes que dependen de la porosidad, la proporción de cuarzo en la fase sólida y la proporción granulométrica de arcilla.

La condición de contorno para el balance de energía en la superficie del suelo considera los flujos radiativos que inciden y se reflejan desde el suelo, el flujo convectivo hacia la atmósfera, así como los flujos que por diferentes mecanismos se dirigen hacia el interior del suelo. La dinámica asociada a dichos flujos, con variaciones que describen los ciclos diarios, depende de la localización geográfica (Bras, 1990) y para el flujo convectivo hacia la atmósfera, de la velocidad del viento y las condiciones de rugosidad del suelo (Brutsaert, 1975; Grifoll y Cohen, 1994).

2.3 Transporte del compuesto orgánico en medio no isotérmico

El transporte de un compuesto orgánico en una matriz porosa en una dimensión (vertical) se describe mediante la siguiente ecuación para cada una de las fases (Grifoll y Cohen, 1996):

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad (12)$$

$i = 1, \dots, M$

donde C_i (kg/m³) es la concentración del compuesto

orgánico en la fase i y q_i (m/s) es el flujo volumétrico de dicha fase. El coeficiente de difusión molecular para el compuesto orgánico en la fase i , D_i (m²/s), varía con la temperatura de forma análoga al coeficiente de difusión para el agua en fase gas (Bird et al., 1960). El coeficiente de dispersión se denota como D_{vi} y τ_i es la tortuosidad específica para la fase i calculada de manera análoga al transporte de vapor de agua. Cabe señalar que en la ecuación (12) no aparecen los términos correspondientes a reacción química ya que son muy específicos para cada suelo. En ausencia de datos es usual tomar la opción conservadora que supone no considerar la desaparición del CO por reacción química. En la ecuación (12) el flujo químico desde la fase j a la fase i es igual a N_{ij} y el área interfacial por unidad de volumen de la matriz porosa entre las fases i y j es igual a a_{ij} . El modelo asume equilibrio químico local entre las fases (Cohen y Ryan, 1989; Gierke et al., 1990). Sumando la expresión (12) para todas las fases resulta

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ap} \frac{\partial \left(\frac{C_{mp}}{\zeta} \right)}{\partial z} - V_{eff} C_{mp} \right) \quad (13)$$

donde C_{mp} (masa de CO/volumen del suelo) es igual a la concentración en la matriz porosa

$$C_{mp} = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1-\phi)H_{SL}) \cdot C_l \quad (14)$$

y

$$\zeta = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1-\phi)H_{SL}) \quad (15)$$

En las ecuaciones (14) y (15) se define

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (16)$$

como el coeficiente de distribución adimensional del CO entre fases, donde $i, j = G, L$ o S se refieren a las fases gas, líquida y sólida, respectivamente. La dependencia de estos coeficientes con la temperatura se presenta en la Tabla 1. El término correspondiente a la velocidad convectiva efectiva, V_{eff} , se expresa como

$$V_{eff} = \frac{1}{\zeta} (q_l + q_g H_{GL}) \quad (17)$$

Tabla 1. Funcionalidad de los coeficientes de partición, H_{ij} con la temperatura

Coeficiente de partición H_{GL} ^a	$H_{GL} = H_{GL_ref} \left[\exp \left(\frac{\Delta_{sol} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right]^{-1}$
Coeficiente de partición H_{SL} ^b	$K_{oc} = K_{oc_ref} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_S^e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$
	$\Delta H_S^e \cong -RT \ln x_w + T \cdot \Delta S_S^e$

^a Sander (1999) ($T_{ref}=298K$)

^b x_w es solubilidad en agua (mol/mol) y ΔS_S^e es la Entropía de Solución para líquidos (aprox.-57 J/molK) a $T=298K$, Schwarzenbach et al. (1993)

El coeficiente de difusión aparente D_{ap} es

$$D_{ap} = \left[\theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) H_{GL} + \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \right] \quad (18)$$

Los coeficientes de dispersión longitudinal que aparecen en la ecuación (12) se calculan usando la misma correlación propuesta en el caso del transporte de agua, ecuación (6).

La condición de contorno para el transporte de compuesto orgánico en la superficie viene dada por

$$J_0 = -k_{atm} (C_{atm} - C_g) \quad @ \quad z = 0 \quad (19)$$

donde k_{atm} es el coeficiente de transferencia másico, análogo al empleado en el caso del flujo de volatilización de agua, y C_{atm} es la concentración del compuesto orgánico

en el seno de la atmósfera. Como condición de contorno inferior se ha considerado que el gradiente de concentración de compuesto orgánico es nulo.

2.4 Estrategia de resolución

Las ecuaciones unidimensionales de transporte para el agua en sus diferentes fases, el aire, la energía y el compuesto orgánico han sido discretizadas según el método de volúmenes de control (Patankar, 1980; Grifoll y Cohen, 1999), consistente en la aplicación directa de los principios de conservación a cada uno de los elementos del espacio discretizado. La solución espacio-temporal se obtiene mediante un triple proceso iterativo del sistema acoplado formado por las ecuaciones discretizadas para el transporte de agua y energía. Para un paso de tiempo, inicialmente se suponen un perfil de f_{LG} y temperatura y se resuelve la

ecuación discretizada para el transporte de agua en fase líquida. Esta ecuación es fuertemente no lineal y se resuelve mediante un esquema iterativo de Newton–Raphson (Press et al., 1989; Grifoll y Cohen, 1999).

Los balances de agua vapor, ecuación (4), y fase gaseosa en su conjunto, ecuación (8), son lineales y de su resolución se obtienen los perfiles de q_{gas} y f_{LG} . Este último se compara punto a punto con el perfil supuesto y en caso de una discrepancia superior al 0.01% se reinicia la solución del transporte de agua líquida utilizándose el último perfil de f_{LG} como entrada. Una vez obtenida la solución para el transporte de agua se resuelve la ecuación lineal de energía usando los flujos máxicos recién encontrados. Esta resolución proporciona el perfil de temperaturas, el cual se compara con el perfil supuesto en la resolución inicial del balance de agua líquida. Si en cualquier punto la diferencia entre la temperatura supuesta y la obtenida es superior a 0.001°C se reinicia la solución para ese paso de tiempo. El perfil de temperatura final y los flujos de la fase gaseosa y líquida proporcionan el valor de los parámetros para resolver la ecuación lineal, ecuación (13), del transporte del CO.

El sistema escogido para la simulación tiene una profundidad de 1 m. El tamaño de los volúmenes de control se distribuye dividiendo el suelo en dos zonas. En la primera ($0 < z < 0.05$ m) se considera un paso de malla (Δz) constante e igual a 0.001 m, mientras que en la segunda zona ($0.05 \text{ m} < z < 1$ m) el paso de malla se incrementa progresivamente hasta un valor máximo de 0.1 m. El incremento de Δz sigue el siguiente patrón $\Delta z_i = r \cdot \Delta z_{i-1}$, siendo en nuestro caso $r = 1.1$. El paso de tiempo es variable y se ajusta automáticamente de manera que en todos los casos el número de iteraciones necesarias en la solución para el transporte del agua en fase líquida fuese menor o igual a 5. Para diferentes simulaciones se ha comprobado que una disminución de paso de malla y tiempo no produce diferencias significativas en los resultados.

La solución para el transporte del agua en fase líquida ha sido contrastada favorablemente con la solución analítica de Broadbridge y White (1988). La solución del transporte de la energía fue igualmente favorablemente comparada con la solución analítica de transporte conductivo con variación sinusoidal de la temperatura en la superficie (véase por ejemplo Tyndall y Kunkel, 1999).

La ecuación de transporte para el CO se ha validado mediante la comparación de la solución numérica con la solución analítica proporcionada por van Genuchten (1981), para la inyección de un pulso de soluto.

3.- Resultados y discusión

La capacidad de simulación del modelo de transporte de CO está limitada por la exactitud con que se obtiene la evolución de los perfiles de humedad, temperatura y los flujos de agua para fase líquida y vapor. Como se mencionó en la introducción, en la bibliografía no se ha encontrado un modelo que contraste favorablemente estas variables con datos experimentales de campo,

especialmente para condiciones de baja humedad.

En la siguiente sección vamos a comparar los resultados de la simulación con los experimentos de campo clásicos en esta área realizados por Rose (1967) y Jackson (1973). Posteriormente se mostrarán las predicciones para la volatilización de dos CO: benceno y lindano.

3.1 Transporte no isotérmico de agua

El trabajo experimental de Jackson (1973) consistió en irrigar un campo y medir la evolución del CVA cerca de la superficie, así como algunos perfiles de CVA. Afortunadamente, el trabajo proporciona abundante información sobre las propiedades físicas del suelo, incluyendo la variación de la conductividad hidráulica y el CVA con la presión manométrica del agua lo que ha facilitado su simulación.

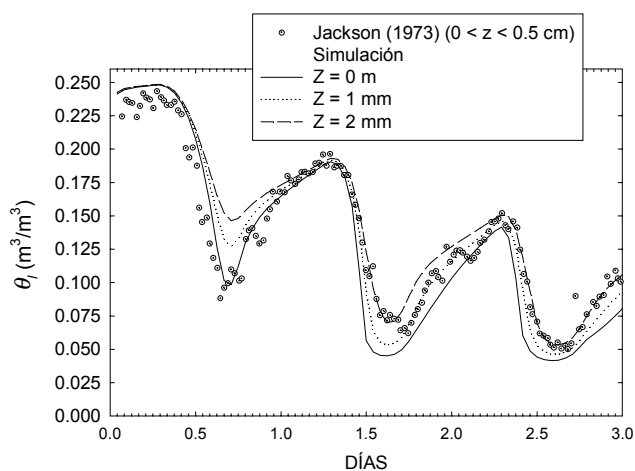


Fig. 1 Evolución experimental y simulada de la humedad del suelo.

La Figura 1 muestra la evolución durante 3 días de las medidas experimentales de Jackson (1973) del CVA en los 0.5 cm del suelo más cercanos a la superficie. En esta zona los gradientes de CVA son muy acusados, como ilustran los resultados de la simulación en la superficie y a profundidades de 1 y 2 mm que se acompañan en la Fig. 1.

Las medidas y simulaciones muestran una variación sinusoidal decreciente consecuencia de las variaciones en la incidencia de la radiación solar y del proceso de secado. El mínimo de humedad superficial coincide con la máxima insolación y el máximo de humedad con la mínima insolación.

Estas variaciones periódicas vienen gobernadas por la velocidad de evaporación y el flujo de agua desde el interior del suelo hacia la superficie. Dependiendo de la profundidad, este flujo de agua se realiza en fase vapor o en fase líquida. En consecuencia, sólo un modelo que considere todos estos mecanismos con detalle puede ser capaz de describir satisfactoriamente estos procesos de transporte. Por ejemplo, es interesante hacer notar que el modelo evalúa la radiación incidente solar en función de la latitud y longitud geográficas, el día del año y la hora del día; de esa forma se consideran los efectos de la inclinación de la tierra y su variación. Los resultados de la simulación

son específicos para la localización del lugar del experimento (112°1' W, 33°8' N) y los días, 7, 8 y 9 de Marzo. La utilización de otro punto geográfico u otra secuencia de días del año proporciona discrepancias, algunas veces muy notables, respecto a las simulaciones que se muestran en la Figura 1.

Otro experimento bien documentado de transporte de agua cerca de la superficie del suelo es el realizado por Rose (1967), experimento que constituye una referencia clásica en este campo.

El experimento de Rose (1967) es similar al descrito por Jackson (1973) y consiste en irrigar una parcela durante un determinado tiempo y monitorizar posteriormente la evolución de distintas propiedades.

En el caso de Rose (1967), la variación del CVA en la superficie durante 5 días sigue un patrón similar al que muestra la Figura 1. De nuevo, el modelo reproduce cualitativa y cuantitativamente esta evolución. Estos resultados no se muestran, ya que en este caso se ha creído más interesante presentar los perfiles de temperatura y presión del vapor de agua correspondientes a la noche (04:00 horas) y al centro del día (14:00) cuatro días después de iniciarse el experimento. Los perfiles experimentales se muestran en las Figuras 2 y 3 junto con las predicciones del modelo.

Es especialmente ilustrativo el perfil de presión del vapor del agua a las 14:00, que muestra un máximo a una profundidad de 1 cm. Este máximo delimita el avance de un frente seco. En la parte superior, parte seca, el transporte de agua se realiza mayoritariamente en la fase gaseosa, mientras que por debajo del frente, el transporte transcurre básicamente en la fase líquida.

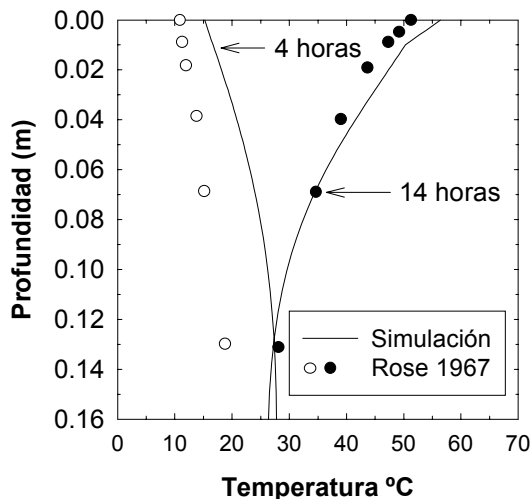


Fig. 2 Perfiles experimentales y simulados de temperatura.

La capacidad del modelo para predecir el transporte de agua sugiere que es capaz de suministrar los parámetros adecuados para simular el transporte de CO.

3.2 Transporte de compuestos orgánicos en medio no isotérmico

Para la simulación del transporte de CO se han elegido los compuestos benceno (C_6H_6) y lindano (γ -1,2,3,4,5,6-

hexaclorociclohexano, $C_6H_6Cl_6$) para ilustrar el comportamiento de un compuesto volátil y otro de baja volatilidad. Las propiedades físicas significativas de ambos compuestos se encuentran en la Tabla 2. Las simulaciones se han realizado para un transporte de agua acorde con el experimento de Jackson (1973) referido en la sección anterior. La condición inicial para el CO es en todas las simulaciones la existencia de una franja de 10 cm de suelo en contacto con la superficie con una concentración uniforme, C_{mp0} , y un suelo sin CO por debajo de estos 10 cm.

Las simulaciones se efectuaron bajo dos escenarios distintos. Un escenario de suelo húmedo coincidente con el inicio de las simulaciones mostradas en la Figura 1 y otro escenario de suelo seco cuyo inicio coincide con el sexto día de simulación del transporte de agua para el experimento de Jackson (1973).

Las Figuras 4 y 5 muestran los flujos de volatilización en la superficie que se obtienen para cada tipo de CO, condiciones del suelo y bajo condiciones isotérmicas ($15^\circ C$) y no isotérmicas.

De forma parecida a la evolución del CVA en la superficie, los flujos de volatilización muestran una variación sinusoidal de periodo 24 horas con valores medios decrecientes. Un modelo isotérmico no puede predecir este comportamiento en ningún caso.

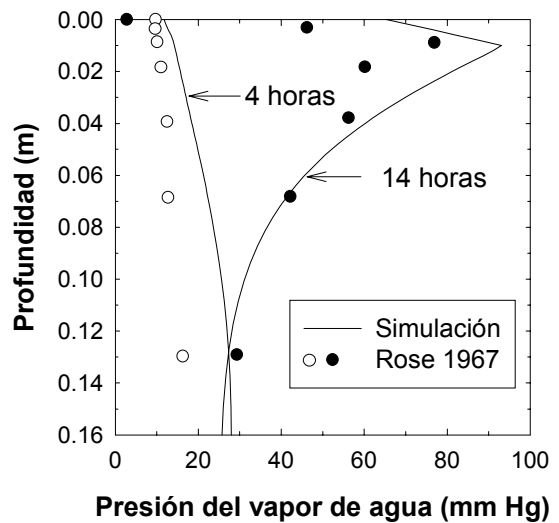


Fig. 3 Perfiles experimentales y simulados de presión del vapor de agua.

Debido a la alta volatilidad del benceno, se producen flujos muy elevados al iniciar la simulación, posteriormente estos se reducen considerablemente, de manera más acusada para el escenario de suelo seco. Esta reducción es consecuencia de la baja concentración de benceno en el suelo, resultado de volatilizaciones muy elevadas durante las primeras 12 horas de simulación. En el caso del escenario de suelo húmedo esta volatilización no es tan acusada debido a que la ocupación del poro por el agua reduce el flujo inicial y facilita el mantenimiento del flujo por un periodo más prolongado.

En el caso del lindano el flujo de volatilización es aproximadamente un orden de magnitud inferior al flujo correspondiente al benceno. Dicho comportamiento es

coherente con los diferentes valores de los coeficientes de partición entre la fase líquida y la fase gaseosa para ambos compuestos, Tabla 2.

Pese a que los flujos para el lindano son menores que para el benceno, la amplitud relativa de las oscilaciones en el caso del lindano es más acusada. La relación entre el flujo máximo y mínimo que se da a lo largo del día para el escenario de suelo seco puede llegar a ser superior a un orden de magnitud. La mayor amplitud de las variaciones para el escenario de suelo seco está relacionada con las

mayores oscilaciones de la temperatura en el caso del escenario de suelo seco. En condiciones de sequedad el menor contenido de agua del suelo provoca un calentamiento superior de la superficie en horas de máxima radiación así como un mayor enfriamiento en horas de mínima radiación. Estas mayores oscilaciones de temperatura para un escenario de suelo seco generan, igualmente, unas mayores oscilaciones del flujo de volatilización en la superficie, puesto que los coeficientes de partición entre la fase gas y la fase líquida tienden a aumentar con la temperatura.

Tabla 2. Propiedades físicoquímicas de los CO

Propiedad	Benceno	Lindano
Difusión molecular en aire D_g , (m ² /s) ^a	8.8 e-6	5.8 e-6
Difusión molecular en agua D_l , (m ² /s) ^b	9 e-10	5.5 e-10
Solubilidad en agua, (kg/m ³)	1.78 ^c	7.3e-3 ^e
Coefficiente de Partición Gas/Liq H_{GL}	0.18 ^d	1.485e-4 ^h
Coefficiente de Partición Sol/Liq H_{SL} ^c	3.22	102.3
Coefficiente de Partición Carbono Orgánico/Agua, K_{oc}	59 ^f	1930 ⁱ
Entalpia de Solución, $\Delta_{sol}H$, (kJ/kg)	4000 ^d	5500 ^h

^a Usando la correlación de Fuller et al. (1966)

^b Usando la correlación de Hayduck et al. (1982)

^c Mackay et al. (1992)

^d Leighton y Calo (1981) a 298K

^e Calculado como $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{bulk}$ ($\rho_{bulk} = 2.65$ g/cm³ y $f_{oc} = 0.02$)

^f Mackay et al. (1992). Valor medio proporcionado por Olson y Davis (1990)

^g Montgomery et al. (1990)

^h Kucklick et al. (1991) a 298K

ⁱ U.S. Department of Health and Human Services

Los resultados parecen indicar, por tanto, que las variaciones diarias en el flujo de volatilización son más importantes en el caso de compuesto orgánicos poco volátiles y que dichas variaciones tienden a aumentar cuanto más seco esté el suelo.

4.- Conclusiones

Se ha presentado un modelo para el transporte de agua, energía y compuestos orgánicos en la zona no saturada del suelo. La forma unidimensional del modelo se ha implementado en un algoritmo de resolución. Los resultados de las simulaciones para el transporte de agua y energía se han contrastado favorablemente con resultados experimentales detallados en la bibliografía. Esta concordancia demuestra que la consideración de los mecanismos clásicos de transporte en medio porosos son suficientes para describir el proceso de secado que se produce cerca de la superficie de un suelo sin vegetación, expuesto a condiciones atmosféricas naturales. Las simulaciones numéricas han demostrado que aparentes detalles, como la consideración de la posición del suelo (longitud y latitud) o los días del año del experimento, tienen efectos sensibles sobre los resultados de las simulaciones. El estudio de los flujos de volatilización para distintas simulaciones completas para compuestos orgánicos volátiles y poco volátiles muestran cómo a lo largo del día se pueden generar variaciones en los flujos de volatilización de más de un orden de magnitud que no pueden ser considerados por un modelo isoterma.

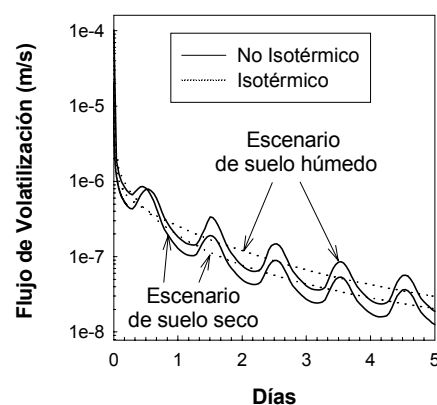


Fig. 4 Flujo de volatilización para el benceno.

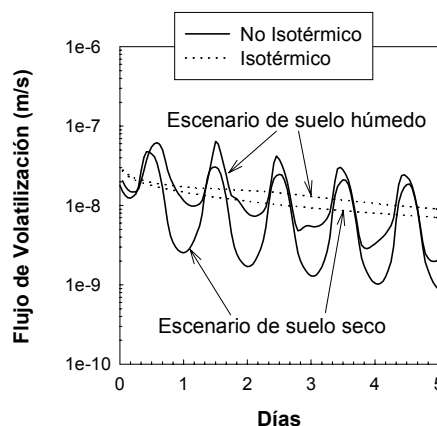


Fig. 5 Flujo de volatilización para el lindano.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2000-1339.

5.- Referencias

- Bear, J. y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers. Dordrecht.
- Bear, J., 1972. *Hydraulics of Groundwater*, pp 569, McGraw Hill, New York.
- Biggar, J.W. y Nielsen, D.R., 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, pp 78-84.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., 1960. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. New York.
- Bras, R.L., 1990. *Hydrology an introduction to hydrologic science*. Addison-Wesley publishing company. Massachusetts.
- Broadbridge, P. y White, I., 1988. Constant rate infiltration. A versatile nonlinear model, I. Analytic solution. *Water Resour. Res.* 24, pp. 145-154.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 4, pp. 543-550.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 1998 a. On water vapor transport in field soils. *Water Resour. Res.* 34, pp.731-739.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 1998 b. Review of heat and water movement in field soils. *Soil&Tillage Research.* 47, pp. 5-10.
- Cahill, A.T. y Parlange, M.B., 2000. Reply on the comment made by Dani Or and Jon Wraith. *Water Resour. Res.* 36, pp. 3107-3110.
- Campbell, G.S., 1994. *Soil physics with BASIC*. Elsevier Science B. V. Amsterdam.
- Cary, J.W., 1965. Water flux in moist soil: thermal versus suction gradient. *Soil Sci.*, 100. pp. 168-175.
- Cohen, Y. y Ryan P.A., 1989. Chemical transport in the top soil zone-the role of moisture and temperature gradients. *Journal of Hazardous Materials.* 22, pp. 283-304.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. y Giddings, J.C., 1966. A new method for predicting binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.*, 58, pp. 19-27.
- Grant, S.A. y Salehzadeh A., 1996. Calculation of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions. *Water Resour. Res.* 32, pp. 261-270.
- Gehlar, L.W., Mantoglou, A., Welty, C. y Rehfeldt, K.R., 1985. *A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media*. Electric Power Research Institute EPRI EA-4190 Project 2485-5, 116p.
- Gierke, J.S., Hutzler, N.J. y Crittenden, J.C., 1990. Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil. *Water Resour. Res.*, 26, pp. 1539-1547.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *J. Hazard. Mater.* 37, pp. 445-457.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *Journal of Contaminant Hydrology.* 23, pp. 185-211.
- Griffoll, J. y Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.* 35, pp. 2579-2585.
- Haga, D., Niibori, Y. y Chida, T., 1999. Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resour. Res.* 35, pp. 1065-1077.
- Hayduk, W., Minhas, B.S. y Lan, J., 1982. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *Can. J. Chem. Eng.*, 60, pp. 295-299.
- Jackson, R.D., 1973. Diurnal changes in soil water content during drying. *En R. R. Bruce et al. (ed.) Field soil water regime. Special Pub. 5. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* pp. 37-55.
- Jin, Y. y Jury, W.A., 1996. Characterizing the Dependence of Gas Diffusion Coefficient on Soil Properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp. 66-71.
- Jury, W.A. y Letey, J. Jr., 1979. Water vapor movement in soil: reconciliation of theory and experiment. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 43, pp. 823-827.
- Kucklick, J.R., Himckley, D.A. y Bidleman, T.F., 1991. Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Mar. Chem.*, 34, pp. 197-209.
- Leighton, D. y Calo, J., 1981. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications. *J. Chem. Eng. Data*, 26, pp 382.
- Mackay, D., Shiu, W.Y. y Ma, K.C., 1992. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Vol I. Lewis. Chelsea. MI.
- Millington, R.J. y Quirk, J.P., 1960. Transport in porous media. pp. 97-106. In F.A. Van Beren et al. (ed.), *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 7th, Vol. 1. Madison, WI.14-24, Elsevier, Amsterdam.
- Milly, P.C., 1982. Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: a matric head-based formulation and a numerical model. *Water Resour. Res.* 18, pp. 489-498.
- Montgomery, J.H., y Welkom, L.M., 1990. *Groundwater Chemicals Desk Reference*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Olson, R.L y Davis, A., 1990. Predicting the fate and transport of organic compounds in groundwater. *Hazard. Mater. Control.*, 3, pp. 40-64.
- Patankar, S.V., 1980, *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Philip, J.R. y deVries, D.A., 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Transactions American Geophysical Union.* 38, pp. 222-231.
- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A: y Vetterling, W.T., 1989. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Rose, C.W., 1967. Water transport in soil with a daily temperature wave. I Theory and experiment, II Analysis. *Australian Journal of soil research*, 4, pp. 31-57.
- Sahimi, M., Heiba, A. Davis, H. y Scriven, L., 1986. Dispersion in flow through porous media, II. Two phase flow. *Chem. Eng. Sci.* 41, pp. 2123.
- Sander R., 1999, *Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>
- Scanlon, B.R. and Milly, P.C., 1994. Water and heat fluxes in desert soils: 2 numerical simulations. *Water Resour. Res.* 30, pp. 721-733.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M y Imboden D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley&Sons. New York.
- Sophocleous, M., 1979. Analysis of water and heat flow in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 5, pp. 1195-1206.
- Tyndall, J.A. y Kunkel, J.R., 1999. *Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers*. Prentice-Hall, New Jersey.
- U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, Georgia.
- van Genuchten, M. Th., 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production, and first-order decay. *J. Hydrol.* 49, pp. 213-233.
- Wescot, D.W. y Wierenga, P.J., 1974. Transfer of heat by conduction and vapor movement in a closed soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, pp. 9-14.
- Yamanaka, T., Takeda, A. y Shimada, J., 1998. Evaporation beneath the soil surface: some observational evidence and numerical experiments. *Hydrological Processes.* 12, pp. 2193- 2203.