

MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE DE SOLUTOS VOLÁTILES NO PASIVOS

O.Silva y J. Grifoll

Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química, Universidad 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 infiltración, redistribución y transporte de solutos volátiles no pasivos en la zona no saturada, que incorpora la dependencia con la concentración de la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida y los coeficientes de partición gas-líquido y sólido-líquido. Adicionalmente, se considera la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas.

El modelo se contrastó con datos experimentales y simulaciones recogidas de la bibliografía sobre infiltración de mezclas butanol-agua en arena. La simulación de eventos de contaminación con metanol a corto plazo muestra que hay un efecto importante de la concentración sobre la volatilización de soluto. El modelo predice también la eventual formación de un máximo de concentración en el caso de presiones capilares elevadas. Los resultados obtenidos simulando la redistribución del soluto a corto y mediano plazo muestran que pueden haber diferencias significativas entre las simulaciones que consideran las dependencias de las propiedades físicas con la concentración y las que las ignoran, diferencias que tienden a disiparse a largo plazo.

ABSTRACT. In this work, a model for non-passive volatile solute migration in the unsaturated zone has been developed. The model incorporates the dependence of the following physical properties on the solute concentration: density, viscosity, surface tension, molecular diffusion coefficient in the liquid phase, and gas-liquid and solid-liquid partition coefficients. A correction for the gas-liquid partition coefficient due to the capillary pressure is also included.

Results from the proposed model for migration of butanol-water mixtures in sand are in agreement with experimental data taken from literature. Simulation of short-term methanol pollution events shows that solute concentration affects significantly the solute volatilization. In case of high capillary pressures the actual model predicts the eventual formation of a peak of maximum concentration. Results obtained from simulations of short-term and medium-term pollution events show significant differences compared with those ignoring the dependence

of physical properties on the solute concentration. These differences tend to diminish in long term simulations.

1. Introducción

Los modelos de transporte de contaminantes en el subsuelo son herramientas útiles para efectuar estudios de análisis de riesgo o diseño de acciones de restauración de suelos contaminados. Algunos compuestos químicos son solubles en agua a concentraciones que alteran significativamente las propiedades físicas de la fase líquida. La infiltración y redistribución de estas mezclas no puede simularse sin considerar el carácter no pasivo de estos solutos durante el transporte. Entre las sustancias susceptibles de mostrar un carácter no pasivo se encuentran los alcoholes y otros derivados oxigenados que se emplean para reducir la emisión de monóxido de carbono sin disminuir el índice de octano. Por otra parte, existe evidencia de que ciertos surfactantes tienden a acumularse en las interfaces gas-líquido y sólido-líquido y potencialmente pueden influir en el flujo de agua y las propiedades hidráulicas del suelo en la zona no saturada (Karagunduz et al. 2001; Feng et al. 2002).

La mayoría de los algoritmos de simulación del movimiento de la fase líquida consideran las propiedades físicas independientes de la concentración de soluto. Recientemente, algunos autores han tenido en cuenta los efectos que esta pueda tener sobre algunas propiedades concretas. Así, Boufadel et al. (1997, 1999a) consideran la variación de la densidad con la concentración sobre el flujo de una fase acuosa y concluyen que en determinadas circunstancias esta variación produce un impacto considerable. Adicionalmente, Boufadel et al. (1999b) estudian los efectos de la capilaridad y la viscosidad sobre el flujo no saturado en dos dimensiones y analizan las diferencias obtenidas cuando se consideran estos efectos en forma separada y en conjunto. A conclusiones análogas llegan Smith y Gillham (1999) al incluir la dependencia de la tensión superficial con la concentración. Henry et al. (1999) estudian también el efecto de la solubilidad del

soluto y concluyen que los compuestos orgánicos que reducen la tensión superficial del agua afectan significativamente al flujo en medios porosos no saturados y, aunque un surfactante insoluble puede causar una reducción similar a la originada por uno soluble, existen diferencias fundamentales entre ambos sistemas. En un trabajo posterior Henry et al. (2001) encontraron experimentalmente que la histéresis es un factor importante en el caso de flujo horizontal y modificaron un modelo previo para incluir dicho efecto. Siguiendo esta línea, los mismos autores (Henry et al. 2002; Henry y Smith 2002) modificaron un modelo bidimensional para el flujo y transporte en suelos no saturados incluyendo la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración; el modelo modificado se contrastó con experimentos de infiltración en dos dimensiones usando soluciones de butanol. Simmons et al. (2002) llevaron a cabo experimentos de infiltración en dos dimensiones y concluyeron que la naturaleza exacta de la formación y crecimiento de las inestabilidades en medios porosos no saturados aún no está del todo clara. A pesar de todos estos estudios, todavía no se ha evaluado el efecto de muchas de las simplificaciones habituales en el flujo de solutos no pasivos y no hay constancia de ningún análisis que considere la posible sinergia entre los fenómenos no considerados. La disponibilidad de algoritmos de cálculo potentes para la simulación del movimiento de la fase líquida (Grifoll y Cohen, 1999) debería permitir cuantificar la incidencia de las simplificaciones y la elaboración y uso de modelos que incluyan los efectos potencialmente significativos.

En este trabajo, se presenta un modelo de infiltración, redistribución y transporte de solutos volátiles no pasivos en la zona no saturada que incorpora la dependencia con la concentración de la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida y los coeficientes de distribución gas-líquido y sólido-líquido. Adicionalmente, se considera la disminución del coeficiente de partición gas-líquido cuando aumenta la presión capilar según la ley de Kelvin para mezclas multicomponentes.

Se ha implementado una versión unidimensional del modelo en un código de simulación numérica y se ha utilizado para simular la infiltración y redistribución de mezclas alcohol-agua y contrastar los resultados con simulaciones en que se considera el alcohol como un soluto pasivo.

2. Ecuaciones básicas y resolución numérica

El modelo considera fundamentalmente un balance de materia para la fase líquida, otro para la fase gaseosa y finalmente otro para el soluto en todas las fases.

El movimiento del agua en un medio poroso puede describirse mediante la ecuación de conservación de la materia aplicada a cada una de las fases que participan en el transporte (Bear y Bachmat, 1991). En fase líquida, el balance de masa para el agua es:

$$\frac{\partial \rho_l \theta_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l q_l \quad (1)$$

donde ρ_l (kg/m^3) es la densidad de la fase líquida, θ_l (m^3/m^3) es el contenido volumétrico de la fase líquida y q_l ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$) es el flujo para la fase líquida que puede expresarse mediante la ley de Darcy generalizada (Bear y Bachmat, 1991)

$$q_l = -\frac{kk_r}{\mu_l} (\nabla P - \rho_l g \nabla z) \quad (2)$$

Aquí, k representa la permeabilidad intrínseca (m^2), k_r es la permeabilidad relativa, μ_l (kg/m s) es la viscosidad dinámica de la mezcla líquida, g (m/s^2) es la aceleración de gravedad, z (m) es la profundidad medida desde la superficie del suelo y P (Pa) la presión manométrica del líquido.

La condición de contorno en la superficie del suelo para el caso de infiltración de agua o contaminante se expresa como el flujo líquido que se infiltra. Si no hay infiltración esta condición cambia y se establece como el flujo de volatilización de agua y contaminante. La condición de contorno en el fondo del suelo se impone como gradiente de presión nulo.

El efecto de la concentración de soluto en fase líquida sobre el movimiento del líquido se refleja suponiendo que la viscosidad, la densidad y la tensión superficial de la mezcla dependen de dicha concentración. Estas dependencias se han obtenido por ajuste polinomial de datos experimentales recogidos de la bibliografía.

La fase gaseosa presente en el suelo se intercambia con el aire atmosférico cuando el contenido de líquido en los poros aumenta o disminuye como consecuencia de la infiltración, la volatilización o la redistribución de la fase líquida. Considerando que la porosidad, $\varepsilon = \theta_g + \theta_l$, es invariante con el tiempo

$$\frac{\partial (\theta_g + \theta_l)}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

y a partir de las ecuaciones de continuidad considerando la densidad de la fase gas constante

$$\nabla \cdot q_g = \frac{\partial \theta_l}{\partial t} \quad (4)$$

Por otra parte, el transporte de solutos en una dimensión y en estado estacionario dentro de la matriz porosa del suelo constituida por M fases, puede describirse mediante (Grifoll y Cohen, 1996)

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad (5)$$

$$i = 1, \dots, M$$

donde C_i (kg/m^3) es la concentración de contaminante en la fase i , θ_i (m^3/m^3) es la fracción volumétrica de esta fase, y q_i (m/s) el flujo volumétrico respectivo; N_{ij} (kg/m^2) es el flujo másico de contaminante desde la fase j a la i y a_{ij} (m^2/m^3) representa el área interfacial por volumen unitario de matriz porosa entre estas fases. Los coeficientes de difusión molecular y dispersión en la fase i se denotan como D_i (m^2/s) y D_{vi} (m^2/s), respectivamente, mientras que

τ_i es la tortuosidad específica para dicha fase. En este trabajo se supone la condición de equilibrio químico local entre las fases (Grifoll y Cohen, 1996). Por lo tanto, las ecuaciones de transferencia de masa (5) aplicadas a las fases líquida, gaseosa y sólida, pueden sumarse y reescribirse en términos de la concentración de contaminante en la fase líquida

$$\frac{\partial \alpha C_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\gamma_l \frac{\partial C_l}{\partial z} + \gamma_g \frac{\partial H_{gl} C_l}{\partial z} \right] - \frac{\partial \beta C_l}{\partial z} \quad (6)$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha &= \theta_l + \theta_g H_{gl} + \theta_s H_{sl} \\ \beta &= q_l + q_g H_{gl} \\ \gamma_l &= \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \\ \gamma_g &= \theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Los subíndices s , l y g se refieren a las fases sólido, líquido y gas, respectivamente; H_{ij} es el coeficiente de partición entre las fases i y j definido como

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (8)$$

La concentración de soluto en la fase gas en equilibrio con la mezcla líquida dentro de los poros depende de la presión de vapor del líquido, $C_{g,sat}$ (kg/m^3), y de la presión capilar según la relación de lord Kelvin para mezclas multicomponentes (Rowlinson y Widom, 1984; Shapiro y Stenby, 1997)

$$C_g = C_{g,sat} \exp\left(\frac{P\hat{V}}{RT}\right) \quad (9)$$

donde \hat{V} (m^3/kmol) es el volumen molar parcial del soluto que dependerá de la concentración de éste en el líquido; R es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura.

El coeficiente de partición gas-líquido se calcula de acuerdo con los resultados del equilibrio líquido-vapor que proporciona la ecuación de Wilson (Kyle, 1999). El coeficiente de partición sólido-líquido se determina mediante un modelo de adsorción de Langmuir.

En el presente trabajo los factores de tortuosidad, τ_g y τ_l , se evalúan de acuerdo al segundo modelo de Millington y Quirck (Jin y Jury, 1996), i.e. $\tau_i = \varepsilon^2 / \theta_i^{2/3}$. Los coeficientes de dispersión longitudinal en cada fase se estiman como $D_{vi} = \alpha_{Li} q_{il} \theta_i$ donde α_{Li} , la dispersividad longitudinal en la fase i , se evalúa de acuerdo con la correlación de datos experimentales propuesta por Gastó (2002).

La condición de contorno para el transporte de soluto en la superficie del suelo es, en caso de infiltración, el flujo de soluto que se impone o la volatilización de soluto en ausencia de infiltración (Brutsaert, 1975; Grifoll y Cohen 1994). La condición de contorno en el fondo del suelo se impone como la ausencia de flujo difusivo y dispersivo.

Las ecuaciones de movimiento de líquido, movimiento del gas y transporte de contaminante se han discretizado según

el método de volúmenes finitos que consiste en la aplicación directa de los principios de conservación a cada uno de los elementos del espacio discretizado (Patankar, 1980). En la Figura 1 se muestra un diagrama del algoritmo de cálculo para la parte principal del código numérico.

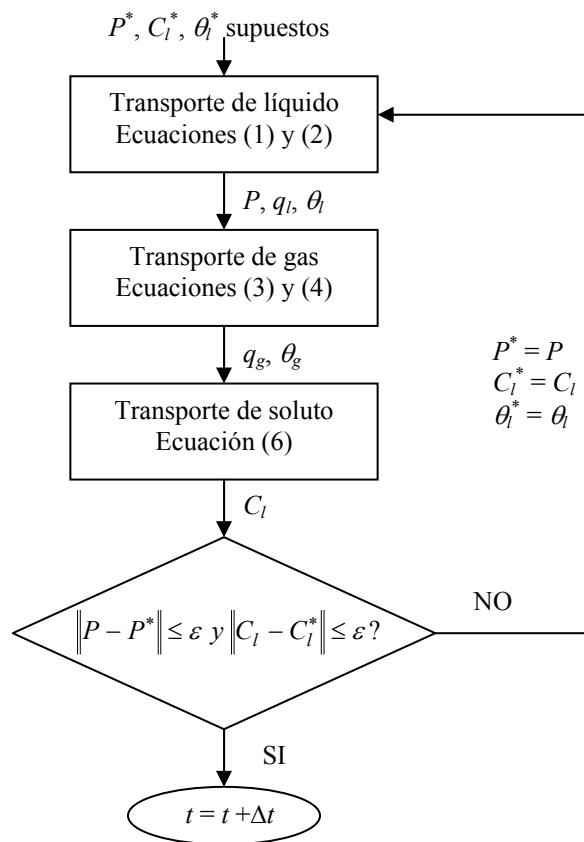


Fig. 1. Diagrama de flujo para el algoritmo numérico de transporte de solutos volátiles no pasivos.

El algoritmo se ha contrastado bajo condiciones de transporte pasivo contra soluciones obtenidas previamente (Grifoll y Cohen, 1996). Se ha comprobado que una disminución de los pasos de malla o tiempo no alteran significativamente los resultados.

3. Resultados y discusión

3.1. Infiltración de butanol

Smith y Gillham (1999) estudiaron el transporte de soluto en la zona no saturada del suelo considerando los efectos de la reducción de la tensión superficial de mezclas butanol-agua sobre el flujo. Para ello, infiltraron una solución de butanol al 7% en una columna de 2 m rellena con arena. Las pruebas comenzaron infiltrando agua destilada hasta alcanzar el estado estacionario, y luego se cambió por una solución de butanol al 7% en peso manteniendo la tasa de infiltración. Estos experimentos se contrastaron con un modelo numérico de transporte que

incluía la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración de butanol (Smith y Gillham, 1994). La Figura 2 muestra la evolución de la carga de presión y el contenido de líquido a una profundidad de 38 cm.

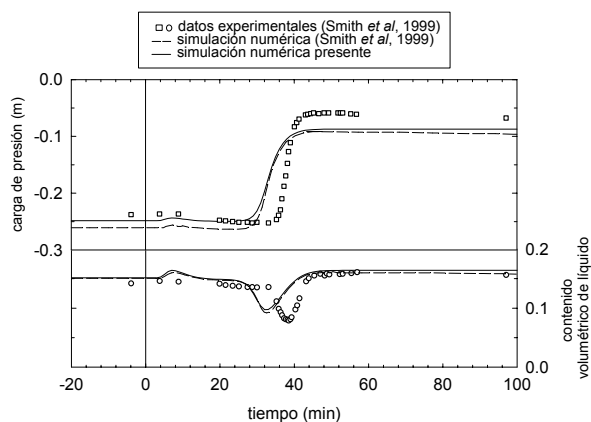


Fig. 2. Evolución de la carga de presión y contenido de líquido a una profundidad de 38 cm para una solución de butanol al 7% en peso.

Se observan desviaciones del estado estacionario tanto en la carga de presión como en el contenido de líquido después de la aplicación de la solución de butanol. Estas desviaciones pueden atribuirse directamente a la dependencia de la tensión superficial, y secundariamente a la viscosidad, con la concentración de butanol.

Como consecuencia de los gradientes hidráulicos inducidos por una disminución de la tensión superficial asociada con el frente de soluto, hacia los 35 min hay un período de tiempo en el cual el contenido de líquido baja y luego sube. Esto es debido a que la mezcla butanol-agua tiene una tensión superficial menor y, por lo tanto, para un mismo contenido de líquido la presión es menor que en el caso del agua pura; las propiedades de retención de líquido se han modificado.

La Figura 2 muestra también que tanto el modelo de Smith y Gillham (1999) como el que se propone en el presente trabajo son capaces de reproducir el fenómeno, dando cuenta de los desplazamientos en la carga de presión y contenido de líquido.

3.2. Infiltración de metanol

Para mostrar la influencia de la concentración de un soluto no pasivo sobre el movimiento del líquido se ha estudiado el caso de mezclas metanol-agua. La magnitud de las diferencias que puedan presentarse depende de distintos factores tales como el tipo de suelo, el contenido de líquido inicial, la tasa de infiltración y la concentración de contaminante a la entrada del suelo. A objeto de ilustrar estos efectos se han realizado diversas simulaciones de eventos de contaminación a corto plazo (1 semana). En la Figura 3 se representan los perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida normalizada con la concentración de infiltración $C_{l,in}$, para valores de

ésta última en el rango de 0.1 a 786.6 kg/m³, obtenidos al cabo de 24 horas en una simulación donde se consideraron 15 horas iniciales de infiltración a una tasa igual a 0.1 cm/hr sobre un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso con un contenido de líquido inicial de 0.091 m³/m³. Las propiedades hidráulicas del suelo se han supuesto descritas a través de las ecuaciones de Brooks y Corey, con los parámetros típicos para este tipo de suelo según Rawls y Brakensiek (1989).

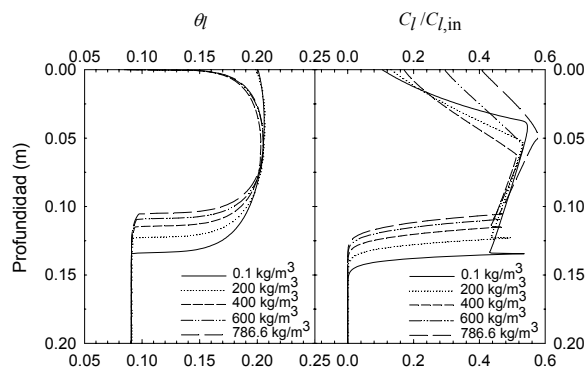


Fig. 3. Perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida en un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso al cabo de 24 hr de infiltración.

Para un transporte pasivo la ecuación (6) es lineal y bajo estas condiciones todos los perfiles de concentración normalizados deberían coincidir al igual que los perfiles de contenido de líquido. Por lo contrario, la Figura 3 muestra diferentes perfiles para diferentes concentraciones. Las diferencias observadas en los perfiles de contenido de líquido se deben, por un lado, a cambios en la densidad de la mezcla inducidos durante la infiltración y que hacen que el volumen de líquido al interior del suelo evolucione dependiendo de la concentración $C_{l,in}$, a pesar de que la tasa de infiltración volumétrica sea la misma. Estas diferencias persisten en el tiempo y son las que se observan entre los 10 y 15 cm. Posteriormente, las variaciones son consecuencia de la volatilización, mayor en el caso de mezclas más concentradas ya que el metanol es más volátil que el agua. Por otra parte, el coeficiente de partición gas-líquido para el metanol aumenta un 37% entre 400 y 786.6 kg/m³, mientras que el coeficiente de partición gas-líquido para el agua aumenta en todo el rango de concentración de metanol en un factor de 3. Por lo tanto, siempre que el metanol esté presente en el suelo en concentraciones superiores a 400 kg/m³ la volatilización se verá favorecida. La Figura 3 muestra que para el caso de metanol puro, al cabo de 24 horas todavía persisten al interior del suelo concentraciones mayores que 400 kg/m³. En buena parte, las diferencias en los perfiles de concentración normalizada de metanol que se han desarrollado en la parte superior, se deben al efecto de limitación en la transferencia de metanol desde el interior del suelo a la superficie, más elevada para disoluciones diluidas y que va disminuyendo para las más concentradas. Finalmente, la Figura 3 muestra también la

aparición de un máximo de concentración de metanol en el frente que para el ejemplo expuesto es más evidente a concentraciones bajas, fenómeno que se explica más adelante.

En la Figura 4 se muestra la volatilización de metanol, normalizada respecto de la concentración de infiltración, para las mismas condiciones empleadas en los experimentos de la Figura 3. Puede verse que la volatilización se reduce con el tiempo ya que la concentración de metanol en la superficie del suelo va disminuyendo. Por otro lado, para $C_{l,in}$ igual a 400, 600 y 786.6 kg/m^3 se observa también un cambio de régimen caracterizado por una modificación de la tasa a la cual el metanol se volatiliza. Este cambio, especialmente importante en el caso de mezclas más concentradas se debe a que, a partir de cierto momento, la evaporación de líquido ha inducido un aumento de la presión capilar en la superficie que permite una reducción apreciable del coeficiente de partición gas-líquido, provocando así una disminución más rápida de la concentración de metanol en la fase gaseosa.

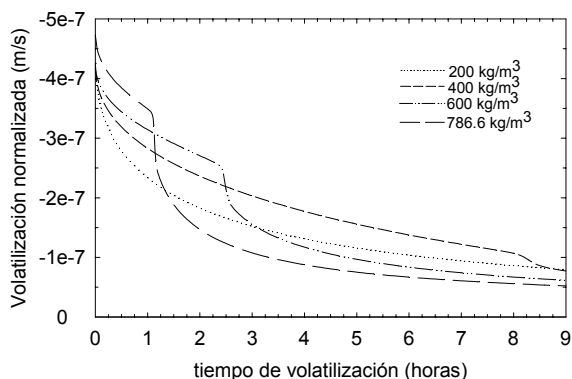


Fig. 4. Volatilización de metanol con el tiempo. Efecto de la concentración de metanol en la solución de infiltración.

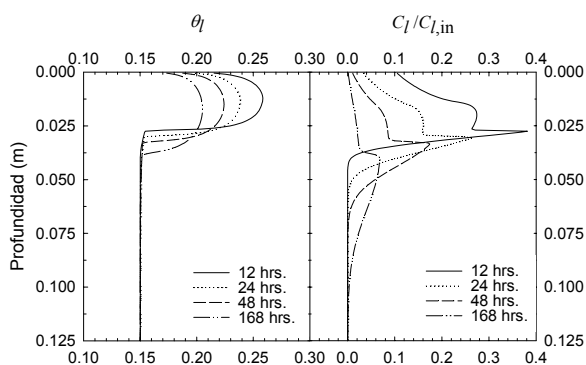


Fig. 5. Evolución en el tiempo del contenido de líquido y la concentración de metanol en fase líquida en un suelo del tipo Arcillo Limoso.

En la Figura 5 se muestra la evolución en el tiempo (1 semana) de los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol para una infiltración inicial de 5 horas a una tasa de 0.075 cm/hr y una

concentración de metanol a la entrada igual a 400 kg/m^3 sobre un suelo del tipo Arcillo Limoso (Rawls y Brakensiek, 1989) con un contenido inicial de 0.15 m^3/m^3 .

El desarrollo de presiones elevadas en suelos arcillosos como el que se considera en este ejemplo hace que la corrección del coeficiente de partición gas-líquido (ecs. (8) y (9)) adquiera mayor importancia. La formación del pico es debida a la combinación de los efectos de difusión en la fase gas y de aumento de la concentración de equilibrio en la fase líquida bajo presiones capilares elevadas. El máximo es más pronunciado a tiempos cortos y va disminuyendo con el tiempo simultáneamente a un avance progresivo de este frente de concentración. En el experimento numérico realizado, al cabo de 7 días la profundidad a la que las concentraciones en la fase líquida son significativas es del orden del doble de la situación del frente de la fase líquida.

3.3. Efectos a mediano plazo

A objeto de ilustrar los efectos potenciales de la concentración de soluto sobre la redistribución de líquido y contaminante a mediano plazo se diseñó un evento hipotético de contaminación sobre un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso (Rawls y Brakensiek, 1989). Se impuso como condición inicial una presión manométrica uniforme igual a -5000 m, la cual está asociado a un contenido de líquido de 0.091 m^3/m^3 . Se estableció como período de contaminación 24 hr a una tasa de infiltración igual a 0.3 cm/hr y diferentes concentraciones $C_{l,in}$. En la Figura 6 se muestran los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol en la fase líquida obtenidos al cabo de 100 días, en función de $C_{l,in}$. A partir de la gráfica del perfil de contenido de líquido se deduce que en el mediano plazo, las únicas diferencias apreciables son las que se originan debido a cambios en la densidad del líquido infiltrado. Además, la posición del frente muestra que hay una diferencia del 15 % entre la mezcla menos concentrada (soluto pasivo) y el caso de metanol puro. Este resultado parece no coincidir con el comportamiento mostrado por los perfiles de concentración, cuyos máximos oscilan en magnitud y posición dependiendo de $C_{l,in}$. Nuevamente se observa la aparición de un pico en la concentración que estaría directamente relacionado con la presencia de presiones capilares elevadas. La principal conclusión es que las diferencias desarrolladas durante las primeras etapas del evento, descritas en la sección 3.2, parecen disiparse con el tiempo, a pesar de que después de 100 días aún persisten diferencias no despreciables entre suponer que el metanol se comporta como un soluto pasivo o uno no pasivo.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos simulando la redistribución del soluto a corto y mediano plazo demuestran que podrían haber diferencias significativas entre las simulaciones que

consideran las dependencias de las propiedades físicas con la concentración y aquellas que las ignoran.

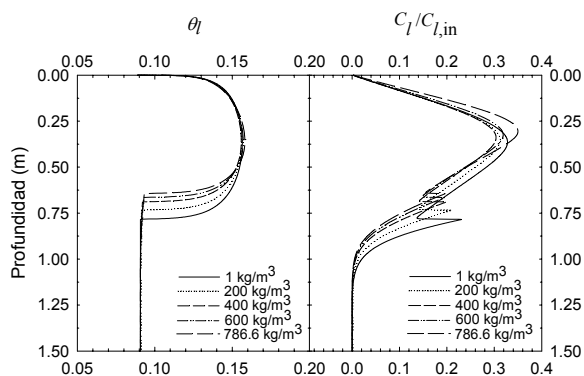


Fig. 6. Perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida al cabo de 100 días.

El modelo propuesto en este trabajo se contrastó con experimentos de infiltración en arena de mezclas butanol-agua y con los resultados obtenidos a través de un modelo anterior de flujo y transporte de solutos modificado para incluir la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración de soluto. La simulación de eventos de contaminación a corto plazo muestra que hay un efecto importante de la concentración sobre la volatilización de soluto. El modelo predice también la eventual formación de un máximo de concentración como resultado de la difusión de soluto en fase gaseosa y el aumento de la concentración de equilibrio en la fase líquida bajo presiones capilares elevadas. Este fenómeno es especialmente importante en el caso de suelos arcillosos, para los cuales las propiedades de retención de líquido favorecen el desarrollo de dichas presiones.

A pesar de que en el mediano plazo (100 días) las diferencias obtenidas en el flujo de líquido y la redistribución de soluto se ven reducidas, todavía pueden considerarse importantes y para el evento de contaminación hipotético estudiado se traducen en un 15 % cuando se comparan los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol obtenidos para el caso de soluto pasivo y metanol puro.

Agradecimientos. Los autores agradecen el financiamiento recibido de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2001-1519.

Referencias

Bear, J. y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer Acad. Dordrecht.
 Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1997. Density-dependent flow in one dimensional variably-saturated media. *J. Contam. Hydrol.* 202, pp. 280-301.
 Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1999a. A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 37, pp. 1-20.

Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1999b. Numerical modeling of water flow below dry salt lakes: effect of capillarity and viscosity. *J. Hydrol.* 221, pp. 55-74.
 Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 11(4), pp. 543-550.
 Feng, G.L., Letey, J. y Wu, L., 2002. The influence of Two Surfactants on Infiltration into a Water-Repellent Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, pp. 361-367.
 Gastó, J.M., 2002. *Modelització i Simulació Numèrica del Transport No Isotèrmic de l'Aigua i de Compostos Orgànics Volàtils en la Zona No Saturada de Sòl*, Memoria de Doctorado. Universidad Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Química, Tarragona.
 Grifoll, J. y Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *J. Contam. t Hydrol.* 23, pp. 185-211.
 Grifoll, J. y Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.* 35(8), pp. 2579-2585.
 Grifoll, J. y Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *J. Hazard. Mater.* 37, pp. 445-447.
 Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 1999. Solubility effects on surfactant-induced unsaturated flow through porous media. *J. Hydrol.* 223, pp. 164-174.
 Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 2001. Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modeling. *J. Hydrol.* 245, pp. 73-88.
 Henry, E.J. y Smith, J.E., 2002. The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects. *J. Contam. Hydrol.* 56, pp. 247-270.
 Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 2002. Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow. *Water Resour. Res.* 38(11), pp. 33-1 – 33-16.
 Jin, Y. y Jury, A., 1996. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp. 66-71.
 Karagunduz, A., Penell, K.D. y Young, M.H., 2001. Influence of a Nonionic Surfactant on the Water Retention Properties of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, pp. 1392-1399.
 Kyle, B.G., 1999. *Chemical and Process Thermodynamics*, pp. 279-281, Prentice Hall, New Jersey.
 Patankar, S.V., 1980. *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, 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 Acad.
 Rowlinson, J.S. y Widom, B., 1984. *Molecular Theory of Capillarity*, pp. 38-43, Clarendon Press, Oxford.
 Shapiro, A.A. y Stenby, E.H., 1997. Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture. *Fluid Phase Equilib.* 134, pp. 87-101.
 Simmons, C.T., Pierini, M.L. y Hutson, J.L., 2002. Laboratory Investigation of Variable-Density Flow and Solute Transport in Unsaturated-Saturated Porous Media. *Transport Porous Med.* 47, pp. 215-244.
 Smith, J.E. y Gillham R.W., 1999. Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: Laboratory sand column experiments. *Water Resour. Res.* 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 Resour. Res.* 30(2), pp. 343-354.

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 $C_i^{(k)}$ (kg m^{-3}) es la concentración del k -ésimo componente ($k = 1, \dots, N$) en la i -ésima fase ($i = l, g, s$), θ_i ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) es la fracción volumétrica de esta fase, θ_i (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 (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 (m^2), \mathbf{g} (m s^{-2}) es el vector de aceleración de gravedad, k_{ri} es la permeabilidad relativa, ρ_i (kg m^{-3}) es la densidad, μ_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 γ_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, α_L y α_T las dispersividades longitudinal y transversal, δ_{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 τ_i es la tortuosidad en esta fase. Las tortuosidades, τ_g y τ_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, Δt 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, Δt 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 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 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 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 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 m , se puede describir con un modelo 1D el comportamiento en el eje central de simetría.

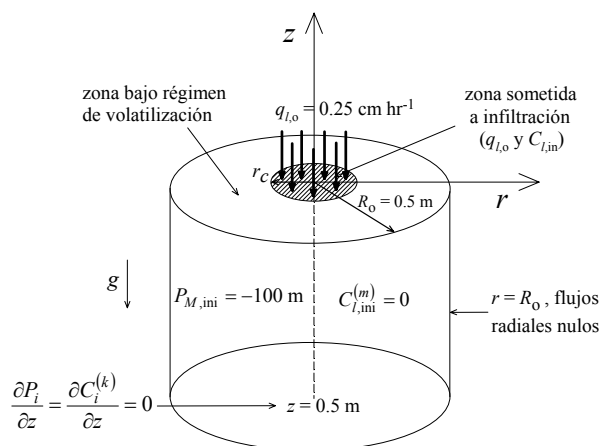


Fig. 1. Sistema de coordenadas con las condiciones iniciales y de frontera.

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 cm , en un suelo con una carga matricial inicial de -100 m , durante 15 horas a una tasa de 0.25 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.

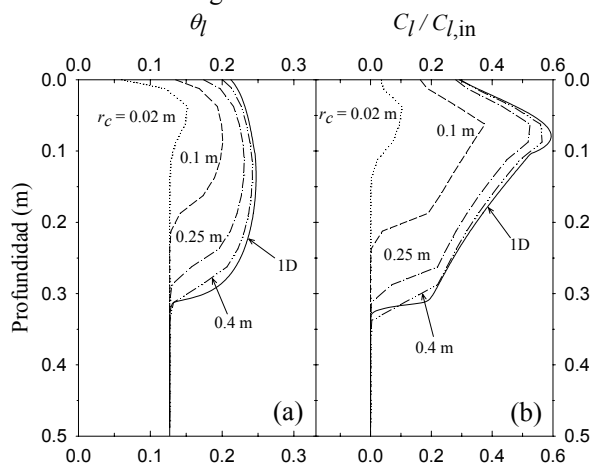


Fig. 2. Perfiles de (a) contenido de líquido y (b) concentración al cabo de 24 horas. Efecto del radio de infiltración superficial.

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.

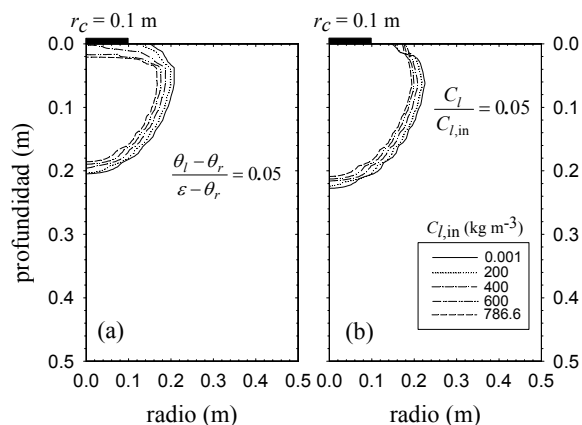


Fig. 3. Posición de los frentes de (a) contenido volumétrico de líquido y (b) concentración normalizada de metanol en función de la composición de la mezcla infiltrada en un suelo de tipo Franco Arcillo Arenoso.

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

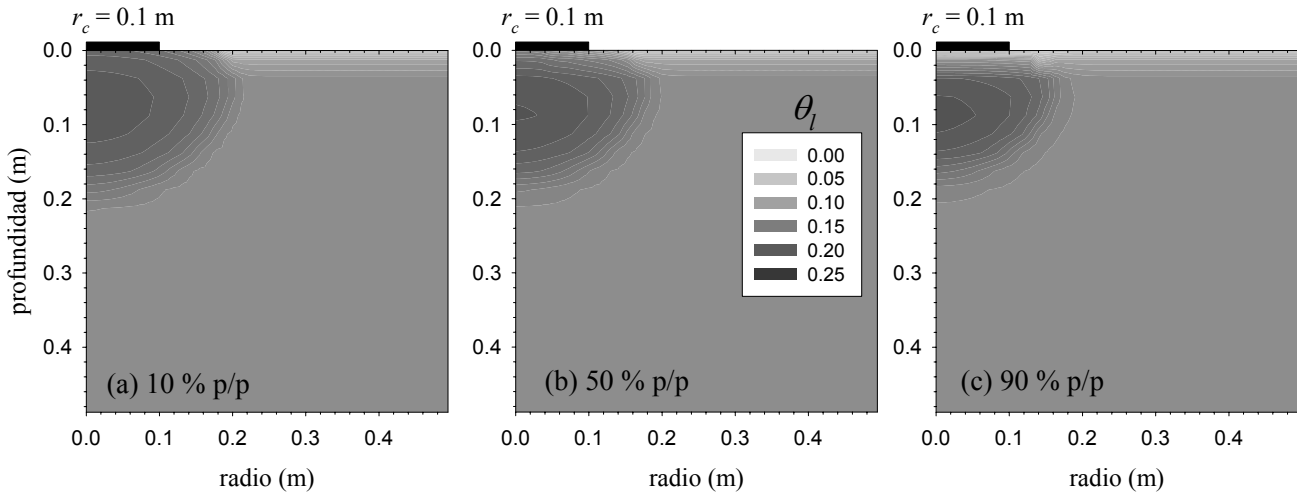


Fig. 4. Perfil de contenido de líquido obtenido al cabo de 24 horas con mezclas de composición 10, 50 y 90 % p/p.

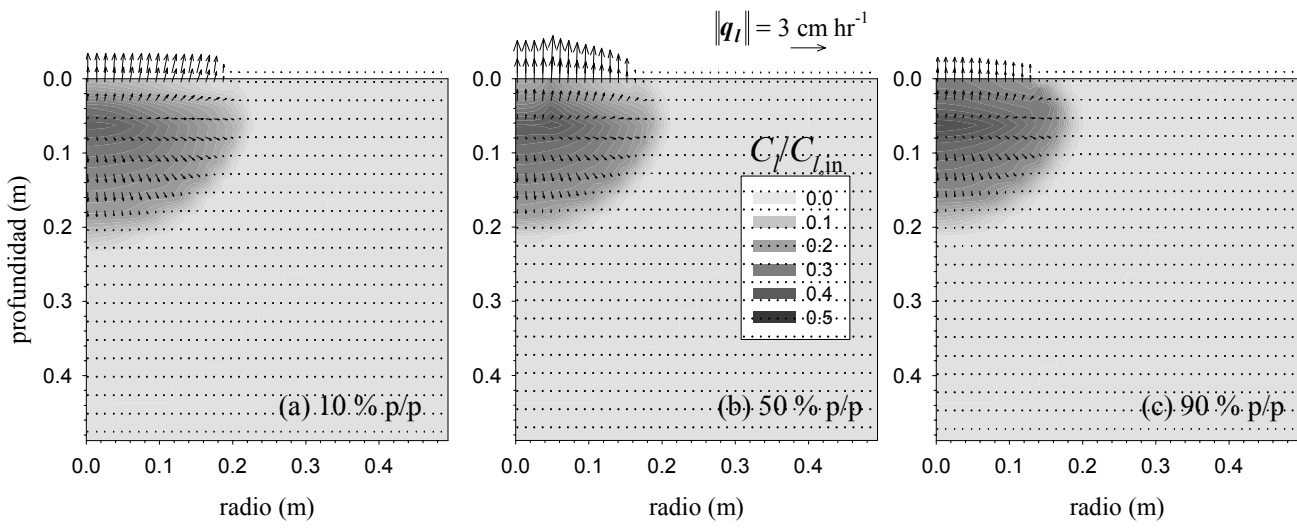


Fig. 5. Perfil de concentración normalizada de metanol y campo de descarga específica de la fase líquida al cabo de 24 horas.

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.

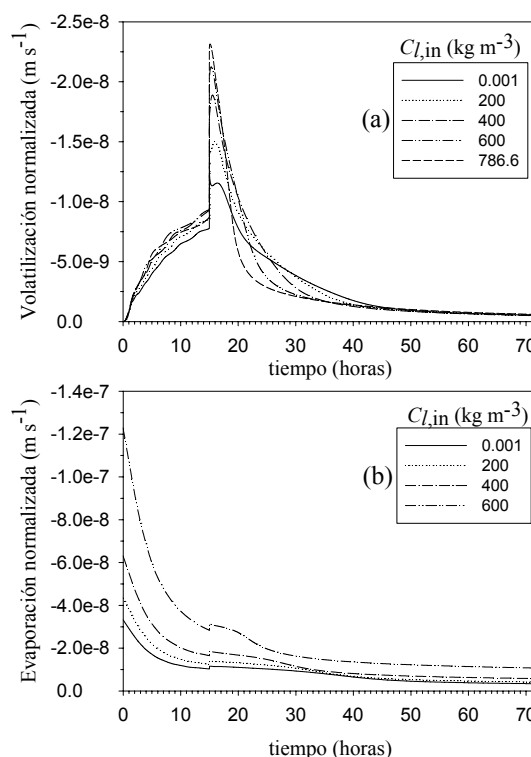


Fig. 6. Evolución de los flujos normalizados de (a) volatilización de metanol y (b) evaporación de agua. Efecto de la composición de la mezcla infiltrada.

Además, para $C_{i,in} \geq 200 \text{ kg m}^{-3}$, 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 ($C_{i,in} = 0.001 \text{ kg m}^{-3}$) 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 $C_{i,in} = 400, 600$ y 786.6 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 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 Catalunya) 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-Benedí 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.



Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone

Orlando Silva, Jordi Grifoll *

*Grup de recerca de Fenòmens de Transport, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili,
Av. dels Països Catalans 26, 43007 Tarragona, Spain*

Received 16 December 2005; received in revised form 6 June 2006; accepted 15 June 2006
Available online 17 August 2006

Abstract

A detailed model was formulated to describe the non-passive transport of water-soluble chemicals in the unsaturated zone and used to illustrate one-dimensional infiltration and redistribution of alcohol–water mixtures. The model includes the dependence of density, viscosity, surface tension, molecular diffusion coefficient in the liquid-phase, and gas–liquid partition coefficient on the aqueous mixture composition. 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. Simulation of butanol–water mixtures infiltration in sand was in agreement with the experimental data and simulations reported in the literature. Simulation of methanol infiltration and redistribution in two different soils showed that methanol concentration significantly affects volumetric liquid content and concentration profiles, as well as the normalized volatilization and evaporation fluxes. Dispersion in the liquid-phase was the predominant mechanism in the transport of methanol when dispersivity at saturation was set to 7.8 cm. Liquid flow was mainly due to capillary pressure gradients induced by changes in volumetric liquid content. However, for dispersivity at saturation set to 0.2 cm, changes in surface tension due to variation in composition induced important liquid flow and convection in the liquid-phase was the most active transport mechanism. When the Kelvin effect was ignored within the soil, the gas-phase diffusion was significantly lower, leading to lower evaporation flux of water and higher volumetric liquid contents near the soil surface.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Solute transport; VOC transport; Volatilization; Evaporation; Vadose zone

1. Introduction

Most numerical models of flow and transport through the vadose zone assume that flow is independent of solute concentration. However, the presence of some chemicals in water can affect the physical properties of the fluid phases, and the resulting transport processes are known as non-passive. Thus, modeling of infiltration, redistribution and volatilization/evaporation of these aqueous mixtures should take into account their non-passive transport behavior.

Various authors have already considered the dependence of some properties on concentration. For example, Boufadel et al. [6] developed a one-dimensional model to simulate the density-dependent flow of salt water in variably saturated media. They found that the concentration at the front and the flux front position and magnitude propagate faster in the case of density-dependent solutions than in the case of passive transport. In a later study, Boufadel et al. [7] expanded their model to take into account density-and-viscosity-dependent flow in two-dimensional variably saturated porous media and used it to investigate beach hydraulics at seawater concentration in the context of nutrient delivery for bioremediation of oil spills on beaches. Numerical simulations applied to a rectangular section of a hypothetical beach showed that buoyancy in the

* Corresponding author. Tel.: +34 977 55 96 39; fax +34 977 55 96 21.
E-mail addresses: orlando.silva@urv.cat (O. Silva), jordi.grifoll@urv.cat (J. Grifoll).

unsaturated zone is significant in anisotropic fine-textured soils with low dispersivities. In all the cases considered, the effects of concentration-dependent viscosity were negligible compared to the effects of concentration-dependent density. Ouyang and Zheng [33] used the model FEM-WATER to simulate the transport of two chemicals, one with relatively low water solubility (aldicarb) and the other with relatively high water solubility (acephate), through an unsaturated sandy soil. Comparison of simulations showed that the effects of solution density on the transport of aldicarb were negligible, whereas acephate, with density-driven transport, migrated 22% deeper into the soil in a period of 90 days than without considering density-driven transport. They also performed a numerical experiment including a viscosity–concentration relationship, but the results indicated that the effect of the viscosity was negligible compared with the effect of density for the simulation conditions used in their study. The study of Ouyang and Zheng [33] suggested that under certain circumstances, e.g., high chemical concentration, high water solubility, and high pure chemical density, exclusion of the density-induced mechanism could result in inaccurate predictions of water movement and chemical leaching through the vadose zone. These usual simplifications could also lead to inadequate interaction between the different mass transfer mechanisms when they are included in modeling of transport through reactive soils. As Zhang et al. [48] pointed out, concentrated aqueous solutions are significantly different from dilute solutions in transport and geochemical processes because of their large density, viscosity, and complicated ionic interactions.

A number of studies of the effects induced on the flow by surfactants have emphasized their non-passive transport behavior in the vadose zone. Smith and Gillham [43] developed an isothermal saturated–unsaturated flow and transport model with solute concentration-dependent surface tension. They applied the model to simulate the infiltration of aqueous solutions of butanol and methanol into two soils with different silt contents. Their numerical simulations indicated that solutes that depress surface tension cause a local increase in the hydraulic head gradients, which increases the liquid fluxes and the solute transport. Smith and Gillham [44] complemented their previous work with laboratory experiments conducted in saturated–unsaturated column sand. In this second work, they also incorporated the effect of concentration-dependent viscosity into their earlier model [43] to scale the unsaturated hydraulic conductivity. From their experimental data and numerical simulations, they distinguished two flow effects associated with concentration-dependent surface tension in the vadose zone: (i) the transient unsaturated flow caused by changes in pressure head, and (ii) a decrease in the height of the capillary fringe. Both effects were proportional to the changes in the relative surface tension with solute concentration. They also observed that higher water contents were obtained in steady state for the butanol solution than for water and attributed this difference to the rel-

atively higher viscosity of the butanol solution. Henry et al. [19] studied the effect of solute solubility on unsaturated flow and concluded that the surfactants can significantly affect the flow in unsaturated porous media. Through a series of closed, horizontal sand column experiments, they demonstrated that the surfactant-induced flow caused by a highly soluble compound such as butanol was very different from the flow caused by a relatively insoluble surfactant such as myristyl alcohol, though both induced a similar reduction in the surface tension of water. This difference was attributed to the fact that, unlike butanol, myristyl alcohol is virtually insoluble and primarily resides at the air–water interface rather than in the bulk solution. Thus, flow only occurs at surfactant concentrations that are greater than or equal to those needed to completely cover the air–water interface, which leads to an ineffective transport of myristyl alcohol to previously clean regions [23]. In another study of surfactant-induced flow phenomena, Henry et al. [20] found that hysteresis was an important factor in horizontal flow. They conducted experiments in closed, horizontal columns filled with silica sand and with butanol as the surfactant. They also modified a one-dimensional hysteretic unsaturated flow and transport numerical model to include the dependence of surface tension and viscosity on concentration. Under hysteretic conditions and at final steady state, the model predicted uniform concentration and pressure profiles, but a non-uniform liquid content profile unlike the situation expected if the system was non-hysteretic. Also, flow simulations were sensitive to dispersivity. As Henry et al. [20] noted, lower dispersivity caused sharper surfactant concentration gradients, which led to larger capillary pressure gradients and higher fluxes near the solute front. In the same context, these authors [22] modified a two-dimensional model for flow and transport in unsaturated soils to include the dependence of surface tension and viscosity on the surfactant concentration. They directly compared the simulations to the sand box infiltration experiments with butanol–water mixtures presented by Henry and Smith [21]. A longitudinal dispersivity value of 1 cm was used in the simulations and shown to cause too much dispersion relative to the experimental data at larger travel distances. In a recent review of the surfactant-induced flow phenomena in the vadose zone, Henry and Smith [23] presented experimental evidence that surfactant-induced flow effects can be significant when considered on the laboratory scale. These effects may be due to surfactant modifications of moisture retention characteristics and unsaturated hydraulic conductivity, which affect unsaturated flow and chemical transport. They also recognized that more work is needed to better understand the potential impact of surfactant-induced flow effects on field-scale transport in the vadose zone and suggest that models should include a better description of processes and phenomena such as hysteresis in the hydraulic functions, vapor-phase transport of surfactant or partitioning of surfactant to the different phases.

Despite all of these studies, the effects of several common simplifications for modeling non-passive transport of solutes have still not been evaluated. Although several numerical models can be adapted to simulate some situations of non-passive transport through the vadose zone in multiphase systems, e.g., STOMP [46,47] and VST2D [13], in most of them it is considered that several properties are independent of the mixture composition.

In this paper, we present a model for non-passive infiltration–redistribution and transport of water-soluble solutes in the vadose zone. This model incorporates the dependence of density, viscosity, surface tension, molecular diffusion coefficient in the liquid-phase, and the gas–liquid and solid–liquid partition coefficients, on the solute concentration. We also include the reduction in the gas–liquid partition coefficient due to high capillary pressures in accordance with Kelvin’s equation for multicomponent mixtures. The effects of these dependencies were illustrated using a one-dimensional numerical implementation of the transport model to simulate the infiltration, redistribution and volatilization of alcohol–water mixtures into different soils.

2. Basic equations and numerical resolution

2.1. Balance equations

The unsaturated soil system considered consists of liquid (l), gas (g) and solid (s) phases. Components that may be present within these phases are water, dry-air and $N - 2$ water-soluble organic compounds. The mass-conservation equations for component k under isothermal conditions were described by [17]

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

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

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

where C_i^k (kg/m³) is the concentration of component k ($k = 1, \dots, N$) in the phase i ($i = l, g, s$), θ_i (m³/m³) is the volumetric fraction of that phase, \mathbf{q}_i (m/s) is the i phase specific discharge, N_{ij}^k (kg/m² s) is the interface mass flux of component k from phase i to phase j , and a_{ij}^k (m²/m³) is the interfacial area between phases i and j by unit volume of porous matrix. The diffusive–dispersive mass flux vector \mathbf{J}_i^k (kg/m² s) is given by

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

where \mathbf{D}_i^k (m²/s) is the diffusion–dispersion tensor for component k [4]. Under the assumption of local phase equilibrium [17], the three component equations (1) can be combined to give

$$\frac{\partial \varphi_k C_1^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_1^k + \mathbf{J}_g^k + \beta_k C_1^k) \quad (3a)$$

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

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

Assuming that dry-air is present neither in the liquid-phase nor in the solid-phase, only the gas-phase transport (Eq. (1b)) was considered for the dry-air mass-conservation equation

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

where C_g^a is the dry-air concentration in the gas-phase.

The specific discharge of phase i , \mathbf{q}_i (m/s), is given by the generalized Darcy’s law [4]

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

In Eq. (5), \mathbf{k} is the intrinsic permeability tensor of the soil (m²), $\mathbf{g} \mathbf{z}$ (m/s²) is the gravity vector, k_{ri} is the relative permeability (dimensionless), ρ_i (kg/m³) is the density, μ_i (kg/m s) is the dynamic viscosity, and P_i (Pa) is the pressure of phase i .

The diffusive–dispersive mass flux vector of air \mathbf{J}_g^a (kg/m² s) was calculated from the condition

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

The partition coefficient, H_{ij}^k , between phases i and j is defined by

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

Use of constant partition coefficients is a common assumption when modeling solute transport in variably saturated soils. However, in this work the gas–liquid partition coefficient, H_{gl}^k , was assumed to be dependent on solute concentration and soil–liquid content [10–12] as given by

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

where the exponential term accounts for the Kelvin’s effect in multicomponent liquid mixtures [39,42]. In (8), \widehat{V}_k (m³/mol) is the partial molar volume of component k in the liquid-phase, R (Pa m³/K mol) is the universal gas constant, $P_M = P_l - P_g$ (Pa), is the matric pressure of the liquid and T (K) is the temperature. The gas–liquid partition coefficient for plane interfacial surfaces corresponds to the dimensionless Henry’s law constant, H_{gl}^{*k} , and its dependence on component concentration was calculated from the liquid–vapor equilibrium condition [45]

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

in which p_{vap}^k (Pa) is the vapor pressure of component k , \widehat{V}_m (m^3/mol) is the partial molar volume of the liquid mixture, and γ_k (dimensionless) is the activity coefficient of component k . In very dry soil conditions, the small quantity of liquid in the medium is no longer under the influence of capillary forces so, strictly speaking, the original matric pressure definition is not applicable. Nevertheless, as Baggio et al. [3] suggested, the matric pressure definition can be expanded as

$$P_M = -\frac{\Delta h}{\widehat{V}_m} \quad (10)$$

where Δh (J/mol) refers to the enthalpy difference between the vapor in the gas-phase and the condensed and/or adsorbed liquid-phase, excluding the latent enthalpy of vaporization. Taking this definition, matric pressure and Kelvin's equation can be applied throughout all the range from wet to dry conditions [15,41].

2.2. Boundary conditions, dispersivities and numerical procedure

In this work, the one-dimensional version of the non-passive transport model described previously was implemented to simulate the infiltration, redistribution and volatilization/evaporation of alcohol–water mixtures in soils. A dynamic boundary condition at the surface was set to accommodate either a given infiltration or an evaporation/volatilization flux. In case of infiltration, the top boundary condition for the transport of each component (Eq. (3)) was the component mass flux at the surface, N_0^k ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), calculated as

$$N_0^k = q_{10} C_{1,\text{in}}^k \quad (11)$$

where q_{10} (m/s) is the given infiltration liquid specific discharge and $C_{1,\text{in}}^k$ (kg/m^3) is the concentration of component k in the infiltrating liquid. In the absence of infiltration, the evaporation/volatilization mass flux for component k at the surface was calculated by considering a mass transfer limitation from the soil surface to the bulk atmosphere

$$N_0^k = k_0^k (C_{\text{bk}}^k - C_{\text{g0}}^k) \quad (12)$$

In Eq. (12), k_0^k (m/s) is the atmosphere-side mass transfer coefficient for component k , C_{bk}^k (kg/m^3) is the background concentration of component k in the atmosphere, and C_{g0}^k (kg/m^3) is the concentration of component k in the gas-phase at the soil surface. For given values of wind velocity, soil roughness and Schmidt number of the volatilized chemical, the mass transfer coefficients, k_0^k , were estimated with the semi-empirical correlation proposed by Brutsaert [8]. This correlation is only applicable under neutral atmospheric conditions and was developed from available experimental data. In case of non-neutral conditions a different approach using the Obukhov length should be used as suggested by Brutsaert [8]. In all cases, the boundary condition at the bottom was set as zero diffusive and dis-

persive fluxes and zero matric pressure gradient. The lower gas-phase boundary condition was set as a no-flow boundary, while the upper gas-phase boundary condition was a constant atmospheric pressure.

The longitudinal diffusion–dispersion coefficient for component k , D_i^k (m^2/s), was calculated as

$$D_i^k = \frac{D_{0i}^k}{\tau_i} + D_{Li} \quad (13)$$

where the molecular diffusion and the longitudinal dispersion coefficients in phase i are denoted by D_{0i}^k (m^2/s) and D_{Li} (m^2/s), and τ_i (dimensionless) is the tortuosity of phase i . Tortuosities, τ_g and τ_l , were evaluated according to the first model of Millington and Quirk as suggested by Jin and Jury [25], i.e. $\tau_i = \varepsilon^{2/3}/\theta_i$, where ε is porosity. Longitudinal dispersion coefficients for each phase were calculated as $D_{Li} = \alpha_{Li} q_i / \theta_i$, where α_{Li} (m) is the longitudinal dispersivity for phase i given as a function of the volumetric phase content, in accordance with the correlation proposed by Grifoll et al. [18]

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}^0 (13.6 - 16S_i + 3.4S_i^5) \quad (14)$$

in which $S_i = \theta_i/\varepsilon$ is the actual saturation of phase i and α_{Li}^0 is the dispersivity at saturation. Grifoll and Cohen [17] used a similar approach to Eq. (14). As they pointed out, the adoption of an empirical longitudinal dispersivity model, like described by Eq. (14), is not meant to suggest its general applicability, but can be used to illustrate a general trend in dispersivity behavior.

The governing partial differential equations, Eqs. (3) and (4), were discretized spatially and temporally in algebraic form using the finite volumes method [34] with a fully implicit scheme (backward Euler) for time integration. The non-linear discretized governing equations were solved using the multivariable Newton–Raphson iteration technique [26]. Volumetric liquid content, dry-air concentration in the gas-phase and alcohol concentration in the liquid-phase were selected as primary variables. The Jacobian coefficient matrix was calculated using a finite difference approximation [26]. The linear system of equations formulated in the Newton–Raphson method was solved for the correction to the primary variables by the iterative Preconditioned Biconjugate Gradient Method [26,35]. The preconditioner matrix was the diagonal part of the Jacobian coefficient matrix [35]. Values for the convergence limit and maximum number of Newton–Raphson iterations have been defined conveniently as input parameters. Convergence limits were defined with respect to the maximum residual of each mass balance equation, normalized by the sum of the mass fluxes absolute values. The tolerance employed in all simulations was 10^{-7} while the maximum number of Newton–Raphson iterations was set to 10. If the convergence limit was not satisfied after 10 iterations, the time step was reduced to 50% and the calculation was restarted from the end of the previous time step. Otherwise, if the convergence was attained within the maximum number of iterations, the time step was doubled without

exceeding a maximum $\Delta t_{\max} = 60$ s, and a new time step was initiated.

The one-dimensional grid was generated by distinguishing two regions. First, from the surface to a depth of $z = 0.135$ m and starting with $\Delta z_1 = 0.2$ mm, the grid spacing increases with a progression factor of 1.008. Second, from $z = 0.135$ m to the bottom of the system ($z = 0.5$ m) the grid was set uniform with a grid spacing of $\Delta z = 1.33$ mm.

The sensitivity of the numerical solution to grid spacing and time step was analyzed for Test Case I as it is described in Section 3.2.1 below. For the standard grid and maximum time step given above, maximum discrepancies between the numerical results and the exact values are expected to be less than 1%.

To check the numerical algorithm, we compared the solution of the passive transport of water–methanol mixtures into a loam-type soil with the solution reported by Grifoll and Cohen [17]. The maximum discrepancy between these two solutions was also less than 1%.

3. Results and discussion

The present numerical model has been used to simulate several test cases in order to investigate the non-passive transport behavior of volatile organic compounds. The first test presented is the infiltration of water–butanol mixtures into sand as reported by Smith and Gillham [44]. Their experimental and simulation results were compared to the present numerical results in order to check our model, the numerical algorithm and the computational code. The next two test cases were for the infiltration of methanol–water mixtures into a sandy clay loam and silty clay soils. These test cases illustrated how the dependency of physical properties on concentration affects a system in which the solute is soluble in water at any proportion. Initial test simulations showed that the convective gas-phase component did not contribute effectively to the transport of methanol and water. In the present test cases of soils with relatively low permeabilities, the inclusion of gas-phase convection did not change the evolution of the volumetric liquid content and methanol concentration profiles by more than 0.5% and very high CPU times were required. Note that the differences in gas-phase densities due to the saturation or absence of methanol were not high enough to induce density-dependent advection [28]. In addition, as stated by Lenhard et al. [28], effects of density-driven vapor flow are more evident in porous media with permeabilities greater than 10^{-11} m². On the contrary, the permeabilities of the soils studied in this work are less than 4×10^{-13} m². Most of the results presented in the next sections were therefore obtained by neglecting gas-phase convection when solving the numerical model.

3.1. Dissolved butanol infiltration

Smith and Gillham [44] studied the infiltration of a butanol–water mixture into a 2 m column sand. Their experi-

mental procedure consisted of infiltrating distilled water until the steady state was reached and then changing the infiltration liquid to an aqueous solution of butanol with 7% w/w at the same infiltration rate. Their experimental results were compared with their earlier numerical transport model [43], which was modified to include the dependencies of surface tension and viscosity on butanol concentration. Fig. 1 shows the evolution of the pressure head and liquid content measured at a depth of 38 cm in the column, the simulation results of Smith and Gillham [44], and the present numerical calculations. For the present simulation, the dependency of surface tension and viscosity on solute concentration, as well as the soil water retention curve, were taken from Smith and Gillham [44]. A measured constant dispersivity $\alpha_{Li} = 0.00177$ m [44] was also used in this case.

Deviations from steady state in pressure head and liquid content after the application of butanol solution were observed. These variations were due to the dependency of surface tension and viscosity on butanol concentration.

As the solute front passed, the water content significantly decreased to a minimum before increasing to a slightly higher value than that of the previous steady state. The highly localized drainage and rewetting were caused by hydraulic gradients induced by the surface tension variations associated with the solute front.

Both the model of Smith and Gillham [44] and the present model describe the main characteristics of the experiment. It should be noted that the model parameters used by Smith and Gillham [44] were estimated independently of the experimental results that appear in Fig. 1. They suggested that some experimental uncertainty could be introduced in the measurement of dispersivity because it was determined using a concentrated solution of NaCl that could be subject to density effects. Moreover, the differences in the pressure head and volumetric liquid content between the two simulation results were less than 4.8%,

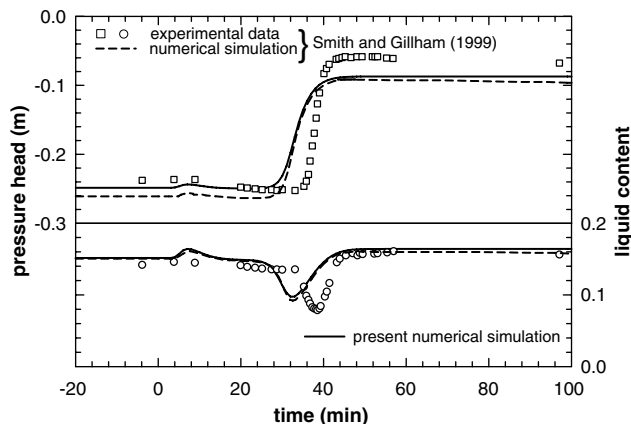


Fig. 1. Evolution in time of pressure head and liquid content at 38 cm depth for the infiltration in sand of a water–butanol solution at 7% w/w. Comparison of experimental and numerical simulation data of Smith and Gillham [44] with present numerical simulation.

which gives an indication of the ability of the present model to simulate non-passive transport of solutes.

3.2. Methanol infiltration

The impact of the non-passive behavior on the infiltration and redistribution of methanol–water mixtures is illustrated in two cases in which different soils were used. In both of these test cases we simulated a hypothetical scenario composed by an initial period of infiltration followed by a period of volatilization/evaporation. Therefore, at least close to the soil surface where volatilization and evaporation occur, the soil was expected to reach conditions of very low liquid content ($\theta_l < 0.10$). To simulate these situations realistically, we used an extended version of the Brooks–Corey soil–water retention curve proposed by Rossi and Nimmo [38], which is given as

$$P_{M,w}(S) = \begin{cases} P_d e^{-S/\alpha_{RN}} & 0 \leq S < S_j \\ P_b S_e^{-1/\lambda} & S_j \leq S \leq 1 \end{cases} \quad (15)$$

In Eq. (15) $S = \theta_l/\epsilon$ and $S_e = (S - S_r)/(1 - S_r)$ are the actual and effective liquid saturation, respectively, $P_{M,w}$ (Pa) is the matric water pressure, while P_b (Pa) (bubble pressure or air entry pressure), λ (pore size distribution index), and θ_r (residual volumetric water content) are the classical Brooks–Corey parameters. The oven dry matric water pressure, P_d , was taken as 980 MPa, as suggested by Rossi and Nimmo [38]. The parameters α_{RN} and θ_j ($S_j = \theta_j/\epsilon$), introduced by these authors, were calculated as functions of the classical Brooks–Corey parameters, as suggested by Morel-Seytoux and Nimmo [31]. Liquid-phase relative permeability was computed as a function of liquid saturation from the soil-moisture retention function according to the model of Burdine [9]

$$k_{rl} = S^2 \frac{I(S)}{I(1)} \quad (16)$$

where

$$I(S) = \begin{cases} \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S/\alpha_{RN}} - 1) & 0 \leq S < S_j \\ \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S_j/\alpha_{RN}} - 1) + \frac{\lambda}{\lambda+2} \frac{(1-S_r)}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{e_j}^{1+2/\lambda}) & S_j \leq S \leq 1 \end{cases} \quad (17)$$

Given a volumetric liquid content, the matric pressure for pure water as given by Eq. (15) has been scaled for mixtures with the methanol concentration C_1 as [29]

$$P_M = \frac{\sigma(C_1)}{\sigma_w} P_{M,w} \quad (18)$$

where σ_w is the surface tension of water and $\sigma(C_1)$ (N/m) is the surface tension of the liquid mixture.

The physical properties of methanol–water mixtures depend on methanol concentration. In this work, each of these dependencies has been described by a polynomial function, as

$$p(C_1) = \sum_j a_j (C_1)^j \quad (19)$$

where p stands for any of the properties allowed to vary with methanol concentration (surface tension, density, viscosity and diffusion coefficient of methanol in the liquid-phase) and C_1 is the methanol concentration in the liquid-phase. The polynomial coefficients a_j , obtained by fitting Eq. (19) to available experimental data [14], are given in Table 1. Diffusion coefficients of methanol and water in the gas-phase were taken as constants, with values $D_{0g}^m = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [17] and $D_{0g}^w = 2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [37], respectively.

To calculate the gas–liquid partition coefficients for methanol and water, the partial molar volumes and the activity coefficients according to Eqs. (8) and (9) are required. Activity coefficients for water and methanol were calculated using Wilson’s equation [27] with the parameters fitted by Gmehling et al. [16] to available experimental data. Molar volumes were calculated following the procedure described by Lide and Kihiaian [30], who suggested the Redlich–Kister equation to calculate molar excess volumes. The gas–liquid partition coefficients H_{gl}^* for water and methanol calculated by this procedure are shown in Fig. 2. For water, this partition coefficient increases monotonically from 1.73×10^{-5} , in absence of methanol, to the limiting value 6.14×10^{-5} as the pure methanol condition is approached. The partition coefficient for methanol reaches a minimum value of 1.61×10^{-4} when $C_1 = 405 \text{ kg/m}^3$ and then increases progressively to 2.17×10^{-4} , which is the value for pure methanol. Sorption of methanol onto the soil solid was assumed to be described by a constant partition coefficient $H_{sl}^m = 3.7 \times 10^{-3}$, estimated for a soil with 2% of organic matter [17]. In their experimental work, Smith and Gillham [44] used homogeneous sand and therefore found low values of dispersivity. In heterogeneous natural soils higher dispersivities are expected. Jaynes [24], for instance, obtained values of dispersivity between 0.0453 and 0.25 m for a depth of 0.3 m. Also,

Table 1
 Polynomial coefficients obtained by fit of experimental data^a at 20 °C to Eq. (19)

Property	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	R^2
σ_1 (N m ⁻¹)	7.275×10^{-2}	-2.134×10^{-4}	5.352×10^{-7}	-6.831×10^{-10}	3.105×10^{-13}	0.996
ρ_1 (kg m ⁻³)	9.9701×10^2	-1.917×10^{-1}	1.665×10^{-4}	-3.340×10^{-7}	–	0.99994
μ_1 (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	1.003×10^{-3}	3.134×10^{-6}	3.710×10^{-9}	-2.082×10^{-11}	1.298×10^{-14}	0.998
D_{0l}^m (m ² s ⁻¹)	1.350×10^{-9}	-7.419×10^{-13}	-4.789×10^{-15}	8.486×10^{-18}	–	0.983

^a Experimental data extracted from Gammon et al. [14].

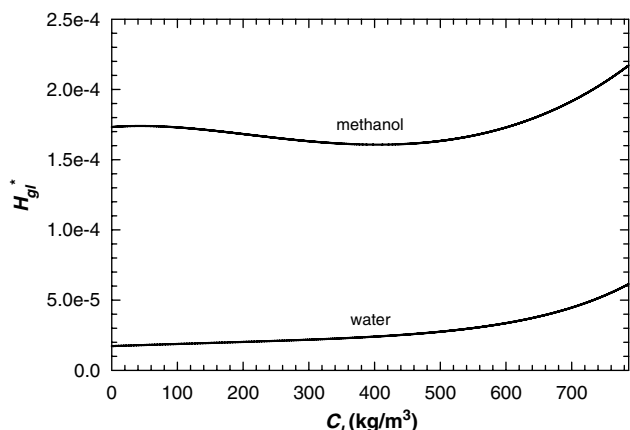


Fig. 2. Gas-liquid partition coefficients for methanol-water system.

Abbasi et al. [1] estimated soil hydraulic and solute transport parameters from several two-dimensional furrow irrigation experiments and obtained values of longitudinal dispersivity between 0.026 and 0.328 m for a depth of 1 m. In this paper, dispersivity at saturation for both the liquid and the gas phases was set to $\alpha_{Li}^0 = 0.078$ m, the value suggested by Biggar and Nielsen [5] for saturated soil conditions in an agricultural field [32]. In their work, Biggar and Nielsen measured dispersivities in ponded soils (of a broad textural class: loam, clay loam, silty clay, silty clay loam) under steady state infiltration conditions at depths between 30.5 and 182.9 cm, infiltration pore velocities between 1.3 and 105.4 cm/day, while hydraulic conductivities at saturation ranged from 0.3 to 70 cm/day. In the test cases of the present work, the selected soils and process conditions were, most of the time, within the range of values above described.

3.2.1. Test case I

The first case study involved five simulations of the infiltration of methanol-water mixtures into a homogeneous sandy clay loam soil, each with different methanol concentration of the infiltrating liquid, $C_{1,in}$. These concentrations ranged from $C_{1,in} = 0.001$ kg/m³, in which the methanol behaves as a passive scalar, to $C_{1,in} = 786.6$ kg/m³, which corresponds to pure methanol. The upper boundary condition was set at an infiltration rate of 0.25 cm/h for 15 h, followed by 57 h in which the methanol and water were allowed to volatilize at the surface according to Eq. (12). The background concentration of methanol in the atmosphere was assumed to be zero, while the background concentration of water in the atmosphere was calculated assuming a relative humidity of 40%. The initial condition was a uniform volumetric water content of 0.128 m³/m³, which corresponds to a matric potential of -100 m. The hydraulic parameters of Eqs. (15)–(17), taken from Rawls and Brakensiek [36] as typical values for a sandy clay loam soil, are given in Table 2.

When comparing the results of the simulations for different grid spacing and time steps, it is observed that metha-

Table 2
 Simulation conditions and hydraulic soil properties

	Test case I	Test case II
<i>Simulation conditions</i>		
Soil type	Sandy clay loam	Silty clay
Soil depth (m)	0.5	0.5
Initial pressure head (m), P_{mi}	-100	-500
Infiltration rate (cm/h), q_{10}	0.25	0.075
Total time of simulation (h)	72	168
Initial period of infiltration (h)	15	20
Dispersivity at saturation (cm), α_{Li}^0	0.2; 7.8	7.8
Atmosphere-side mass transfer coefficient for methanol ^a (kg/m ² s), k_0^m	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}
Atmosphere-side mass transfer coefficient for water ^a (kg/m ² s), k_0^w	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
<i>Hydraulic soil properties</i>		
Soil porosity, ^b ϵ	0.33	0.423
Residual water content, ^b θ_r	0.068	0.056
Brooks-Corey parameter, ^b λ	0.25	0.127
Bubble pressure, ^b P_{bw} (Pa)	2754	3352
Hydraulic saturated conductivity, ^b K_s (cm/h)	0.43	0.09
Volumetric liquid content at junction, ^c θ_j	0.1415	0.3079
Rossi-Nimmo parameter, ^c α_{RN}	0.0557	0.0756

^a Calculated according to Brutsaert [8] assuming a wind velocity of 2 m/s and a surface roughness length of 1 cm.

^b From Rawls and Brakensiek [36].

^c Calculated according to Morel-Seytoux and Nimmo [31].

anol concentration and volumetric liquid content values at the surface are the most sensitive to these variations. Five simulations with different grid spacing were run for a maximum time step of $\Delta t_{max} = 60$ s and $C_{1,in} = 400$ kg/m³. A coarse grid with $N = 125$ control volumes was used in the first simulation. In the following ones, the number of control volumes N was successively doubled by halving the grid spacing. The methanol concentration and the volumetric liquid content at the surface at the end of the simulations were extrapolated to an infinite number of volumes, C_{10}^∞ and θ_{10}^∞ . Fig. 3(a) shows the ratio of C_{10} and θ_{10} to their extrapolated value C_{10}^∞ and θ_{10}^∞ as a function of the inverse of the number of control volumes. Deviations from the extrapolated value were higher in the case of methanol concentration. However, for both concentration and volumetric liquid content, and for all grids tested, the relative deviations were less than 0.6%. The sensitivity of simulations to time step was tested using the grid described at the end of Section 2.2 (500 volumes) and $C_{1,in} = 400$ kg/m³. Five simulations were run with $\Delta t_{max} = 240, 120, 60, 30$ and 15 s and the values at the surface extrapolated to zero time step. Fig. 3(b) shows that methanol concentration at the surface was sensitive to time step, although for $\Delta t_{max} < 240$ s, the concentration differences respect the extrapolated value were less than 5%. For the standard simulation conditions ($N = 500, \Delta t_{max} = 60$ s), the maximum deviations expected are less than 1%.

Fig. 4 shows the volumetric liquid content and normalized concentration profiles 48 h after the beginning of the experiment for five methanol concentrations in the

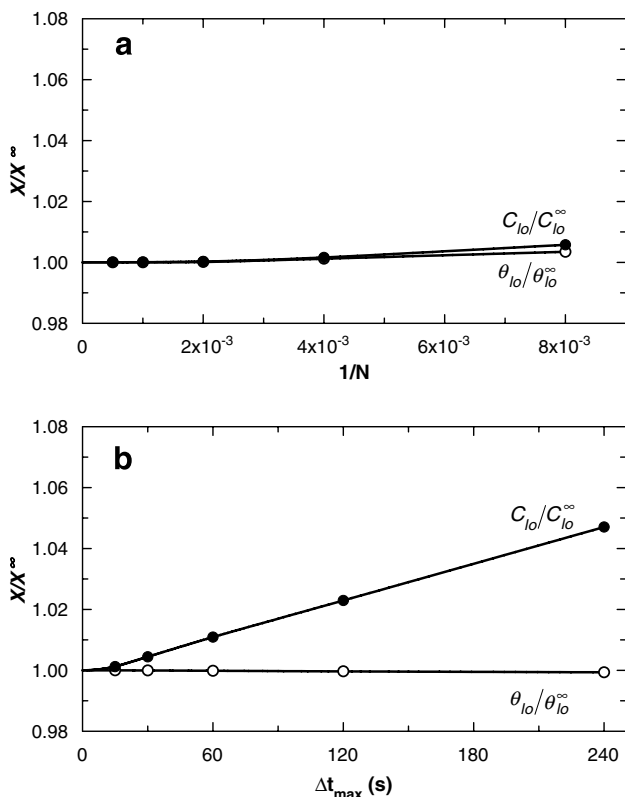


Fig. 3. Dependency of the concentration and liquid content at surface on (a) the grid spacing and (b) the maximum time step.

infiltrating liquid. Normalization has been carried out with respect $C_{1,\text{in}}$ in order to emphasize the non-passive behavior because, in the case of passive transport, the normalized concentration profiles in Fig. 4 should be independent of concentration since the solute transport equation (3) is linear when the coefficients do not depend on the solute concentration.

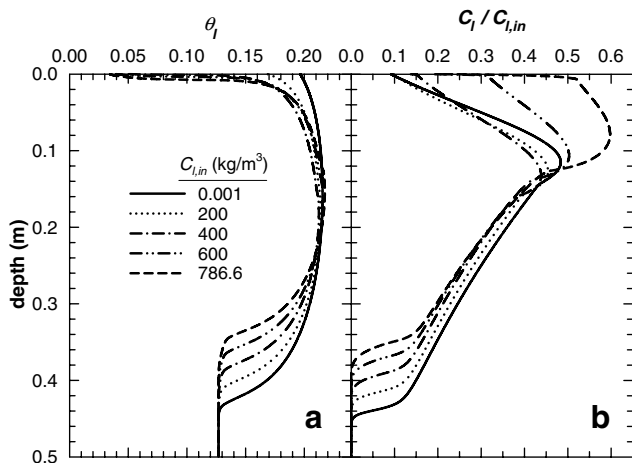


Fig. 4. Infiltration and redistribution of methanol–water mixtures of different compositions into a sandy clay loam soil. Simulation results after 48 h and a dispersivity of 7.8 cm. (a) Volumetric liquid content, (b) methanol concentration in the liquid-phase.

The differences in volumetric liquid content profiles for different $C_{1,\text{in}}$, shown in Fig. 4(a), are due to three factors: (i) the dilution effect on the incoming mixture caused by the initial pure water in the soil, (ii) differences in the liquid-phase flow caused by changes in viscosity, density and surface tension, and (iii) the volatilization of the mixture. Note that the relative densities of the mixture change from 1 for pure water to 0.786 for pure methanol. Then, when methanol dilutes in water, the volume of the mixture should shrink due to the non-ideal mixing effects as described by the dependence of density on concentrations (Eq. (19) and Table 1). This effect is more pronounced when the infiltrating mixture is more concentrated in methanol. During infiltration the causes of the differences in volumetric liquid content are this non-ideal mixing effect and the changes in liquid flow caused by variations in viscosity and surface tension. In the case of pure methanol and after 48 h of simulation (i.e. 33 h of volatilization), by balancing the volumes of initial water, infiltrated liquid, final liquid in the soil and volatilized liquid, it was calculated that the non-ideal mixing effect is about 3.6% of the initial water plus infiltrated liquid volume, whereas the percentage of volatilized liquid is about 9.6%. The relative influence of changes in liquid flow due to variations in viscosity and surface tension cannot be deduced from this balance, but the percentage of volatilized liquid increases from 5% of the initial plus infiltrated volume for pure water, to a maximum of 10% at a concentration of $C_{1,\text{in}} = 400 \text{ kg/m}^3$, and then decreases to 9.6% for pure methanol. Note that the viscosity of the liquid is a concave function of the methanol concentration, reaching a maximum at about 392 kg/m^3 . This shows that more viscous infiltrating mixtures move more slowly and consequently, by remaining close to the surface for a longer period, undergo a higher volatilization. Because of the combined effect of volatilization, viscosity and surface tension dependent flow, and non-ideal mixing, the front position for passive transport ($C_{1,\text{in}} = 0.001 \text{ kg/m}^3$) is 29.4% deeper than for pure methanol ($z = 0.34 \text{ m}$). Moreover, the liquid content near the surface also depends on $C_{1,\text{in}}$ because, as is explained below, the volatilization rate at the surface is low for low concentrations of methanol.

The gas–liquid partition coefficient for methanol is between 6 and 10 times higher than for water (see Fig. 2). Higher overall volatilization rates are therefore observed for more concentrated mixtures. The differences in the normalized methanol concentration profiles developed at the soil top (Fig. 4(b)) are largely due to methanol transfer limitations from inside the soil to the surface, which are higher for more dilute mixtures. This is shown in Fig. 4(b), where we find progressively larger differences between the concentration profiles established in the first 10 cm adjacent to the soil surface, especially for $C_{1,\text{in}} > 400 \text{ kg/m}^3$.

The volatilization flux of methanol N_0^m , normalized by the corresponding flux at the beginning of volatilization $N_{0,\text{ini}}^m$, is shown in Fig. 5(a) for the five numerical experiments. Volatilization decreases as the methanol concentration and liquid content at surface decrease. These

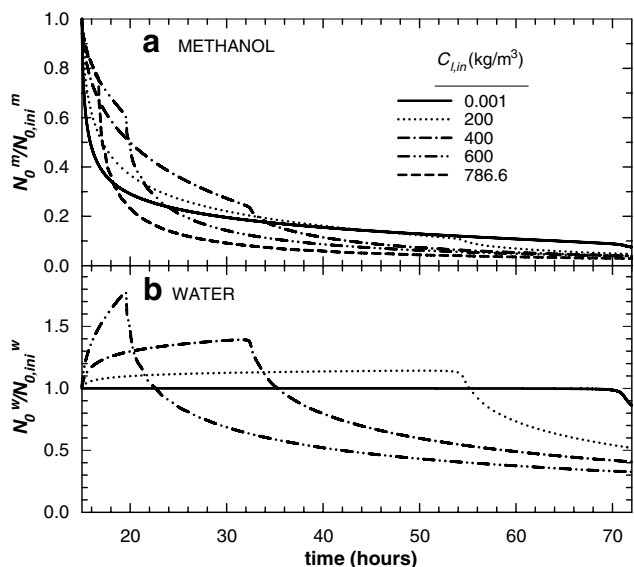


Fig. 5. Evolution of normalized methanol volatilization and water evaporation fluxes for several infiltration methanol concentrations. (a) Volatilization of methanol, (b) evaporation of water.

volatilization fluxes suffer a sudden decrease due to the development of high capillary pressures near the surface, which reduce the gas–liquid partition coefficient according to the exponential term in Eq. (8) (Kelvin effect). This behavior is similar to the decrease in soil water evaporation rates from stage-one to stage-two evaporation [40]. At high infiltration methanol concentrations, volatilization rates are higher. This leads sooner to these high capillary pressures and, therefore, to the observed decrease in the volatilization flux.

The evaporation flux of water N_0^w undergoes a similar sudden regime change. However, as shown in Fig. 5(b), after the infiltration has ceased the water evaporation rate increases due to the loss of methanol to the atmosphere, which increases the concentration of water at the soil surface. This initial period of increasing evaporation lasts until Kelvin’s effect begins to be noticeable. During this first stage, normalized evaporation is higher at higher infiltrating methanol concentrations. Similar behavior in the time variation of the evaporation flux of water was experimentally and numerically observed by Chen et al. [11]. It is worth noting that when the Kelvin equation and the water vapor diffusion were not included in their water transport model, the simulation results deviated from the experimental measurements.

The role of the various contributions to total liquid movement can be illustrated by inspecting the individual partial fluxes due to capillary component and gravitational component. The partial fluxes can be defined, according to Eq. (5), as given below

$$q_{l,cap} = -\frac{kk_{rl}}{\mu_1} \frac{\partial P_1}{\partial z} \quad (20a)$$

$$q_{l,grav} = \frac{kk_{rl}}{\mu_1} \rho_l g \quad (20b)$$

where $q_{l,cap}$ and $q_{l,grav}$ are the capillary and gravitational components of the flux, respectively.

The contribution made by each of these components to the specific discharge after 48 h of simulation and for each infiltration concentration is shown in Fig. 6. For all cases, the contribution from the gravity flux was negligible and the main contribution was from capillary flux. There were significant differences in the capillary liquid flux due to the relative differences in dryness at the surface and the different viscosity profiles from different compositions of the infiltrating methanol–water mixture. Note that, for $C_{1,in} \geq 400$ kg/m³ and close to the surface, the liquid flux drops to almost zero because of the low liquid content in this zone (see Fig. 4(a)), which makes the relative permeability negligible. On the other hand, the matric pressure depends on both the liquid content and the solute concentration. We can therefore divide the capillary flux into two components—one that is due to changes in volumetric liquid content and one to changes in the composition of the liquid mixture. These components are defined as

$$q_{l,cap}^C = -\frac{kk_{rl}}{\mu_1} \frac{\partial P_1}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (21a)$$

$$q_{l,cap}^\theta = -\frac{kk_{rl}}{\mu_1} \frac{\partial P_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial z} \quad (21b)$$

where $q_{l,cap}^C$ is the capillary liquid flux due to changes in methanol concentration and $q_{l,cap}^\theta$ is the corresponding flux due to variations in the liquid content. Fig. 7 shows the contributions of these components for $C_{1,in} = 400$ kg/m³ after 48 h of simulation. We can see that $q_{l,cap}^\theta$ is the main component of the capillary flux and that there is a small contribution of $q_{l,cap}^C$ from $z = 0.15$ m to the front position. Similar contribution profiles were obtained for the other $C_{1,in}$ cases, which indicates that, in the cases we studied, the main flow mechanism for the infiltration of methanol was the capillary component due to variations in liquid content.

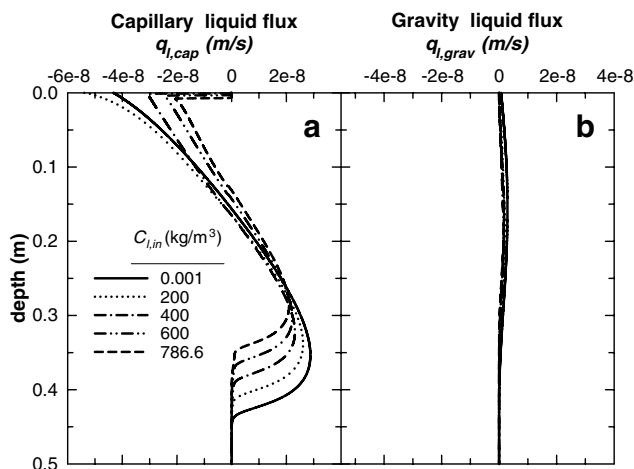


Fig. 6. Liquid flux as function of methanol concentration decomposed into capillary and gravity components, after 48 h of simulation. (a) Capillary liquid flux component, (b) gravity liquid flux component.

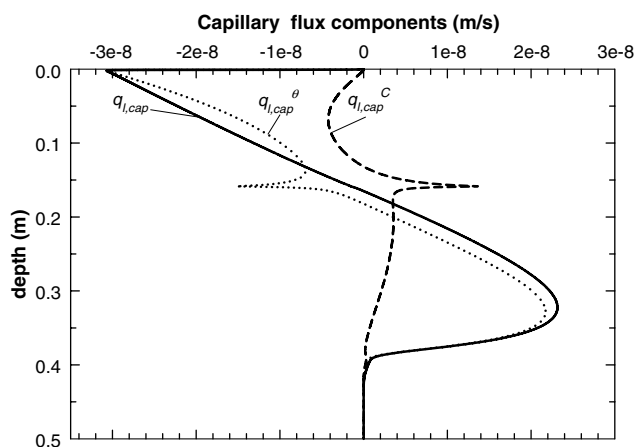


Fig. 7. Capillary liquid flux and its components after 48 h of simulation, $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ and a dispersivity of 7.8 cm.

The relative magnitude of the various mechanisms involved in the component transport through the soil can be illustrated by inspecting the individual partial fluxes due to diffusion, dispersion and convection. These partial fluxes are defined for each phase $i = l, g$ and each component k as

$$J_{dif,i}^k = -\theta_i \frac{D_{0i}^k}{\tau_i} \frac{\partial C_i^k}{\partial z} \quad (22a)$$

$$J_{disp,i}^k = -\theta_i D_{Li} \frac{\partial C_i^k}{\partial z} \quad (22b)$$

$$J_{conv,i}^k = q_i C_i^k \quad (22c)$$

Methanol and water transport by diffusion in the liquid-phase was negligible in all cases. Fig. 8 shows the partial fluxes profiles for methanol and all the relevant mechanisms after 48 h of simulation since the start of the numerical experiment. These mechanisms are diffusion in the

gas-phase, $J_{dif,g}^m$, and dispersion, $J_{disp,l}^m$, and convection, $J_{conv,l}^m$, in the liquid-phase. All the fluxes were normalized with respect to the volatilization flux at that time, N_0^m . Diffusion in the gas-phase is not an active mechanism for methanol transport, as we can see in Fig. 8(a), except very close to the surface and when $C_{l,in} \geq 400 \text{ kg/m}^3$. In these circumstances the soil close to the surface is very dry (see Fig. 4(a)) and in this region no mechanism in the liquid-phase is able to transport the methanol. Diffusion in the gas-phase is therefore the only active mechanism in this thin region. The methanol concentration gradient that drives the gas-phase diffusion is magnified by the Kelvin effect that decreases the concentration of methanol close to the surface, as the soil becomes drier. Numerical experiments with higher $C_{l,in}$ causes a decrease in the liquid saturation which induce higher gas-phase diffusive fluxes. For $C_{l,in} < 400 \text{ kg/m}^3$, the top soil is not so dry because volatilization is lower for lower concentrations of methanol. For these low input concentrations, therefore, dispersion in the liquid-phase (see Fig. 8(b)) is the most active mechanism, and accounts for 90% of the transport at the surface.

It is important to note the close relationship between the volumetric liquid content and concentration profiles in Fig. 4, the liquid-phase velocities in Fig. 6 and the partial mass fluxes in Fig. 8. For example, at the depth corresponding to the liquid front position for the various cases viscosity increases as the infiltrating mixture becomes more concentrated. As the viscosity is higher, the velocities are lower and a decrease in dispersion in the liquid-phase could be expected. However, the higher the infiltrating concentration, the lower the liquid volumetric content and the higher the methanol concentration gradients. This leads to higher partial dispersive fluxes (Eq. (22b)) in this zone for more concentrated infiltrating mixtures (see Fig. 8(b)). A similar analysis explains the interaction between the liquid-phase velocity, the different transport mechanisms and the liquid content and concentration profiles in the upper part of the soil ($z \leq 0.15 \text{ m}$).

Results of the simulations previously described appear to be inconsistent with experimental and modeling observations of Smith and Gillham [44]. Unlike our simulations that predict a main flow mechanism driven by the capillary component due to variations in liquid content (see Fig. 7), Smith and Gillham [44] observed a significant impact of the solute concentration on unsaturated flow. This discrepancy in principle may be due to our use of a large dispersivity value that reduces the concentration gradient and thereby reduces the magnitude of the effect of the solute on unsaturated liquid fluxes. However, it should be noted that the increase in the matric pressure due to the reduction of the surface tension in accordance with the scaling proposed by Leverett [29] is more pronounced in case of butanol aqueous solution than with aqueous mixtures of methanol. As explained by Smith and Gillham [43] “butanol, 0–7% by weight at 25 °C, causes a non-linear and relatively large change in surface tension with concentration. Methanol, 0–7% by weight at 25 °C, causes a near linear and relatively

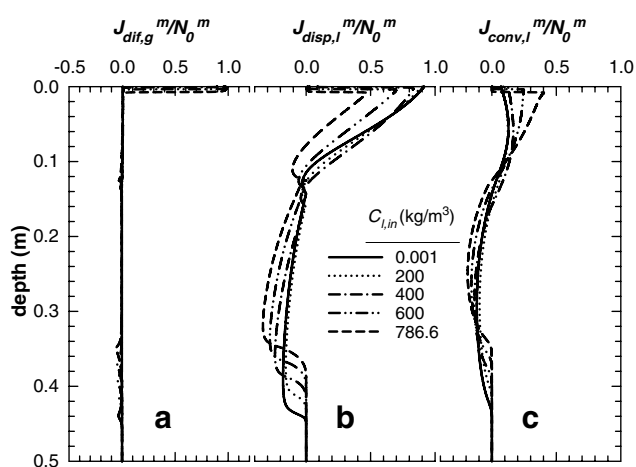


Fig. 8. Normalized partial fluxes in a sandy clay loam soil after 48 h. (a) Diffusive partial flux of methanol in the gas-phase, (b) dispersive partial flux of methanol in the liquid-phase, (c) convective partial flux of methanol in the liquid-phase.

small change in surface tension". A simple calculus shows that in the case of butanol the reduction is about 70% in the range of 0–7% by weight. Here it is noteworthy that experiments and simulations carried out by Smith and Gillham [43,44] involve scenarios of pure infiltration, unlike our simulations, which include infiltration followed by the volatilization of the mixture. For aqueous solutions of methanol and in the full range of solubility the reduction in surface tension is also 70%. Nevertheless, during volatilization and $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$, the concentration of methanol within the soil is reduced to less than 40% of this inlet composition, which involves a surface tension reduction of 32%. In order to demonstrate the sensitivity of the results to dispersion, the Test Case I simulations were repeated with a dispersivity value of 0.2 cm. As shown in Fig. 9, the variability in concentration profiles diminished compared to the 7.8 cm dispersivity results, while the differences in volumetric content near the top prevailed due to volatilization. As expected, with a dispersivity of 0.2 cm the solute front is not so dispersed as with 7.8 cm (Fig. 9(b)). Indeed, for a dispersivity of 0.2 cm the solute front is located at a depth that is the half of the liquid front position. An additional observation is that the volumetric liquid content shows a notch just in the solute-front position. This notch was not so evident for a dispersivity of 7.8 cm (Fig. 4(a)), but with a dispersivity of 0.2 cm it grows, especially for the more concentrated mixtures. A similar notch was observed by Allred and Brown [2] in their experiments who concluded that it is caused by a modification in the soil–water retention relationship in the transition zone of the soil between high and low concentrations. Fig. 10 shows the capillary liquid flux and its components for a dispersivity value of 0.2 cm. We can see that now, for $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ and at $t = 48 \text{ h}$ (during volatilization), the capillary liquid flux due to changes in the composition is the predominant mechanism

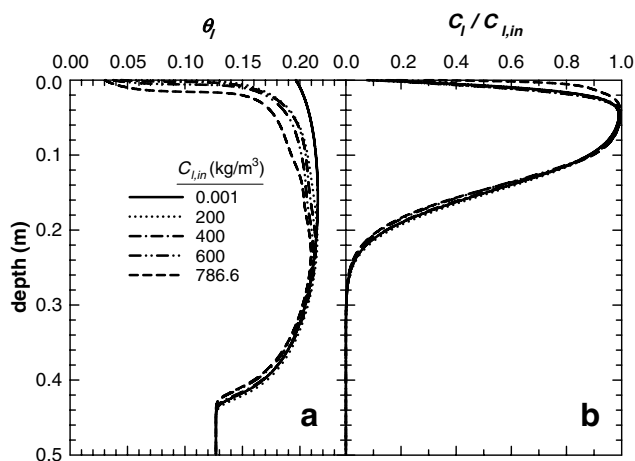


Fig. 9. Infiltration and redistribution of methanol–water mixtures of different compositions into a sandy clay loam soil. Simulation results after 48 h and a dispersivity of 0.2 cm. (a) Volumetric liquid content, (b) methanol concentration in the liquid-phase.

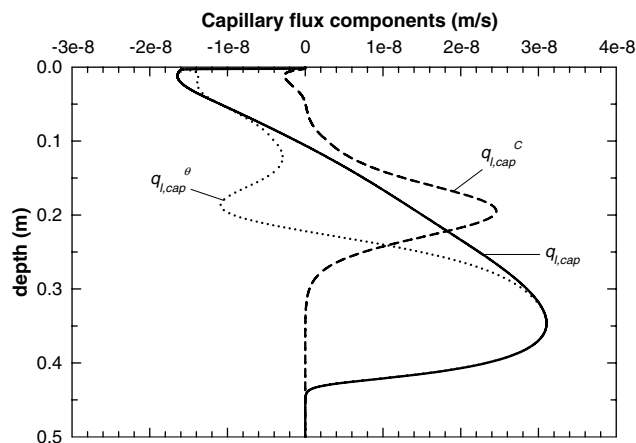


Fig. 10. Capillary liquid flux and its components after 48 h of simulation, $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ and a dispersivity of 0.2 cm.

of liquid flow in the region delimiting the solute front. The sensibility analysis of the model to dispersion demonstrates that, for aqueous mixtures of methanol and low dispersivities, changes in surface tension due to variation in composition may induce important liquid flow. This result agrees with simulations and experimental results obtained by other authors [20–22,44].

The coupled non-passive transport of liquid and a solute through the unsaturated zone is therefore a highly interactive phenomenon in which matric pressure gradients can induce solute transport and, reciprocally, mixture composition may change the transport properties and induce a flow pattern.

3.2.2. Test case II

A second case study was carried out to illustrate the potential impact of the Kelvin effect on non-passive transport of solute in the vadose zone and its impact on the volatilization of methanol and the evaporation of water. In some simulations in this case study, the Kelvin exponential factor of Eq. (8) was not considered except at the surface, and the results were compared to simulations in which full consideration of this factor along the system was taken into account. Note that, if the methanol–water mixture is allowed to volatilize/evaporate at a rate that is independent of the liquid content at surface, i.e. ignoring the Kelvin factor, no decrease in volatilization/evaporation fluxes would be observed and a regime like stage-two evaporation [40] would not be attained. With a stage-one like volatilization/evaporation remaining indefinitely, the system would progress to a non-feasible physical situation in which there would be no mechanism for the transport of components from the inside to the soil surface able to maintain these relatively high volatilization/evaporation fluxes dictated by the atmosphere-side mass transfer limitations. In all present simulations, therefore, the Kelvin effect at the surface was considered in order to attain feasible physical situations.

The simulations for this second case were the infiltration and redistribution of a methanol–water mixture into a silty clay soil. The infiltrating methanol concentration was $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ and the infiltration rate was set at 0.075 cm/h for 20 h, followed by 148 h in which the methanol and water were allowed to redistribute and volatilize. Like in the Test Case I we assumed the background concentration of methanol to be zero, and calculated the background concentration of water in the atmosphere assuming a relative humidity of 40%. The hydraulic parameters of a typical silty clay soil were selected as given by Rawls and Brakensiek [36] and listed in Table 2. The hydraulic characteristic of this soil allows high capillary pressures to develop at a relatively high liquid content, a condition for which we expect the Kelvin effect to have a greater impact. The initial condition for the simulation was a constant volumetric water content of $0.169 \text{ m}^3/\text{m}^3$, which corresponds to a matric head of -500 m .

Fig. 11 shows the liquid content and normalized concentration profiles 48 and 168 h after the start of the simulation (28 and 148 h of volatilization/evaporation, respectively). The dotted line represents the results obtained when the Kelvin effect within the soil is ignored. At both 48 and 168 h, and along the first 5 cm, the volumetric liquid content is lower when the Kelvin factor is allowed to act within the soil. As Fig. 11(a) shows, this difference increases with time as the soil dries. The maximum difference in the volumetric liquid content is located within the first 5 cm adjacent to the soil surface, increasing from 122% after 48 h to 130% after 168 h. For the normalized methanol concentration this difference increases from 33% after 48 h to 43% after 168 h.

To evaluate the impact of including the Kelvin effect in simulations, it is important to note that the main transport mechanism affected is diffusion in the gas-phase. This can easily be deduced from the definition of gas–liquid parti-

tion coefficient and Eq. (22). At this point it is helpful to analyze the case of the transport of pure water. In that case, the vapor concentration gradients within the soil are only those developed due to the reduction of the vapor pressure according to the Kelvin equation. Consequently, the diffusion of water in the gas-phase disappears if the Kelvin reduction factor is ignored within the soil and, therefore, the soil dries slower than when Kelvin effect is considered within the soil. In fact, ignoring or including the Kelvin effect within the soil is equivalent to consider or neglect the transport of water by gas-phase diffusion. This problem was studied by Chen et al. [11], who found that including the contribution of water vapor diffusion in water transport is important for improving the accuracy of water content and water flux prediction. It is noteworthy that these authors obtained differences in water content profile near the soil surface predicted when water vapor diffusion was and was not included in the water transport simulations, which are similar to the differences in volumetric liquid content shown in Fig. 11(a) caused by including or ignoring the Kelvin effect within the soil. The impact of Kelvin effect on the gas-phase diffusion fluxes of methanol and water are shown in Fig. 12. These fluxes have been normalized by the respective fluxes of volatilization and evaporation at the beginning of the volatilization period (20 h). As we can see in Fig. 12, gas-phase diffusion is significantly reduced when Kelvin effect is ignored in the model. If the Kelvin effect is considered over the entire soil, the drying process near the surface significantly reduces the liquid-phase flux and, therefore, the liquid-phase convection and dispersion. This reduction in dispersion in the liquid-phase along the first 2 cm is compensated by an increase in gas-phase diffusion in this region. When the Kelvin effect is allowed to act only at the surface, the concentration in the gas-phase within the soil is not affected by matric pressure variations and the changes in

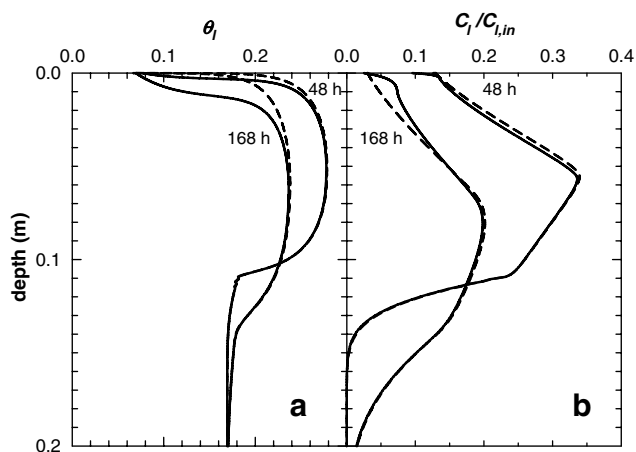


Fig. 11. Profiles after infiltration, redistribution and volatilization of a methanol–water mixture into a silty clay soil (dashed line for results ignoring Kelvin effect within the soil). (a) Volumetric liquid content, (b) methanol concentration in the liquid-phase.

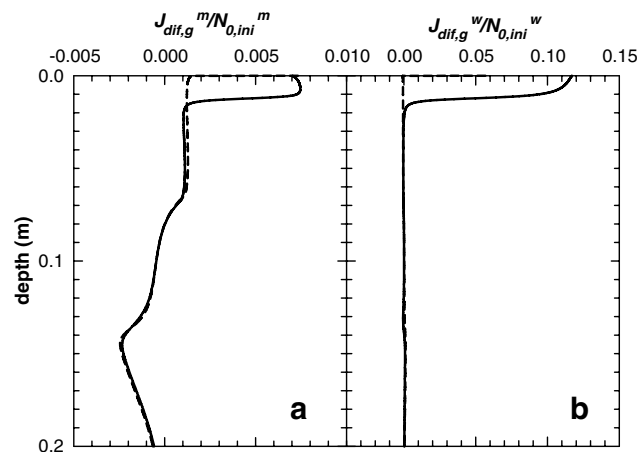


Fig. 12. Kelvin effect on normalized partial fluxes in a silty clay soil after 168 h and $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ (dashed line for results ignoring Kelvin effect within the soil). (a) Diffusive partial flux of methanol in the gas-phase, (b) diffusive partial flux of water in the gas-phase.

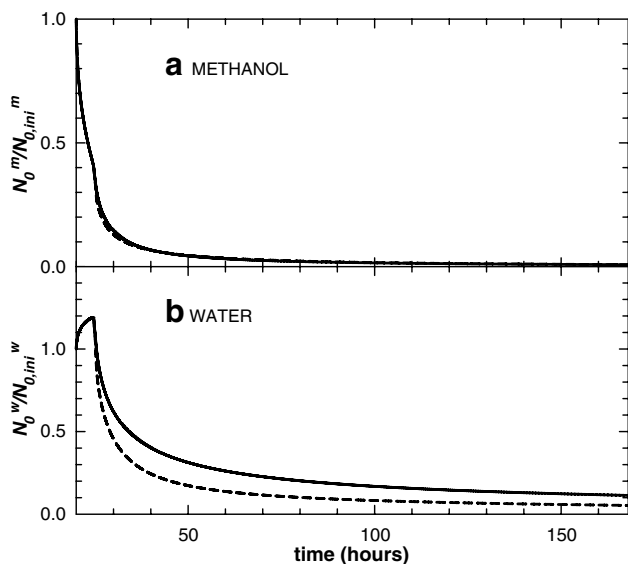


Fig. 13. Kelvin effect on methanol volatilization and water evaporation from a silty clay soil (dashed line for results ignoring Kelvin effect within the soil). (a) Volatilization of methanol, (b) evaporation of water.

concentration in the liquid-phase are insufficient to increase the gas-phase diffusion. As in this situation the liquid content is higher under relatively steep liquid concentration gradients, there are relatively high liquid-phase dispersive fluxes that at least partially compensate for the incapability of the gas-phase diffusion transport. The Kelvin effect also affected, in a similar way, the transport of water by dispersion in the liquid-phase and gas-phase diffusion.

Due to the low gas-phase diffusion of both methanol and water when the Kelvin effect is ignored within the soil, volatilization and evaporation rates are lower than the respective fluxes obtained when the Kelvin factor is considered within the soil. This situation is illustrated in Fig. 13, which shows the evolution of the methanol volatilization and water evaporation at the surface. We can see that there is a small difference in the volatilization flux of methanol but a significant one in the evaporation flux of water. Under certain conditions (clay and dry soil), therefore, there may be a great difference between considering the Kelvin effect within the soil and ignoring it. This difference is reflected in the fluxes for transport to the surface and mainly affects the less volatile compound (water, in this case).

We can conclude from this case study that the Kelvin effect plays an important role in properly representing the dynamic behavior of solute volatilization and water evaporation under high capillary pressures.

4. Conclusions

A model for the non-passive infiltration, redistribution and volatilization of liquid mixtures has been developed. It has been used to illustrate the transport of butanol and methanol aqueous solutions in the vadose zone. The

coupled non-passive transport of liquid and solute through the unsaturated zone is a highly interactive phenomenon. Matric pressure gradients can induce solute transport. Reciprocally, the mixture composition may change the transport properties and induce a given pattern of flow.

Simulations for completely miscible methanol–water mixtures and two different soils (sandy clay loam and silty clay) showed significant differences in volatilization fluxes, front position, liquid content and concentration profiles that depend on the composition of the infiltrating liquid. For the cases we studied and a dispersivity value of 7.8 cm, the predominant mechanism in the transport of methanol through the soil was dispersion in the liquid-phase, with a major contribution from gas-phase diffusion near the surface during volatilization. By decomposing the liquid flux into capillary and gravity components, we found that the liquid flow is mainly due to pressure gradients induced by changes in the volumetric liquid content. However, simulations with a lower dispersivity (0.2 cm) showed that, in this case, convection was more active for methanol transport than dispersion. Also in this case, the capillary liquid flux due to changes in the composition is the predominant mechanism of liquid flow in the solute-front region.

Including or ignoring in the model the reduction of gas–liquid partition coefficients according to the Kelvin equation has an important impact on the global transport behavior. When the Kelvin effect was ignored within the soil, the gas-phase diffusion was significantly lower. The corresponding evaporation flux of water was also lower and, therefore, the volumetric liquid contents were greater. The maximum differences in the volumetric liquid content and normalized methanol concentration profiles were developed in the first 5 cm adjacent to the soil surface. These differences were increasing with time, reaching the values of 130% and 43% respectively at the end of the simulation. It was found that, under dry conditions on a silty clay soil, mass fluxes that transport the solute to the surface can be significantly different when the Kelvin factor is considered within the soil from when it is ignored. This directly affects the dynamic of solute volatilization and water evaporation rates. This phenomenon may play an important role under conditions of severe dryness, which could be crucial to accurately model the fluid flow and contaminant transport in arid regions or in clay soils, where liquid retention properties favor the development of high capillary pressures.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial assistance received from the DGICYT of Spain, under project FIS2005-07194 and from the Generalitat de Catalunya (2005SGR-00735). We also acknowledge the support received from the DURSÍ and the European Social Fund.

References

- [1] Abbasi F, Simunek J, Feyen J, van Genuchten MTh, Shouse PJ. Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: homogeneous soil. *Trans ASAE* 2003;46(4):1085–95.
- [2] Allred B, Brown GO. Boundary condition and soil attribute impacts on anionic surfactant mobility in unsaturated soil. *Ground Water* 1996;34(6):964–71.
- [3] Baggio P, Bonacina C, Schrefler BA. Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media. *Transport Porous Med* 1997;28:233–51.
- [4] Bear J, Bachmat Y. Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Dordrecht: Kluwer; 1991.
- [5] Biggar JW, Nielsen DR. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour Res* 1976;1:78–84.
- [6] Boufadel MC, Suidan MT, Venosa AD. Density-dependent flow in one-dimensional variably-saturated media. *J Contam Hydrol* 1997;202:280–301.
- [7] Boufadel MC, Suidan MT, Venosa AD. A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media. *J Contam Hydrol* 1999;37:1–20.
- [8] Brutsaert W. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour Res* 1975;11(4):543–50.
- [9] Burdine NT. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. *Petroleum Trans* 1953;198:71–7.
- [10] Chen D, Rolston DE, Yamaguchi T. Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays. *Soil Sci* 2000;165(3):217–25.
- [11] Chen D, Rolston DE, Moldrup P. Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport. *Soil Sci* 2000;165(9):681–9.
- [12] Chen D, Rolston DE. Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport. *Soil Sci* 2000;165(9):690–8.
- [13] Friedel MJ. Documentation and verification of VST2D. A model for simulating transient, variably saturated, coupled water-heat-solute transport in heterogeneous, anisotropic, 2-dimensional, ground-water systems with variable fluid density. US Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep. 00-4105, 2000. 124 pp.
- [14] Gammon BE, Marsh KN, Dewan AKR. Transport properties and related thermodynamics data of binary mixtures. Part 1. New York: American Institute of Chemical Engineers; 1993.
- [15] Gawin D, Pesavento F, Schrefler BA. Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water. *Int J Numer Anal Meth Geomech* 2002;26:537–62.
- [16] Gmehling J, Onken U, Rarey-Nies JR., 1988. Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous systems, vol. I, part 1b (Suppl. 2). Frankfurt: DECHEMA; 1988.
- [17] Grifoll J, Cohen Y. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *J Contam Hydrol* 1996;23:185–211.
- [18] Grifoll J, Gastó JM, Cohen Y. Non-isothermal soil water transport and evaporation. *Adv Water Resour* 2005;28(11):1254–66.
- [19] Henry EJ, Smith JE, Warrick AW. Solubility effects on surfactant-induced unsaturated flow through porous media. *J Hydrol* 1999;223:164–74.
- [20] Henry EJ, Smith JE, Warrick AW. Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modeling. *J Hydrol* 2001;245:73–88.
- [21] Henry EJ, Smith JE. The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects. *J Contam Hydrol* 2002;56:247–70.
- [22] Henry EJ, Smith JE, Warrick AW. Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow. *Water Resour Res* 2002;38(11):33-1–33-16.
- [23] Henry EJ, Smith JE. Surfactant-induced flow phenomena in the vadose zone: a review of data and numerical modeling. *Vadose Zone J* 2003;2:154–67.
- [24] Jaynes DB. Field study of bromacil transport under continuous-flood irrigation. *Soil Sci Soc Am J* 1991;55:658–64.
- [25] Jin Y, Jury A. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci Soc Am J* 1996;60:66–71.
- [26] Kelley CT. Iterative methods for linear and nonlinear equations. Philadelphia: SIAM; 1995.
- [27] Kyle BG. Chemical and process thermodynamics. New Jersey: Prentice Hall; 1999.
- [28] Lenhard RJ, Oostrom M, Simmons CS, White MD. Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: experiment and a model validation exercise. *J Contam Hydrol* 1995;19:47–67.
- [29] Leverett MC. Capillary behavior in porous solids. *Trans AIME* 1941;142:152–69.
- [30] Lide DR, Kehiaian HV. CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. CRC Press; 1994.
- [31] Morel-Seytoux HJ, Nimmo JR. Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness. *Water Resour Res* 1999;35(7):2031–41.
- [32] Nielsen DR, Biggar JW. Spatial variability of field-measured soil-water properties. *Hilgardia* 1973;42(7):215–59.
- [33] Ouyang Y, Zheng Ch. Density-driven transport of dissolved chemicals through unsaturated soil. *Soil Sci* 1999;164(6):376–90.
- [34] Patankar SV. Numerical heat transfer and fluid flow. New York: McGraw-Hill; 1980–1992.
- [35] Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, Flannery BP. Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing. New York: Cambridge University Press; 1986.
- [36] Rawls WJ, Brakensiek DL. Estimation of soil water retention and hydraulic properties. *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*. Kluwer Academic Publishers; 1989.
- [37] Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill Inc.; 1987.
- [38] Rossi C, Nimmo JR. Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resour Res* 1994;30(3):701–8.
- [39] Rowlinson JS, Widom B. Molecular theory of capillarity. Oxford: Clarendon Press; 1984.
- [40] Salvucci GD. Soil and moisture independent estimation of stage-two evaporation from potential evaporation and albedo or surface temperature. *Water Resour Res* 1997;33(1):111–22.
- [41] Schrefler BA. Multiphase flow in deforming porous material. *Int J Numer Anal Meth Geomech* 2004;60:27–50.
- [42] Shapiro AA, Stenby EH. Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture. *Fluid Phase Equilib* 1997;134:87–101.
- [43] Smith JE, Gillham RW. 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 Resour Res* 1994;30(2):343–54.
- [44] Smith JE, Gillham RW. Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: laboratory sand column experiments. *Water Resour Res* 1999;35(4):973–82.
- [45] Valsaraj KT. Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics. Boca Raton: CRC Press Inc.; 1995.
- [46] White MD, Oostrom M, Lenhard RJ. Modeling fluid flow and transport in variably saturated porous media with the STOMP simulator. 1. Nonvolatile three-phase model description. *Adv Water Resour* 1995;18(6):353–64.
- [47] White MD, Oostrom M. STOMP: Subsurface transport over multiple phases. Theory guide. PNNL-12030. Pac. Northw. Natl. Lab., Richland, WA; 2000.
- [48] Zhang G, Zheng Z, Wan J. Modeling reactive geochemical transport of concentrated aqueous solutions. *Water Resour Res* 2005;41(W02018):1–14.

A soil-water retention function that includes the nearly dry region through the BET adsorption isotherm

Orlando Silva and Jordi Grifoll*

Grup de recerca de Fenòmens de Transport
Departament d'Enginyeria Química,
Universitat Rovira i Virgili,
Av. dels Països Catalans 26,
43007 Tarragona, Spain.

*Corresponding author. Tel.: +34 977 55 96 39; fax +34 977 55 96 21

E-mail addresses:

orlando.silva@urv.cat (O. Silva), jordi.grifoll@urv.cat (J. Grifoll)

Abstract

Most existing full-range soil-water retention functions extend standard capillary pressure curves into the dry region to zero water content at a finite matric potential. A description of dryness is commonly taken as oven-dry conditions given by a matric suction of 10^7 cm at zero liquid saturation. However, no finite pressure can be exerted by a zero amount of water, so a more realistic situation necessarily implies that as water content approaches zero, suction tends to infinite. Therefore, the Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm arises as a suitable model to describe the water retention in the dry end. In this study we propose a full-range water retention function that takes advantage of the physical consistence of BET adsorption to describe the very dry end, and preserves the capillary behavior of the classical Brooks and Corey function in the wet range. The transition from capillary to adsorption mechanisms is accounted for by a generalization of the Bradley's isotherm. Tests on seven widely studied soil data sets show that the experimental water retention curves are well fitted by the proposed retention model. Finally, the present soil-water retention function was evaluated in a water transport model. In order to test the present approach, our simulations were compared to experimental data for water transport under very dry conditions, found in the literature. The comparison shows that the proposed retention model leads to predictions as good as those resulting from previous full-range soil-water retention functions, while using a physical-based description of the process in the dry region.

1. Introduction

Simulation of water flow and chemical transport in the vadose zone requires soil-water retention models. These are mathematical descriptions of the relationship between matric suction and water content. The two most frequently used water retention models have been those proposed by *Brooks and Corey* [1964] (BC) and *van Genuchten* [1980]. Their popularity is due to their ability to fit water retention experimental data in the wet region, where it is often expected that most flow occurs, and owing to the fact that they can also be readily combined with conductivity models [e.g., *Burdine*, 1953; *Mualem*, 1976] in order to yield analytic expressions for relative permeability.

Application of BC and van Genuchten functions is generally unsuitable for the very dry range (matric suctions < -150 m) [*Nimmo*, 1991; *Ross et al.*, 1991]. In fact, one of the disadvantages of the traditional water retention models is that they do not allow water content to be below the "residual water content parameter", an assumption that is physically unrealistic [*Nimmo*, 1991, *Groenevelt and Grant*, 2004]. This may imply little difficulty for some applications, such as wetland studies or humid region agriculture, but others, including water flow and solute transport in arid and semi-arid regions, require a more realistic representation of the hydraulic characteristics over the whole range of saturation. For the fine-textured media the high-suction range can be important even when water content remains high.

Empirical extensions for the dry range have been given by several authors. *Ross et al.* [1991] modified the *Campbell* [1974] soil-water retention model to extend the retention curve to dryness. They compared their model with the original equation of Campbell, which was extrapolated to oven-dry conditions, finding that the new function fitted experimental data better than the original equation. *Campbell et al.* [1993] showed that their simple linear relationship for the water sorption isotherm [*Campbell and Shiozawa*, 1992] fits experimental data as well as the more complex model of *Fink and Jackson* [1973]. *Rossi and Nimmo* [1994] presented a sum and a junction model, both based on a power law function complemented with a logarithmic function in the dry range. The sum model adds these two components, while the junction model matches them. In both models the continuity of the function and its derivative is assured. Good agreement between both models and seven sets of experimental water retention data was obtained. *Fayer and Simmons* [1995] proposed replacing the residual water content in the BC and van Genuchten functions with the simple water adsorption equation given by *Campbell and Shiozawa* [1992]. *Morel-Seytoux and*

Nimmo [1999] extended the BC model into the high suction range using the *Rossi and Nimmo* [1994] junction model. *Webb* [2000] presented a method to extend classical retention functions to zero liquid saturation, without the need to refit the experimental data as in other approaches [*Rossi and Nimmo*, 1994]. *Groenevelt and Grant* [2004] proposed a model that covers the complete retention curve, expressed in terms of the pF scale previously introduced by *Schofield* [1935]. These authors fitted their model to a variety of soils, finding good agreement between experimental data and their soil-water retention function over the whole range of saturation. As *Rossi and Nimmo* [1994] have pointed out, one of the advantages in having a full-range model of water retention is that it can reliably extrapolate the water retention curve beyond the driest measured point, which can help save measurement time at high suctions. However, although these new whole range approaches give a more accurate representation in the dry end, they have the disadvantage of allowing water content to be zero at finite suction [*Rossi and Nimmo*, 1994; *Morel-Seytoux and Nimmo*, 1999; *Groenevelt and Grant*, 2004]. For laboratory conditions (e.g., oven drying at 105°-110 °C in a room at 50% relative humidity), zero water content is defined as oven dryness, which corresponds to a finite suction, generally taken as 10⁷ cm (~10⁹ Pa). Physically, no finite pressure can be exerted by a zero amount of water, so a more realistic situation necessarily implies that water content will be zero at infinite suction.

In an effort to provide a full-range soil-water retention function that overcomes these difficulties, *Tuller et al.*, [1999] and *Or and Tuller*, [1999] proposed a pore space representation (angular pore space model) that accommodates both capillarity and adsorptive processes on internal surfaces. This alternative approach enables consideration of individual contributions of capillary and adsorptive components to soil water matric potential through the whole range of saturation, and even satisfies the condition of zero water content at infinite suction. However, its implementation in a numerical transport model is cumbersome and many parameters need to be fitted for a particular soil.

While the new full-range functions provide improved representations of the soil-water retention characteristic, their use and evaluation in numerical transport models has been limited. So far the study of *Andraski and Jacobson* [2000] seems to be the one that has explicitly tested the performance of a full-range water-retention function. These authors altered the UNSAT-H numerical model [*Fayer and Jones*, 1990] to incorporate the *Rossi and Nimmo* [1994] water-retention function. Then they compared field measured and simulated water and heat transport in a layered soil during a period of 3.85 years. Their results showed

that simulations using the Rossi-Nimmo (RN) approach compared favorably with those using the traditional BC model and that RN function can improve the prediction of water potentials in near-surface soils, particularly under dry conditions.

It is well known [Chiou and Shoup, 1985; Chen *et al.*, 2000a and 2000b; Chen and Rolston, 2000] that chemical sorption on nearly dry soils is greatly influenced by relative humidity. Therefore, it is expected that a physically accurate description of the moisture behavior in a very dry soil could also help improve chemical and water transport simulations.

In this paper, a robust and physically meaningful full-range soil-water retention function is proposed. In addition of accommodating the BC functionality in the wet range of the curve, this proposed function is in accordance with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm in the dry range. A smooth transition from pure adsorption to pure capillarity is accomplished by a generalization of Bradley's isotherm. To assess the accuracy and suitability of the present approach, we have implemented the new water retention function in a water transport model, and have simulated an experiment of continuous evaporation from a soil with low initial water content, comparing with experimental data found in the literature.

2. Soil-Water Retention Model

2.1. Formulation

We followed a procedure similar to the one described by Rossi and Nimmo [1994] to build up the soil-water retention model. In the wet region, the relationship between the matric pressure P (Pa) and the volumetric water content θ_w , has been taken from the original BC model. Unlike Rossi and Nimmo [1994] who adopted a parabolic correction near saturation, we considered the conventional BC including the air-entry pressure at saturation. We did not alter this part because an air-entry pressure is necessary to describe the capillary fringe, a tension-saturated zone bordering the water table. In fact, there is evidence [Ippisch *et al.*, 2006, Vogel *et al.*, 2000] that inclusion of an air-entry pressure is necessary when using the statistical approaches of Mualem or Burdine to describe the unsaturated conductivity. Ippisch *et al.* [2006] have shown that ignoring the air-entry pressure may lead to a considerable overestimation of the saturated hydraulic conductivity in the case of inverse parameter estimation, or to considerable underestimation of the unsaturated conductivity when it is derived from measured values of volumetric water content.

Whereas in the wet range the soil-water retention curve is the expression of capillary forces, in the dry range, adsorption dominates the relationship between water content and the forces that hold this water in its condensed state. Water adsorption onto soils has been studied by different authors [Puri *et al.*, 1925; Orchiston, 1952; Chiou and Shoup, 1985; Valsaraj and Thibodeaux, 1988; Rhue *et al.*, 1989; Pennell *et al.*, 1992; Amali *et al.*, 1994; Ruiz *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2000; de Seze *et al.*, 2000] and it has been shown that it can be described by the conventional BET isotherm [Valsaraj, 1995]. This adsorption isotherm is written here as

$$\frac{\theta_w}{\theta_{wm}} = \frac{Bx}{(1-x)[1+(B-1)x]} \quad (1)$$

where

$$\theta_{wm} = W_m (1-\varepsilon) \rho_s / \rho_w \quad (2)$$

is a pseudo-volumetric water content at monolayer capacity and θ_w is the volumetric water content of the soil. Also in (2), ρ_s (kg/m³) is the density of the solid-soil phase, ρ_w (kg/m³) is the density of the water, and ε (m³/m³) is the porosity. The mass monolayer capacity W_m (kg/kg) and B are characteristic BET isotherm parameters and x is the relative humidity of the air-soil. The relative humidity is related to the matric pressure according Kelvin's equation [e.g. Bear and Batchmat, 1991]

$$x = \exp\left(\frac{P \hat{V}_w}{R T}\right) \quad (3)$$

where P (Pa) is the matric pressure, \hat{V}_w (m³/mol) is the liquid molar volume of water, R is the universal gas constant (Pa m³/K mol) and T (K) is the temperature.

Matric pressure was defined originally to be applied under the action of capillary forces and not under adsorptive forces. Nevertheless, as Baggio *et al.* [1997] suggested, matric pressure definition can be extended to include adsorption considering

$$P = -\frac{\Delta h}{\hat{V}_w} \quad (4)$$

where Δh (J/mol) is the enthalpy difference between water vapor in the gas-phase and the condensed or adsorbed liquid-phase, excluding the latent enthalpy of vaporization. Adopting this definition, matric pressure and Kelvin's equation can be applied in soil-water retention curves in the range of low water contents [Gawin *et al.*, 2002; Schrefler, 2004]. Also noteworthy here is the pF scale introduced by Schofield [1935], which being defined as the logarithm of the height of the water column needed to give the suction in question, is really the logarithm of a free energy difference measured on a gravity scale. As stated by Schofield, "the great virtue of energy relationships is that they hold irrespective of particular mechanisms". As clearly explained by Groenevelt and Grant [2004], because Schofield defined the pF as the logarithm of Buckingham's potential, he meant the pressure component of the Gibbs free energy.

Our proposal is to use equations (1) and (3) as the part of the soil-water retention curve applicable in the "dry" region. Using this approach, water adsorption onto soils and soil-water characteristic curves at low moisture content will be described by the same mechanism and formulation.

Altogether, there are four different regions to be considered along the full range of the retention curve: (i) saturation when matric pressure is higher than air-entry pressure

$$\theta_w = \varepsilon, \quad P \geq P_b \quad (5)$$

(ii) a power law relationship, as proposed by Brooks and Corey [1964], at high water contents where the capillary retention mechanism is dominant

$$\frac{\theta_w - \theta_r}{\varepsilon - \theta_r} = \left(\frac{P}{P_b} \right)^{-\lambda}; \quad P_1 \leq P \leq P_b \quad (6)$$

(iii) a logarithmic behavior at low and medium water contents where multilayer adsorption progressively dominates capillary forces

$$\ln(-P) = a + b\theta_w + c\theta_w^2 + d\theta_w^3; \quad P_2 \leq P \leq P_1 \quad (7)$$

and (iv) a final adsorption region described by the BET isotherm as given in equations (1)-(3) for $P < P_2$.

When c and d are zero, equation (7) reduces to the Bradley's adsorption isotherm [Bradley, 1936], which has been demonstrated to be in good agreement with experimental data [e.g. Orchiston, 1952]. Indeed, the extension of this equation to dryness was the basic assumption used by Rossi and Nimmo [1994] to develop their model.

To apply the present model for a given soil, the BET isotherm parameters (W_m, B) and the Brooks and Corey parameters ($P_b, \theta_r, \lambda, \varepsilon$) must be known or fitted. Available experimental data of water adsorption on various soils [e.g., Orchiston, 1952; Amali *et al.* 1994; de Seze *et al.*, 2000] shows that BET equation (1) gives a good representation up to $x = 0.3$. On the other hand, it is well known that the classic models of water retention work well in the plant-available range of soil water, i.e. from saturation to the wilting point (15000 mbar). Therefore, as a general rule, we have assumed that equation (7) for intermediate behavior is valid between the junction pressure $P_2 \approx -162$ MPa (at 20 °C), corresponding to a relative humidity of $x_2 = 0.3$, and the junction pressure $P_1 = -15000$ mbar, corresponding to the wilting point. Thus, the remaining unknown parameters (a, b, c, d) can be calculated from the conditions that ensure continuity of θ_w and its first derivative at P_1 between (6) and (7), and at P_2 between (7) and (1). Designating by θ_{w1} and θ_{w2} the volumetric water content at each matching point, these continuity equations are expressed as

$$a + \theta_{w1}b + \theta_{w1}^2c + \theta_{w1}^3d = \ln(-P_1) \quad (8a)$$

$$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{1}{\lambda(\theta_{w1} - \theta_r)} \quad (8b)$$

$$a + \theta_{w2}b + \theta_{w2}^2c + \theta_{w2}^3d = \ln(-P_2) \quad (8c)$$

$$b + 2\theta_{w2}c + 3\theta_{w2}^2d = \frac{(1-x_2)^2 [1 + (B-1)x_2]^2}{\theta_{wm} B x_2 \ln(x_2) [1 + (B-1)x_2^2]} \quad (8d)$$

A list of experimental water adsorption BET parameters in soils taken from the literature is given in Table 1. It is apparent that these parameters are soil dependent, with a range of values given by $0.04 \text{ mg/g} \leq W_m \leq 39.8 \text{ mg/g}$ and $5 \leq B \leq 128.07$. In the absence of experimental data, one could take as a first estimate the average of the values listed in

Table 1, which are $W_m = 13.4$ mg/g and $B = 23.8$. The parameters λ , θ , ε and P_b of the BC retention curve are also soil dependent. Fortunately, there are procedures for estimating these parameters from other, more easily measurable soil properties. For instance, *Rawls and Brakensiek* [1989] gave the average BC parameter values for the different soil textural classes in addition to correlations for estimating these BC parameters from porosity and the clay and sand percentages.

However, when experimental data is available, the normal procedure we propose consists of two steps. First, one has to fit the BET adsorption isotherm (parameters W_m , B) in the range of relative humidity below $x_2 = 30\%$, through the common procedure described by other authors [e.g. *Chen et al.*, 2000a; *de Seze et al.*, 2000]. The second step is to fit the set of parameters (λ , θ , ε , P_b) minimizing the global error of the piecewise soil-water retention function, with the set of parameters (a , b , c , d) determined by solving the linear system of equations (8). The nonlinear least squares analysis is a suitable method to follow here. In the majority of cases, porosity is a measured parameter, which reduces to three the number of BC parameters to be fitted. The present piecewise water retention curve was fitted to six data sets from *Campell and Shiozawa* [1992] and one data set from *Schofield* [1935]. The same data sets were used by *Rossi and Nimmo* [1994] and *Morel-Seytoux and Nimmo* [1999] to check their models. Figure 1(a)-(g) shows good agreement between the present soil-water retention curve and the corresponding soil experimental data set. To fit the BC parameters logarithmic transformation was used to provide variance homogeneity. The objective function of this optimization was the square of the root mean square error (RMSE)

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\log M_i - \log P_i)^2} \quad (9)$$

where M_i and P_i are measured and predicted values of the negative matric pressure, respectively, and N is the total number of measurements. The fitting parameters for each soil obtained by the strategy described above are given in Table 2. Additionally, we have included in Table 3 the R^2 values for the BET fit, the RMSE (equation (9)), and the maximum and average θ_w discrepancies between the present approach and the experimental data, calculated in the range of matric potential lower than -15000 mbar (wilting point). In general, when comparing different full-range soil-water retention functions one can observe that all of them

fit the experimental data reasonably well. Obviously, the majority of the various proposals are similar because each adjusts its own set of parameters in order to minimize the error. The advantages of using a given model lie in its complexity (number of parameters) and whether it needs to refit the experimental data or not [*Webb*, 2000]. A major difference between the present model and the other approaches is the behavior of the curve as θ_w tends to zero. Whereas most of the other full-range functions have the limiting suction value of 10^7 cm (taken as oven dryness), the present proposal tends to infinite suction in accordance with adsorption theories. It should be noted that this limiting suction value of 10^7 cm, taken for *Morel-Seytoux and Nimmo* [1999], can not be regarded as universal, contrary to what *Groenevelt and Grant* [2004] state. For instance, for soil #7 (Rothamsted) of the data set used by *Morel-Seytoux and Nimmo* [1999] they had to change the limiting suction value to 5×10^7 cm to conveniently fit the retention curve, and *Chen et al.* [2000] fitted a Bradley's isotherm to their experimental data of adsorption of water on Yolo silt loam soil, at 24.5 °C, obtaining a limiting suction of 1.7×10^7 cm. Undoubtedly, for most practical purposes the logarithmic law, expressed in the form of the Bradley's isotherm, represents the state of the soil system in the dry end very well. However, it has the inconvenience of predicting a non-physical situation of finite matric potential at zero water content. It should be borne in mind that this is a "fictitious" zero water content, since it has been defined as the water content present while the relative humidity in the soil is 1%, achieved by setting a given combination of temperature and relative humidity in the laboratory [*Schofield*, 1935; *Groenevelt and Grant*, 2004]. One of the advantages of the present approach is that it overcomes this inconsistency, because in the very dry range the BET adsorption isotherm governs the relationship between matric pressure and water content.

2.2. Unsaturated hydraulic conductivity

Several models have been developed to calculate the relative permeability from the soil-water retention curve. BC used the equation of *Burdine* [1953] to calculate relative permeabilities from their proposed water retention curve. In this work, Burdine's equation has also been chosen to calculate relative permeability to be consistent with BC model, which has been adopted for the close-to-saturation part of the curve. Burdine's equation is

$$k_{rw} = S^2 \frac{I(S)}{I(1)} \quad (10)$$

where $S = \theta_w/\varepsilon$ is saturation and $I(S) = \int_0^S d\chi/p(\chi)^2$. Burdine's model considers the porous media as a bundle of capillaries where water moves due to pressure gradients with hydraulic radius depending on capillary pressure and saturation. This type of model can not be applicable to the BET region of the proposed curve where adsorbed water has no mobility as a result of hydrodynamic forces. Thus, the integral in equation (10) yields

$$I(S) = \begin{cases} 0 & S \leq S_2 \\ I_{iii}(S) & S_2 \leq S \leq S_1 \\ I_{iii}(S_1) + \frac{\lambda}{\lambda+2} \frac{(1-S_r)}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{e1}^{1+2/\lambda}) & S_1 \leq S \leq 1 \end{cases} \quad (11)$$

where $S_e = (S - S_r)/(1 - S_r)$ is the effective liquid saturation, and S_k ($k = 1, 2$) is saturation at the junction points P_k and

$$I_{iii}(S) = e^{-2a} \int_0^S \exp[-2\varepsilon(b\chi + c\varepsilon\chi^2 + d\varepsilon^2\chi^3)] d\chi \quad (12)$$

represents the Burdine's integral function in the region of logarithmic behavior (equation (7)) and it has to be calculated numerically.

3. Testing the soil-water retention function in a water transport model

In order to test the accuracy of present approach, we have incorporated the new soil-water retention function in a water transport numerical simulator. A suitable simulation scenario must involve very low water content conditions, for which BET adsorption mechanism governs the relationship between matric pressure and moisture. The testing exercise is divided into two parts. First, in section 3.1 we present the governing equations used in the numerical model and details of the numerical implementation. Then, in section 3.2 we use the water transport model and our soil-water retention function to simulate one of the

experiments of *Chen et al.* [2000b] for an initial condition of low water content. This experiment involved the continuous evaporation of a soil column under atmospheric conditions of varying relative humidity. Therefore, at least close to the soil surface where evaporation occurs, the soil was expected to reach conditions of very low liquid content ($\theta_w < 0.10$), for which soil-water retention will be dominated by the BET branch of the present approach (equation (1)).

3.1. Governing Equations and numerical implementation

The unsaturated soil system considered consists of liquid (l), gas (g) and solid (s) phases. When deriving the transport model equations, we assume that (i) the soil system is under isothermal conditions, (ii) the water is in equilibrium in all phases at all times, (iii) the advection in the gas-phase is negligible and (iv) spatial variations are only considered in z direction (depth). The mass-conservation equation for water can be described by [*Silva and Grifoll, 2007*]

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_w \rho_w + \theta_g \rho_v) = -\frac{\partial}{\partial z} (\rho_w q_l + J_{Wg}) \quad (13)$$

where ρ_w (kg/m^3) is the liquid water density, θ_i (m^3/m^3) is the volumetric fraction of phase i ($i = w, g$), ρ_v (kg/m^3) is the water vapor density, and q_l (m/s) is the specific discharge of the liquid-phase, which is given by the generalized Darcy's law [*Bear and Bachmat, 1991*]

$$q_l = -\frac{k k_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \rho_w g \right) \quad (14)$$

In equation (14), k is the intrinsic permeability of the soil (m^2), g (m/s^2) is the gravity acceleration, k_{rw} is the relative permeability (dimensionless) and μ_w (kg/m-s) is the dynamic viscosity of water. The diffusive mass flux of water vapor, J_{Wg} , is expressed as [*Bear and Bachmat, 1991*]

$$J_{Wg} = -\theta_g D_{Wg} \frac{\partial \rho_v}{\partial z} \quad (15)$$

where D_{Wg} (m^2/s) is the effective water vapor diffusion coefficient in the air within the porous medium. The water vapor density was calculated assuming ideal gas behavior and correcting for the curvature effect of the gas-liquid interface, as stated by Kelvin's equation [Bear and Bachmat, 1991]

$$\rho_v = \frac{p^* M_w}{R T} \quad (16)$$

where p^* (Pa) is the vapor pressure at the working temperature T (K), $M_w = 0.018016$ kg/mol is the water molecular mass and $R = 8.314$ Pa m^3/K mol is the universal gas constant.

A dynamic boundary condition at the surface was set to accommodate the evaporation flux, N_{Wo} ($kg/m^2 s$). This flux was calculated by considering a mass transfer limitation from the soil surface to the bulk atmosphere [Brutsaert, 1982]

$$N_{Wo} = k_{Wo}(\rho_{Wbk} - \rho_{vo}) \quad (17)$$

where k_{Wo} (m/s) denotes the atmosphere-side mass transfer coefficients for water, ρ_{Wbk} (kg/m^3) is the background water vapor density in the atmosphere, while ρ_{vo} (kg/m^3) is the water vapor density at the soil surface. The boundary condition at the bottom was set as zero diffusive flux and zero matric pressure gradient.

The effective diffusion coefficient of the water vapor, D_{Wg} (m^2/s), was calculated as

$$D_{Wg} = \frac{D_{Wog}}{\tau_g} \quad (18)$$

where D_{Wog} (m^2/s) is the molecular diffusion coefficient of water in the gas-phase, and τ_g (dimensionless) is the tortuosity of the gas-phase. Tortuosity, τ_g , was evaluated according to the first model of Millington and Quirk [Jin and Jury, 1996], i.e. $\tau_g = \varepsilon^{2/3}/\theta_g$.

The governing partial differential equation for water transport (equation (13)) was discretized spatially and temporally in algebraic form using the finite volumes method with a fully implicit scheme (backward Euler) for time integration [Patankar, 1980]. The non-linear discretized governing equation was solved for the matric pressure using the multivariable

Newton-Raphson iteration technique [Kelley, 1995], with a finite difference approximation of the Jacobian coefficient matrix [Kelley, 1995; Press et al., 1986-1992] and the numerical algorithm described by Silva and Grifoll [2007]. The total soil depth of the simulation domain was set equal to 20 cm. The grid was set uniform with a grid spacing of $\Delta z = 0.1$ cm, and the time step was allowed to vary without exceeding a maximum time step of 144 s as in Chen et al. [2000b] and Chen and Rolston [2000].

3.2. Water Transport Simulation

The water transport model described above and the present soil-water function were used to simulate the LW2 or low initial water content experiment performed by Chen et al. [2000b]. In this experiment, a soil column of about 20 cm length was subject to a continuous evaporation condition at surface. The relative humidity of the sweep gas alternately changed from wet to dry conditions (dry N_2 , with relative humidity 0%; wet air, with relative humidity 97%). The sequence defining the background concentration of water in the sweep gas, ρ_{Wbk} (equation (17)) was: wet air – dry N_2 – wet air – dry N_2 – wet air. The soil was Yolo silt loam, for which the water adsorption BET parameters are [Chen et al., 2000a]: $B = 128.07$ and $W_m = 15$ (mg/g). The adsorption measurements were carried out in the range of relative humidity from about 5% to almost 100%. Also, Chen et al. [2000b] measured the matric pressure at different water contents by a Tempe pressure cell and a pressure plate, and then fitted the data to the Campbell water retention curve [Campbell 1974]. Because the lack of the explicit experimental data in the work of Chen et al. [2000b], we used their fitted retention curve and the experimental adsorption data given by Chen et al. [2000a] to fit our retention function. Additionally, we included the porosity as a fitting parameter, obtaining a value $\varepsilon = 0.55$. Note that Chen et al. [2000b] did not explicitly give this parameter, but they indicated that porosity was obtained from soil bulk and particle densities. Assuming a solid particle density equal to 2.65 g/cm³, and considering that for LW2 experiment the soil bulk density was 1.27 g/cm³, the estimated porosity would be $\varepsilon = 0.52$, a value very close to our fitted porosity. The fitting parameters and the assessment of its accuracy are shown in Tables 2 and 3, respectively. Figure 2 shows the present retention curve fitted by the procedure described in section 2.1 together with the experimental water adsorption data and the Campbell retention curve obtained by Chen et al. [2000b].

Values of D_{Wog} at 25 °C were taken from Chen et al. [2000b], as 2.60×10^{-5} m²/s for water vapor in air, and 2.64×10^{-5} m²/s for water vapor in N_2 . For the LW2 experiment, a

measured value of the mass-transfer coefficient of water vapor at soil surface was 2.36×10^{-3} m/s, while the saturated hydraulic conductivity of the soil was 2.94×10^{-6} m/s. The Burdine's integral function in the region of logarithmic behavior (equation (12)) was calculated numerically by an extended trapezoidal rule with a fractional accuracy equal to 10^{-6} [Press *et al.*, 1986-1992]. As described above, the evaporation experiment consisted of five periods: first a wet air period, from 0 to 150.8 h; a first dry N_2 period, from 150.8 to 268.3 h; a second wet air period, from 268.3 to 385.7 h; a second dry N_2 period, from 385.7 to 500 h and a third and last wet air period, from 500 to 623.4 h.

Our simulation results are quite similar to those of *Chen et al.* [2000b]. Figure 3(a) shows that there is good agreement between the measured and simulated evolution of the water mass remaining in the soil. The pattern of weight variation is fairly well predicted by the water transport model using the present retention curve, with a maximum difference of 1.28% between data and simulation results. Figure 3(b) shows the measured and simulated volumetric liquid content profile at the end of the experiment. Both curves are similar, except near the soil top where the predicted volumetric water content is $0.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ higher than the measured value. It should be taken into account that water content measurements near the soil surface are more difficult owing to the easy development of steep gradients of the different variables in this zone.

The dynamic of the volumetric water content at two depths is shown in Figure 4. The simulated volumetric water contents followed the general trend of measured water content, but did not perfectly matched the experimental data, particularly in the near-surface soil region. Note that TDR measurements give an average value of volumetric water content between the rods. For the measurements at the nominal depth of 1 cm, the two-probe TDR rods were 1 cm apart. Then, assuming a rod diameter of 3 mm ($\sim 1/8$ "), the water content measured at 1 cm depth will be an average value between 0.35 and 1.65 cm. In Figure 4, the solid lines that represent the calculated water content evolution at 0.35 and 1.65 cm should encompass the reported experimental values at 1 cm of nominal depth. It can be seen that the experimental data is within this band during the wet air periods, but most of the values lie outside it during the dry N_2 periods. At the depth of 10 cm, the volumetric water content was measured by a TDR with rods that were 2 cm apart. Figure 4 shows that these two calculated lines and the experimental data practically coincide during the first wet air and dry N_2 periods. After the first dry N_2 period, the calculated lines start to deviate one from the other, reaching a maximum difference of 8.3% at the end of the simulation. Despite this difference, the

experimental data are encompassed by the two calculated lines representing the nominal depth of the TDR probe. This illustrative figure shows how the mechanism that dominates the water retention at any time and some depths varies during the simulation. For this Yolo silt loam, a water content of $0.027 \text{ (m}^3/\text{m}^3)$ corresponds to the matching point below which BET adsorption dominates, while between this water content and $\theta_{w1} = 0.114 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (wilting point) the generalized Bradley's isotherm governs water retention. Above θ_{w1} there is the capillary region.

Figure 4 shows that during the dry N_2 periods, the simulated water content near the soil surface enters the BET adsorption region, which indicates that this nearly dry region is attainable under natural evaporation conditions. In addition, in the experiments of *Chen et al.* [2000b] they measured the relative humidity at surface and at various depths, and their measurements show that relative humidities at the surface were well below 30% during the dry N_2 periods. This indicates that at least at the surface the water content is governed by adsorption mechanisms that are well described by the proposed water retention curve. Also, it could be expected that these nearly dry conditions are attained in natural arid or semi-arid regions.

Also, from this particular simulation, it can be deduced that, when the present soil-water retention function is used in a water transport model, the predictions are as good as simulation results obtained with other full-range water retention curves, while preserving the description of the adsorption mechanism at low water contents.

In addition, it is well known [*Chiou and Shoup*, 1985; *Chen et al.*, 2000a, 2000b; *Chen and Rolston*, 2000] that chemical sorption on soils is greatly influenced by relative humidity. Therefore, it is expected that a physically accurate description of the moisture behavior in a very dry soil could also help improve chemical transport and volatilization simulations. Transport models of highly sorbing solutes in the vadose zone assume that the solid-gas and solid-liquid equilibrium relationships for chemical are influenced by the fraction of the solid surface area not covered by water molecules. Previous studies have shown that this fraction is best calculated over the full range of water content in terms of the relative humidity and parameter B of the BET adsorption isotherm, equation (1) [*Hill*, 1946; *Chen et al.*, 2000a].

4. Conclusions

A new full-range soil-water retention function with physical consistence in the dry range has been proposed. The approach takes advantage of the physical consistency and robustness of the BET adsorption isotherm to describe the very dry end, while preserving the capillary behavior of the classical BC function in the wet range. The transition from capillary to adsorption mechanisms is accomplished by a generalization of the Bradley's isotherm, through a relationship between the logarithmic of the matric potential and a cubic polynomial of the water content. Continuity of the function and its derivative is assured through the different regions.

The validity range of the BET adsorption isotherm was established for a relative humidity below 30%. The generalized Bradley's isotherm was used between this point and the wilting point ($P_1 = -15000$ mbar), above which the classical BC function was chosen because classical models of water retention work well in the plant-available range of soil water.

The proposed water-retention curve is quite similar to other full-range soil-water retention models in most of the saturation range. However, the limiting behavior of matric pressure as dryness is approached is different: while most extended functions predict a finite matric pressure at zero water content, the present proposal predicts an infinite matric pressure according the adsorption theories. Therefore, in simulations using one or the other approaches one could expect differences in situations of low water content. Also, these differences may affect the calculations of organic chemicals transport, since adsorption is highly dependent on relative humidity.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial assistance received from the DGICYT of Spain, under project FIS2005-07194 and from the Generalitat de Catalunya (2005SGR-00735). We also acknowledge the support received from the DURSI and the European Social Fund.

References

- Amali, S., L. W. Petersen, and D. E. Rolston (1994), Modeling multicomponent volatile organic and water vapor adsorption on soils *J. Hazardous Mater.* 36, 89-108.
- Andraski, B. J., and E. A. Jacobson (2000), Testing a full-range soil water retention function in modeling water potential and temperature, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3081-3089.
- Baggio, P., C. Bonacina, and B. A. Schrefler (1997), Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media, *Transport Porous Med.* 28, 233-251.
- Bear, J., and Y. Bachmat (1991), *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers, Dordrecht.
- Bradley, R. S. (1936), Polymolecular adsorbed films, *J. Chem. Soc.* 139, 1467-1474.
- Brooks, R. H., and A. T. C. Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, in *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Brutsaert, W. (1982), *Evaporation into the atmosphere*, Kluwer academic publishers, Norwell.
- Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data, *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Campbell, G. S. (1974), A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data, *Soil Sci.* 117, 311-314.
- Campbell, G. S., and S. Shiozawa (1992), Prediction of hydraulic properties of soils using particle size distributions and bulk density data, in *International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Univ. of Calif. Press, Berkeley.
- Campbell, G. S., J. D. Jungbauer Jr., S. Shiozawa, and R. D. Hungerford (1993), A one-parameter equation for water sorption isotherms of soils, *Soil Science* 156(5), 302-305.
- Chen D., D. E. Rolston, and T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen D., D. E. Rolston, and P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen D., and D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Chiou, C. T., and T. D. Shoup (1985), Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-1200.

- de Seze, G., K. T. Valsaraj, D. D. Reible, and L. J. Thibodeaux (2000), Sediment-air equilibrium partitioning of semi-volatile hydrophobic organic compounds. Part I. Method development and water vapor sorption isotherm, *Sci. Total Environ.* 253, 15-26.
- Fayer, M. J., and T. L. Jones (1990), UNSAT-H Version 2.0: Unsaturated soil water and heat flow model, *Publ. PNL-6779*, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.
- Fayer, M. J., and C. S. Simmons (1995), Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.* 31, 1233-1238.
- Fink, D. H., and R. D. Jackson (1973), An equation for describing water vapor adsorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 116, 256-261.
- Gawin D, F. Pesavento, and B. A. Schrefler (2002), Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.
- Groenevelt, P. H., and C. D. Grant (2004), A new model for the soil-water retention curve that solves the problem of residual water contents, *European Journal of Soil Science* 55, 479-485.
- Hill, T. (1946), Theory of multimolecular adsorption from a mixture of gases, *J. Chem. Phys.* 14(4), 268-275.
- Ippisch, O., H.-J. Vogel, and P. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, *Adv. Water. Resour.* 29(12), 1780-1789.
- Jin, Y., and A. Jury (1996), Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 66-71.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Morel-Seytoux, H. J., and J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Nimmo, J. R. (1991), Comment on the treatment of residual water content in "A consistent set of parametric models for the two-phase flow of miscible fluid in the Subsurface" by L. Luckner et al., *Water Resour. Res.* 27, 661-662.

- Or, D., and M. Tuller (1999), Liquid retention and interfacial area in variably saturated porous media: Upscaling from single-pore to sample-scale model, *Water Resour. Res.* 35(12), 3591-3605.
- Orchiston, H. D. (1952), Adsorption of water vapor: I. Soils at 25 °C, *Soil Sci.* 76, 453-465.
- Patankar, S. V. (1980), *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Pennell, K. D., R. D. Rhue, P. S. C. Rao, and C. T. Johnston (1992), Vapor-phase sorption of *p*-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* 26, 756-763.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.
- Puri, A. N., E. M. Crowther, and B. A. Keen (1925), The relation between the vapour pressure and water content of soils, *J. Agric. Sci.* 15, 68-88.
- Rawls, W. J., and D. L. Brakensiek (1989), Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*, Kluwer Academic Publishers.
- Rhue, R. D., K. D. Pennell, P. S. C. Rao, and W. H. Reve (1989), Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces, *Chemosphere* 18(9-10), 1971-1986.
- Ross, P. J., J. Williams, and K. L. Bristow (1991), Equation for extending water-retention curves to dryness, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.
- Rossi, C., and J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Ruiz, J., R. Bilbao, and M. B. Murillo (1998), Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of VOC, and air humidity, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1079-1084.
- Schofield, R. K. (1935), The pF of the water in soil, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 3rd, II 38-48.
- Schrefler, B. A. (2004), Multiphase flow in deforming porous material, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.
- Silva, O. and J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Tuller, M., D. Or, and L. M. Dudley (1999), Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores, *Water Resour. Res.* 35(7), 1949-1964.

Valsaraj, K. T., and L. J. Thibodeaux (1988), Equilibrium adsorption of chemical vapors on surface soils, landfills and landfarms-a review, *J. Hazardous Mater.* 19, 79-99.

Valsaraj, K. T. (1995), Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics. Boca Raton: CRC Press Inc..

van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.

Vogel, T., M. Th. van Genuchten, and M. Cislserova (2000), Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions, *Adv. Water. Resour.* 24, 133-144.

Webb, S. W. (2000), A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region, *Water Resour. Res.* 36(6), 1425-1430.

Table 1. BET adsorption isotherm parameters from literature.

Source	Soil type	B	W _m (mg/g)
Puri et al. [1925]	5 different soils	15	6
id.	5 different soils	30	19
Orchiston [1952]	podzol from Otago	14.4	39.8
id.	red brown loam from North Auckland	15.2	33.3
id.	meadow soil from Great Barrier Island	13.0	37.3
id.	brown granular clay from North Auckland	15.2	29.8
id.	yellow-gray loam from Malborough	13.7	5.9
id.	alluvial from Canterbury	12.5	7.6
id.	peat soil from Canterbury	12.7	60.4
Chitou and Shoup [1985]	woodburn dry soil (silt soil, 21% kaolinite)	37.6	11.7
Valsaraj and Thibodeaux [1988]	montmorillonite (natural unheated)	21	12.56
id.	montmorillonite (preheated, 105 °C)	23.3	11.67
id.	montmorillonite (Mg-saturated, unheated)	28.4	11.67
id.	montmorillonite (H-saturated, unheated)	15.2	11.86
id.	montmorillonite (Na-saturated, unheated)	5.9	9.31
id.	montmorillonite (natural unheated at 35 °C)	19.6	12.07
id.	illite (natural unheated)	12.1	2.37
id.	illite (Ca-saturated, unheated)	9.2	2.67
id.	illite (Na-saturated, unheated)	8.5	2.83
id.	kaolinite (natural unheated)	37.8	0.17
id.	sand (green sand, unheated)	5	1.89
Rhue et al. [1989]	Li-kaolin	52	2.6
Penmel et al. [1992], Rhue et al. [1989]	Na-kaolin (kaolinite)	20	4.2
id.	silica gel	18	33.8
Amali et al. [1994]	Riverbed sand	25.7	2.3
id.	Yolo silt loam	17.6	8.5
Rutz et al. [1998]	sand	7.11	0.524
id.	limestone	36.29	0.0412
id.	clay	16.13	5.28
Chen et al. [2000]	Yolo silt loam	128.07	15
de Seze et al. [2000]	natural montmorillonite	21	13
id.	lake sediment	53	12.4

Table 2. Summary of soil fitting parameters.

Soil	B	W_m , mg/g	P_b , Pa	λ	θ_r	ϵ
^a Palouse	67.35	10.87	-4056	0.33	0.037	0.44
^a Palouse B	17.88	26.90	-2335	0.18	0	0.55
^a Walla Walla	16.50	8.46	-4043	0.35	0.030	0.39
^a Salkum	285.7	13.11	-8525	0.28	0	0.48
^a Royal	8.65	4.20	-5264	0.55	0.029	0.35
^a L-Soil	29.49	3.31	-1128	0.40	0.014	0.18
^b Rothamsted	1300	19.93	-12886	0.30	0	0.51
^c Yolo silt loam	128.07	15	-4614	0.27	0	0.55

^aCampbell and Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

^cChen *et al.* [2000a, 2000b]

Table 3. Goodness of the present soil-water retention function fit.

Soil	R^2 BET	RMSE	$(\Delta\theta_w)_{max}$ (v/v)	$\Delta\theta_p$ (v/v)
^a Palouse	0.993	0.106	0.0233	0.0039
^a Palouse B	0.991	0.160	0.0112	0.0031
^a Walla Walla	0.986	0.089	0.0056	0.0015
^a Salkum	0.996	0.136	0.0071	0.0026
^a Royal	0.997	0.102	0.0028	0.0008
^a L-Soil	0.998	0.185	0.0016	0.0007
^b Rothamsted	0.998	0.153	0.0071	0.0035
^c Yolo silt loam	0.955	0.007	0.0049	0.0020

^aCampbell and Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

^cChen *et al.* [2000a, 2000b]

Figure captions

Figure 1. Data-model comparison for the present soil-water retention function: (a) Palouse, (b) Palouse B, (c) Walla Walla, (d) Salkum, (e) Royal, (f) L-Soil, (g) Rothamsted.

Figure 2. Present soil-water retention model fitted to water adsorption data and Campbell model from Chen *et al.* [2000a, 2000b] (Yolo silt loam soil).

Figure 3. Comparison of water transport experimental data LW2 [Chen *et al.*, 2000b] and numerical simulation including the present soil-water retention function (a) percentage of initial water remaining in the soil, (b) water content profile at the end of the experiment.

Figure 4. Evolution of measured and calculated volumetric water content at different depths during LW2 experiment [Chen *et al.*, 2000b]. Nominal depths for experimental data: ● 1 cm, ○ 10 cm.

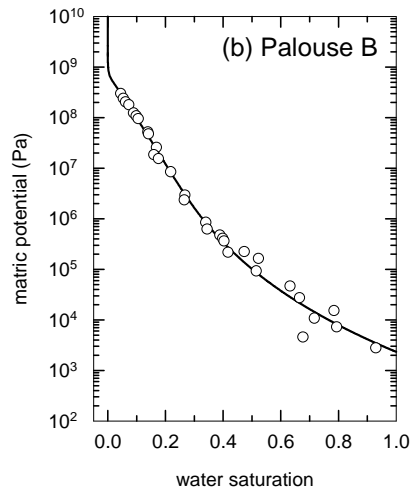
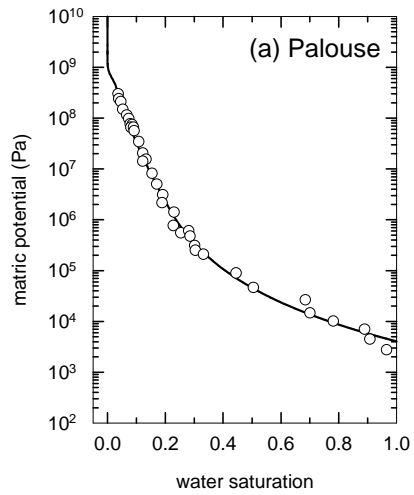


Figure 1(a)-(b)

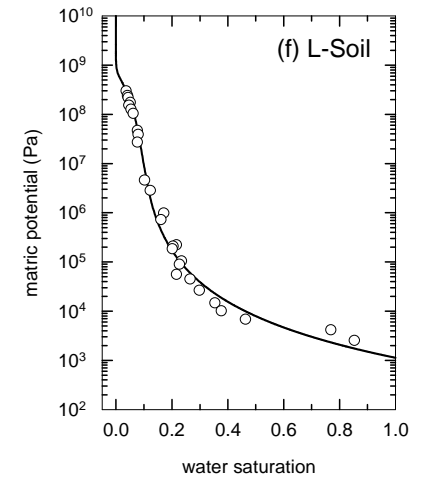
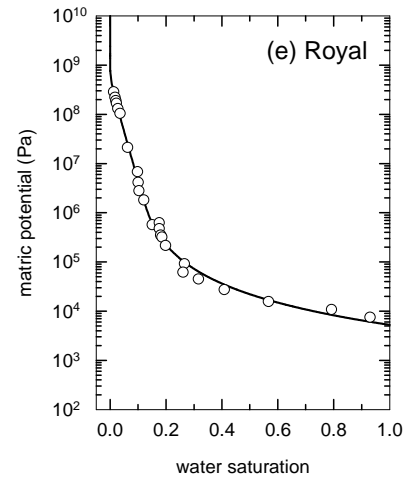


Figure 1(e)-(f)

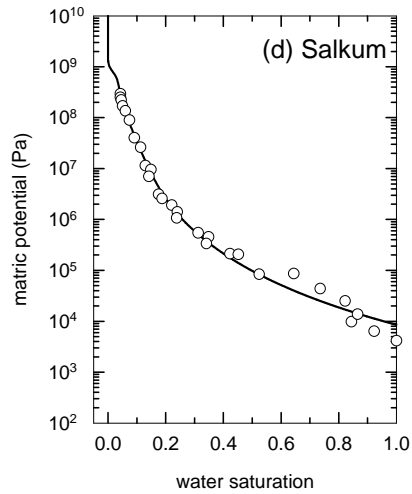
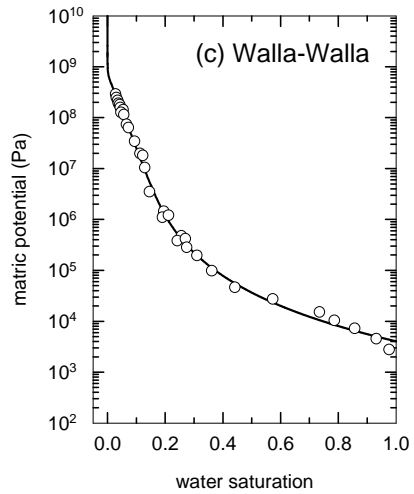


Figure 1(c)-(d)

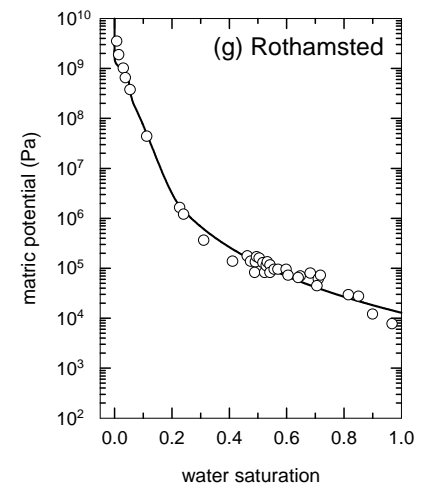


Figure 1(g)

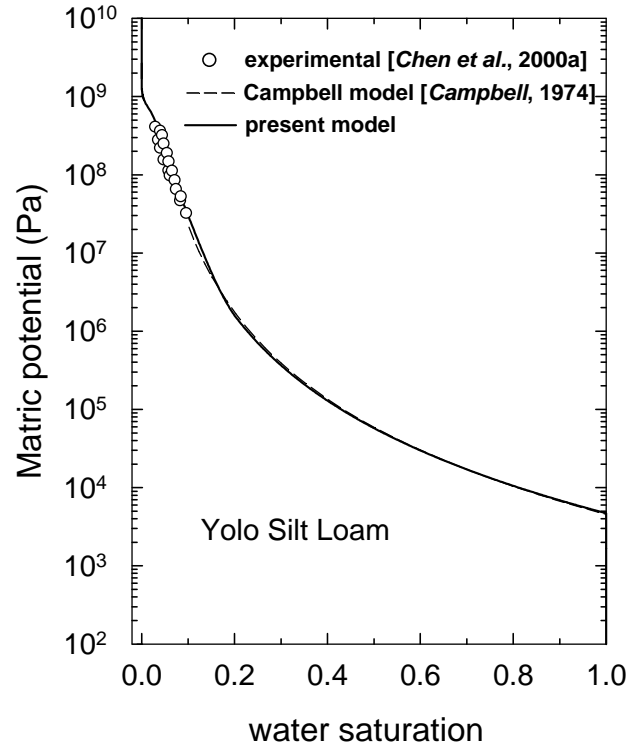


Figure 2

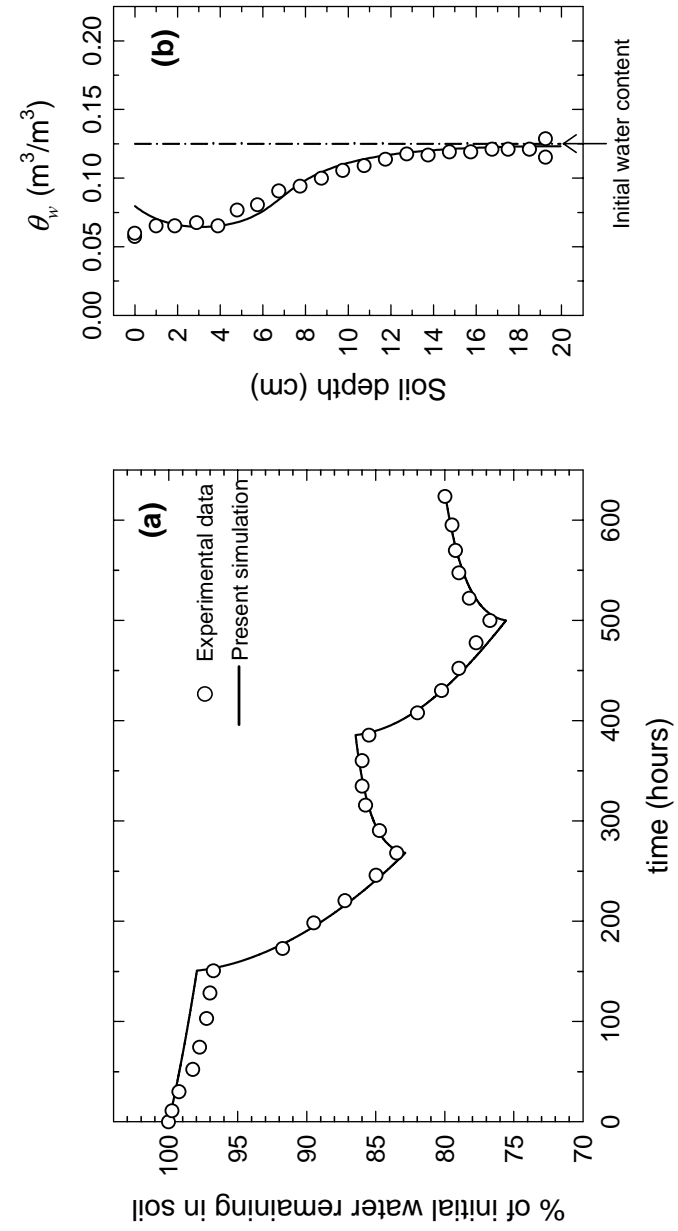


Figure 3

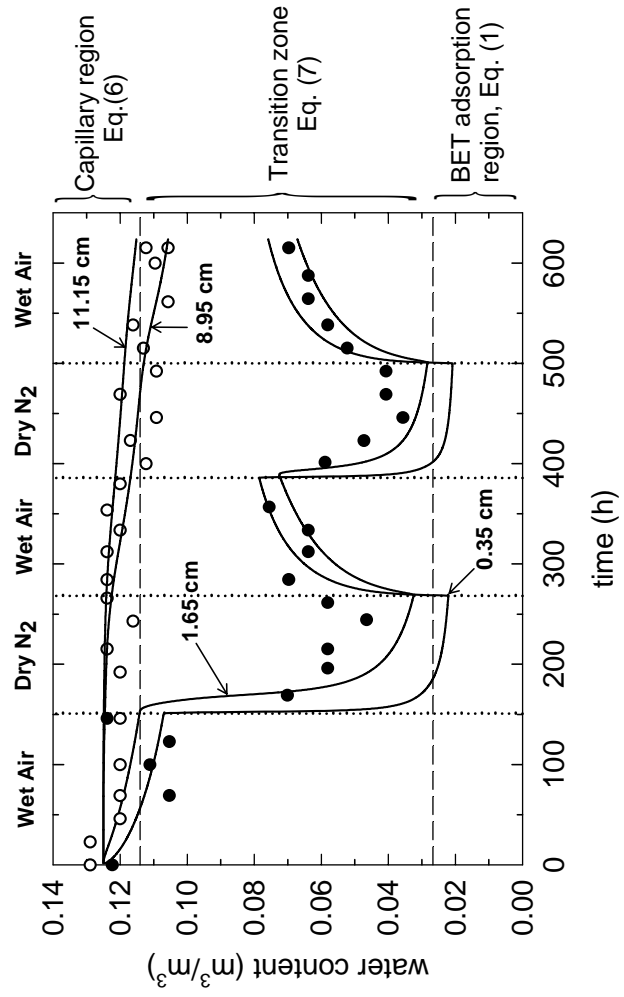


Figure 4

Non-Passive Transport of Volatile Organic Compounds Infiltrated from a Soil-Surface Disk Source

Orlando Silva and Jordi Grifoll*

Grup de Recerca de Fenòmens de Transport
Departament d'Enginyeria Química,
Universitat Rovira i Virgili,
Av. dels Països Catalans 26,
43007 Tarragona, Spain.

*Corresponding author. Tel.: +34 977 55 96 39; fax +34 977 55 96 21
E-mail addresses:
orlando.silva@urv.cat (O. Silva), jordi.grifoll@urv.cat (J. Grifoll)

Abstract

The presence of some chemicals in the vadose zone can affect the physical properties of the fluid phases leading to transport processes known as non-passive. Common numerical models do not account for the simultaneous interaction of various non-passive effects on unsaturated flow and transport. The unsaturated flow and non-passive transport model for water-soluble organic compounds previously developed by Silva and Grifoll (2007), was implemented in cylindrical coordinates with a top boundary condition that accounts for different zones of the surface to simultaneously be under infiltration or volatilization. The model was applied to the simulation of two-dimensional infiltration of aqueous mixtures of methanol from a disk source, its redistribution and volatilization in both homogeneous and heterogeneous soils. Simulations showed that methanol concentration significantly affects volumetric liquid content and concentration profiles, as well as the fraction of infiltrated mass of methanol that is released to the atmosphere. Concentration-dependent viscosity had the major impact on the liquid flow, and acted in the same or opposite direction of surface tension effects, depending on the composition and the magnitude of the concentration gradients developed in the soil. Heterogeneity favored the non-passivity as the differences in volumetric liquid content and normalized concentration of methanol became more pronounced during the transport through a soil composed by a clay lens embedded within a main matrix of sandy clay loam texture. Dispersion in the liquid-phase was the predominant mechanism that globally drives the methanol transport when dispersivity at saturation was set to 7.8 cm. However, for a dispersivity at saturation set to 1.0 cm, changes in surface tension due to variation in composition induced significantly higher liquid flow and convection in the liquid-phase was the most active transport mechanism, for homogeneous soils and highly concentrated infiltrating mixtures. On the contrary, since the clay lens and a higher drying of the surface dispersed the concentration gradients above the lens, for the heterogeneous soil experiment with a lower dispersivity liquid-phase dispersion was again the dominant transport mechanism.

1. Introduction

It is common in numerical models of flow and transport through the vadose zone to assume that flow and solute transport do not depend on composition (Grifoll and Cohen, 1996). Often this assumption is considered in order to simplify calculations, because with no concentration-dependent transport properties the governing equations are solved in an uncoupled fashion. However, some chemicals could be present in water at concentrations that affect the physical properties of the liquid and gas phases. Under this condition, the coupled transport of fluid phases and chemicals through the unsaturated zone becomes a highly interactive phenomenon, where matric pressure gradients can induce solute transport and, reciprocally, the mixture composition may change the transport properties and induce a given pattern of flow. The resulting transport processes are known as non-passive (Silva and Grifoll, 2007). Therefore, modeling of infiltration, redistribution and volatilization/evaporation of such aqueous mixtures should take into consideration their non-passive behavior.

Most of the previous research regarding non-passive transport through the vadose zone has mainly been focused on the dependence of a few properties (density, viscosity or surface tension) on composition (e.g. Boufadel et al., 1997, 1999; Smith and Gillham, 1994, 1999; Ouyang and Zheng, 1999). Often the tendency in these works has been to study separately the effects of each concentration-dependent properties on mass transport and flow. Systems that can exhibit non-passive transport include saline solutions (Boufadel et al., 1997, 1999; Weisbrod et al., 2004; Zhang et al., 2005), organic compounds as oxygenate gasoline additives (Ferreira et al., 2001; Da Silva and Alvarez, 2002; Deeb et al., 2002; McDowell and Powers, 2003), some pesticides (Ouyang and Zheng, 1999) and surfactant dissolutions (Smith and Gillham, 1994, 1999; Henry et al. 1999, 2001, 2002; Henry and Smith, 2002; Henry and Smith, 2006).

Although there are a number of numerical models that can be adapted to simulate some situations of non-passive solute transport through the vadose zone in multiphase systems, (e.g., STOMP, White and Oostrom, 2000; VST2D, Friedel, 2000), in most of them it is assumed that several properties are independent of the mixture composition. Recently, Silva and Grifoll (2007) formulated a detailed model to describe the non-passive transport of water-soluble chemicals in the unsaturated zone and used it to illustrate the infiltration and redistribution of alcohol-water mixtures. On the basis of previous studies about non-passive transport, already referenced in Silva and Grifoll (2007), these authors developed their model

that includes the dependence of density, viscosity, surface tension, molecular diffusion coefficient in the liquid phase, and gas-liquid partition coefficient on the aqueous mixture composition. The decrease in the gas-liquid partition coefficient at high capillary pressures was considered in accordance with Kelvin's equation for multi-component mixtures. One-dimensional (1D) simulations of methanol infiltration and redistribution in two different soils showed that the mixture composition significantly affects volumetric liquid content and concentration profiles, as well as the volatilization of the aqueous mixture.

Regardless of the usefulness of 1D modeling of solute transport and flow in the vadose zone, this approach is not capable of describing some phenomena that are inherent to the soil three-dimensional nature. There is no doubt that some systems and flow processes require a two-dimensional (2D) modeling approach (see e.g., Smith and Gillham, 1999; Henry and Smith, 2002; Henry et al., 2002; Henry and Smith, 2006). Particularly, multidimensional modeling may be more suitable in heterogeneous systems because they involve some characteristics that, excepting the case of uniform layered soils, can not be captured by 1D simulations. Some experimental and modeling studies have focused on the 2D transport of volatile organic compound through homogeneous soils, with non-passivity given by a dependence of density, viscosity and/or surface tension on composition (Ouyang and Zheng, 1999; Henry and Smith, 2002; Henry et al., 2002; Weisbrod et al., 2004; Henry and Smith, 2006). On the other hand, non-passive transport of some substances through heterogeneous soils may show coupling of mechanisms or processes that would not occur in homogeneous media. There are several studies showing the effect of porous medium heterogeneities on 2D flow and transport in the vadose zone (Pan and Wieranga, 1997; Walker et al., 1998; Wang and Feyen, 1998; Hofstee et al., 1998; Wildenschild and Jensen, 1999a, 1999b; Oostrom et al., 2003; Weisbrod et al., 2003; Taylor et al., 2004; Robert et al., 2006). Various of these works deal with the case of NAPL transport, including the effects of the surfactant addition, in soils composed by a main matrix containing one or more lenses of different textural class (Hofstee et al., 1998; Schroth et al., 1998; Walker et al., 1998; Rathfelder et al., 2001; Taylor et al., 2001; Ramsburg and Pennel, 2002; Oostrom et al., 2003; Ramsburg et al., 2004; Taylor et al., 2004). For instance, the work of Taylor et al. (2004) investigated the influence of ethanol concentration on the aqueous flow field and tetrachloroethene (PCE) mass recovery through a combination of numerical simulations and experiments, including 2D geometries. These experiments were conducted in a sand box to quantify the effects of ethanol addition to a nonionic surfactant solution (4% Tween 80) on PCE solubilization rate and capacity,

relevant solution properties, flushing solution delivery, and contaminant recovery. Density and viscosity dependent concentration relationships were incorporated into a numerical model (Rathfelder et al., 2001) to simulate fluid flow and DNAPL recovery. Results showed that small differences between flushing and resident solution density can strongly influence surfactant front propagation. Comparison between measured and predicted results indicated that accurate simulation of PCE recovery using ethanol amended flushing solution depended on coupled effects of mass transfer limitations, subsurface layering and solution density contrast.

Though there are in the literature some studies that deal with the modeling of 2D density-, viscosity- and/or surface tension- dependent flow (Ouyang and Zheng, 1999; Rathfelder et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Henry et al., 2002; Henry and Smith, 2006), there is a lack of studies about 2D simulations of non-passive transport of volatile organic compounds in the vadose zone, with several concentration-dependent transport properties. In particular, excepting the work of Henry and Smith (2006), there are not experimental or numerical researches regarding with the non-passive transport effects on infiltration from a line or disk source. Additionally, in modeling studies non flow boundary conditions are often specified on the soil surface instead of volatilization/evaporation boundary conditions, because the lesser complexity associated in the numerical resolution. However, the combination of infiltration from a line or disk source and volatilization boundary conditions at the soil surface provides a more realistic description of the physical processes that occur, for instance, in spills at field scale. Accordingly, in the present work we apply the unsaturated flow and non-passive transport model for water-soluble organic compounds previously developed by Silva and Grifoll (2007), to simulate the infiltration of methanol-water mixtures from a disk source both into 2D homogeneous and heterogeneous soils, its redistribution within the soil and volatilization to the atmosphere.

2. Basic equations and numerical resolution

The detailed equations of the non-passive transport model used in this work and the details of its implementation in a one-dimensional system are given elsewhere (Silva and Grifoll, 2007). A brief description of the main features of the model and the implementation details in two-dimensional cylindrical coordinate system (r, z) are given below.

2.1. Balance equations

The unsaturated soil system considered consists of liquid (l), gas (g) and solid (s) phases. Components that may be present within these phases are water, dry-air and $N-2$ water-soluble organic compounds. Inter-phase mass transfer is modeled assuming local phase equilibrium. The mass-conservation equation for component k under isothermal conditions is given by (Silva and Grifoll, 2007)

$$\frac{\partial \varphi_k C_i^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_i^k + \mathbf{J}_g^k + \beta_k C_i^k) \quad (1a)$$

$$\varphi_k = \theta_l + \theta_g H_{gl}^k + \theta_s H_{sl}^k \quad (1b)$$

$$\beta_k = \mathbf{q}_l + \mathbf{q}_g H_{gl}^k \quad (1c)$$

where C_i^k (kg/m^3) is the concentration of component k ($k = 1, \dots, N$) in the phase i ($i = l, g, s$), θ_i (m^3/m^3) is the volumetric fraction of that phase, \mathbf{q}_i (m/s) is the specific discharge of the fluid phase i , and $H_{ij}^k = C_i^k / C_j^k$ are the partition coefficients for component k between phases i and j . The specific discharge of phase i , \mathbf{q}_i , is given by the generalized Darcy's law (Bear and Bachmat, 1991)

$$\mathbf{q}_i = -\frac{\mathbf{k}^{k_{ri}}}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i g \mathbf{e}_z) \quad (2)$$

In Eq. (2), \mathbf{k} is the intrinsic permeability tensor of the soil (m^2), g (m/s^2) is the acceleration of gravity, \mathbf{e}_z is a unit vector in the vertical direction (positive upwards), k_{ri} is the relative permeability (dimensionless), ρ_i (kg/m^3) is the density, μ_i ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$) is the dynamic viscosity, and P_i (Pa) is the pressure of the phase i . The diffusive-dispersive mass flux vector \mathbf{J}_i^k ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) is given by

$$\mathbf{J}_i^k = -\theta_i \mathbf{D}_i^k \nabla C_i^k \quad (3)$$

where \mathbf{D}_i^k (m^2/s) is the diffusion-dispersion tensor for component k in the phase i (Bear and Bachmat, 1991). Assuming that dry-air is present neither in the liquid- nor in the solid-phases, only the gas-phase transport was considered for the dry-air mass conservation equation

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

where C_g^a is the dry air concentration in the gas-phase. The diffusive-dispersive mass flux vectors of air in the gas-phase, \mathbf{J}_g^a ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$), and water in the liquid-phase, \mathbf{J}_l^w ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$), were calculated from the condition of zero sum of diffusive-dispersive mass fluxes of all components in each fluid phase

$$\mathbf{J}_g^a = - \sum_{k=1, k \neq a}^N \mathbf{J}_g^k \quad (5a)$$

$$\mathbf{J}_l^w = - \sum_{k=1, k \neq a, w}^N \mathbf{J}_l^k \quad (5b)$$

It is very common when modeling solute transport in variably-saturated soils to assume the condition of constant partition coefficients. Nevertheless, some authors have provided general thermodynamic-based relationships describing the gas-liquid equilibrium for multicomponent liquid mixtures in unsaturated soils (Defay et al., 1966; Rowlinson and Widom, 1984; Shapiro and Stenby, 1997), including salt effects on water vapor pressure and liquid pressure for unsaturated soils (Burns et al., 2000a, 2000b). Accordingly, in the present model the gas-liquid partition coefficient, H_{gl}^k , is assumed to be dependent on solute concentration and soil-liquid content (Chen et al., 2000; Chen and Rolston, 2000; Silva and Grifoll, 2007) as given by

$$H_{gl}^k = H_{gl}^{*k} \exp\left(\frac{P_M \hat{V}^k}{RT}\right) \quad (6)$$

where the exponential term accounts for the Kelvin's effect in multicomponent liquid mixtures (Defay et al., 1966; Rowlinson and Widom, 1984). In Eq. (6), \hat{V}^k (m^3/mol) is the

partial molar volume of component k in the liquid-phase, R is the universal gas constant, $P_M = P_l - P_g$ (Pa), is the matric pressure of the liquid and T (K) the temperature. The gas-liquid partition coefficient for plane interfacial surfaces corresponds to the dimensionless Henry's law constant, H_{gl}^{*k} , and its dependence on component concentration was calculated from the liquid-vapor equilibrium condition (Valsaraj, 1995)

$$H_{gl}^{*k} = \gamma^k \frac{P_{vap}^k \hat{V}_m^k}{RT} \quad (7)$$

in which p_{vap}^k (Pa) is the vapor pressure of component k , \hat{V}_m^k (m^3/mol) is the partial molar volume of the liquid mixture, and γ^k (dimensionless) is the activity coefficient of component k . Matric pressure was defined originally to be applied under the action of capillary forces and not under adsorptive forces. In very dry soils, the small quantity of liquid in the medium is no longer under the influence of capillary forces and then, strictly, the original matric pressure definition is not applicable. However, as Baggio et al. (1997) suggested, matric pressure can be defined as $P_M = -\Delta h / \hat{V}_m^k$, where Δh (J/mol) refers to the enthalpy difference between the vapor in the gas-phase and the condensed and/or adsorbed liquid-phase, excluding the latent enthalpy of vaporization. Taking this definition, matric pressure and Kelvin's equation can be applied all the range of water content from saturation to complete dry conditions (Gawin et al., 2002; Schrefler, 2004).

2.2. System description and boundary conditions

The 2D version of the non-passive transport model described previously was implemented in cylindrical coordinates and used to simulate the infiltration, redistribution and volatilization/evaporation of methanol-water mixtures in unsaturated soils. The 2D domain considered in the simulations is shown in Fig.1. When imposing boundary conditions at the soil surface, two zones were distinguished: zone A and zone B. Zone A, which extends from $r = 0$ to $r = r_c$, is a disk source infiltration zone where a constant liquid infiltration flux, q_{l0} (m/s), is imposed from $t = 0$ to $t = t_c$, followed by evaporation/volatilization for $t > t_c$. In zone B, which extends from $r = r_c$ to $r = R_0$, evaporation/volatilization is allowed along the all simulation.

When zone A was under infiltration, the top boundary condition for transport of each component k , in this zone (Eq. (1)) was the component mass flux in the z -direction at the surface, N_0^k (kg/m² s), calculated as

$$N_0^k = q_{i0} C_{i,in}^k \quad (8)$$

where $C_{i,in}^k$ (kg/m³) is the given concentration of component k in the infiltrating liquid. In zone B and for $t > t_c$ in zone A, the evaporation/volatilization mass flux for component k at the surface was calculated considering a mass transfer limitation from the soil surface to the bulk atmosphere (Brutsaert, 1975; Grifoll and Cohen, 1996)

$$N_0^k = k_0^k (C_b^k - C_{g0}^k) \quad (9)$$

In Eq. (9), k_0^k (m/s) is the atmosphere-side mass transfer coefficient for component k , C_b^k (kg/m³) is the background concentration of component k in the atmosphere, and C_{g0}^k (kg/m³) is the concentration of component k in the gas-phase at the soil surface. For given values of wind velocity, soil roughness and Schmidt number of the chemical volatilized, the mass transfer coefficients, k_0^k , were estimated with the semi-empirical correlation proposed by Brutsaert (1975) developed for neutral atmospheric conditions. In all cases the boundary condition at the bottom, $z = L$, was set as zero diffusive and dispersive fluxes and zero matric pressure gradient. Also it was assumed zero radial fluxes at the lateral boundary. The lower gas-phase boundary condition was set as a no-flow boundary while the upper gas-phase boundary condition was a constant atmospheric pressure.

2.3. Dispersivities, soil-water retention curve and physico-chemical properties

The diffusion-dispersion tensor for component k in the phase i , \mathbf{D}_i^k (m²/s), was calculated as

$$\left(\mathbf{D}_i^k\right)_{xy} = \left(\frac{D_{0i}^k}{\tau_i} + \alpha_{Ti} \frac{\|\mathbf{q}_i\|}{\theta_i}\right) \delta_{xy} + (\alpha_{Li} - \alpha_{Ti}) \frac{q_{xi} q_{yi}}{\theta_i \|\mathbf{q}_i\|} \quad (10)$$

$x, y = z, r$

where q_{zi} and q_{ri} (m/s) are the axial and radial components of the i -phase specific discharge, $\|\mathbf{q}_i\|$ is the magnitude of this flux, α_{Li} and α_{Ti} (m) are the longitudinal and transversal dispersivities, δ_{xy} is the delta Kronecker function, D_{0i}^k (m²/s) denotes the molecular diffusion coefficient in the phase i , and τ_i (dimensionless) is the tortuosity of phase i . Tortuosities, τ_g and τ_l , were evaluated according to the first model of Millington and Quirk as suggested by Jin and Jury (1996), i.e. $\tau_i = \varepsilon^{2/3}/\theta_i$, where ε is the soil porosity. In any phase it was assumed transversal dispersivity to be 10% of the longitudinal dispersivity. This longitudinal dispersivity is calculated as a function of the volumetric phase content, in accordance with the correlation proposed by Grifoll et al. (2005)

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}^0 (13.6 - 16S_i + 3.4S_i^5) \quad (11)$$

in which $S_i = \theta_i/\varepsilon$ is the actual saturation of phase i and α_{Li}^0 is the longitudinal dispersivity at saturation. Grifoll and Cohen (1996) used a similar approach to Eq. (11). Although the empirical longitudinal dispersivity model represented by Eq. (11) is not of general applicability, it has been adopted here to illustrate a general trend of dispersivity behavior (Grifoll and Cohen, 1996). The calculation of dispersivities according Eq. (11) requires the value of dispersivity at saturation, α_{Li}^0 . In this work, we assumed $\alpha_{Li}^0 = 7.8$ cm for both the liquid and the gas phases, value suggested by Biggar and Nielsen (1976) for saturated soil conditions in an agricultural field (Nielsen and Biggar, 1973). Note that in their work, Nielsen and Biggar (1973) measured dispersivities in ponded soils of several textures (loam, clay loam, silty clay, silty clay loam) under steady state infiltration conditions at depths between 30.5 and 182.9 cm, infiltration pore velocities between 1.3 and 105.4 cm/day, while hydraulic conductivities at saturation ranged from 0.3 to 70 cm/day. In the simulations of the present work, the selected soils and process conditions were, most of the time, within the range of values above described.

1D simulations of transport of methanol-water mixtures in homogeneous soils carried out by Silva and Grifoll (2007) showed that, at least close to the soil surface where volatilization and evaporation occur, the soil may reach levels of very low water content ($\theta < 0.10$). More severe dryness conditions are expected for the 2D case. Therefore, to simulate these situations realistically the model includes an extended version of the Brooks-

Corey (BC) soil-water retention curve proposed by Rossi and Nimmo (1994) (RN), which is given as

$$P_{M,w}(S_l) = \begin{cases} P_d e^{-S_l/\alpha_{RN}} & ; 0 \leq S_l < S_{ij} \\ P_b S_e^{-1/\lambda} & ; S_{ij} \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (12)$$

where $P_{M,w}$ (Pa) is the matric water pressure and $S_e = (S_l - S_{lr})/(1 - S_{lr})$ is the effective liquid saturation, while P_b (Pa) (bubble or air-entry pressure), λ (pore size distribution index), and θ_{lr} ($S_{lr} = \theta_{lr}/\epsilon$) (residual volumetric water content) are the classical BC parameters. The oven dry matric water pressure, P_d , was taken as 980 MPa, as suggested by Rossi and Nimmo (1994). The parameters α_{RN} and θ_{ij} ($S_{ij} = \theta_{ij}/\epsilon$), introduced by these authors, were computed as functions of the classical BC parameters, following the method proposed by Morel-Seytoux and Nimmo (1999). Liquid-phase relative permeability was calculated as a function of liquid saturation from the soil-water retention curve and the model of Burdine (1953)

$$k_{rl} = S_l^2 \frac{I(S_l)}{I(1)} \quad (13)$$

where the integral function $I(S_l)$ is given as

$$I(S_l) = \begin{cases} \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S_l/\alpha_{RN}} - 1) & ; 0 \leq S_l < S_{ij} \\ \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S_{ij}/\alpha_{RN}} - 1) + \frac{\lambda}{\lambda + 2} \frac{(1 - S_{lr})}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{ej}^{1+2/\lambda}) & ; S_{ij} \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (14)$$

Given a volumetric liquid content, the matric pressure for pure water as given by Eq. (14) has been scaled for mixtures of composition C_l^m as (Leverett, 1941)

$$P_M = \frac{\sigma(C_l^m)}{\sigma_w} P_{M,w} \quad (15)$$

where σ_w (N/m) is the surface tension of water and $\sigma(C_l^m)$ (N/m) is the surface tension of the liquid mixture.

The assumption of non-passive transport implies that some physical properties of the methanol-water mixtures depend on composition. The dependencies of surface tension, liquid density, liquid viscosity and liquid diffusion coefficient on methanol concentration have been described by a polynomial function as given by Silva and Grifoll (2007). On the other hand, diffusion coefficients of methanol and water in the gas-phase were taken as constants, with values $D_{0g}^m = 1.6 \times 10^{-5}$ m²/s (Grifoll and Cohen, 1996) and $D_{0g}^w = 2.6 \times 10^{-5}$ m²/s (Reid et al., 1987), respectively.

Partial molar volumes and the activity coefficients, according to Eqs. (6) and (7), are required to calculate the gas-liquid partition coefficients for methanol and water. Activity coefficients for water and methanol were calculated using Wilson's equation (Kyle, 1999) with the parameters suggested by Gmehling et al. (1988). Molar volumes were calculated following the procedure described by Lide and Kihiaian (1994), who suggested the Redlich-Kister equation to calculate molar excess volumes. The gas-liquid partition coefficient of water, H_{gl}^{w*} , increases monotonically from 1.73×10^{-5} , in absence of methanol, to the limiting value 6.14×10^{-5} as the pure methanol condition is approached. The partition coefficient for methanol, H_{gl}^{m*} , reaches a minimum value of 1.61×10^{-4} when $C_l^m = 405$ kg/m³ and then increases progressively to 2.17×10^{-4} , which is the value for pure methanol. Adsorption of methanol onto the soil-solid phase was assumed to be described by a constant partition coefficient $H_{sl}^m = 3.7 \times 10^{-3}$, estimated for a soil with 2% of organic matter (Grifoll and Cohen, 1996).

2.4. Numerical procedure

The governing partial differential equations, Eqs. (1) and (4), were discretized spatially and temporally in algebraic form using the finite volumes method (Patankar, 1980) with a fully implicit scheme for time integration. The non-linear discretized governing equations were solved using the multivariable Newton-Raphson iteration technique (Kelley, 1995). Volumetric liquid content, dry-air concentration in the gas-phase and the methanol concentration in the liquid-phase were selected as primary variables. The Jacobian coefficient matrix was approximated using a finite difference approximation (Kelley, 1995). The linear system of equations formulated in the Newton-Raphson method was solved for the correction

to the primary variables by the iterative Preconditioned Biconjugate Gradient Method (Press et al., 1992; Kelley, 1995). The preconditioner matrix was the diagonal part of the Jacobian coefficient matrix (Press et al., 1992). Values for the convergence criterion and maximum number of Newton-Raphson have been defined conveniently as input parameters. The convergence criterion was defined respect to the maximum residual of each mass balance equation, normalized by the sum of the mass fluxes absolute values. The tolerance employed in all simulations was 10^{-7} while the maximum number of Newton-Raphson iterations was set to 50. If the convergence limit was not satisfied after 50 iterations, the time step was reduced to 50% and the calculation was restarted from the end of the previous time step. Otherwise, if the convergence was attained within the maximum number of iterations, the time step was doubled without exceeding a maximum $\Delta t_{max} = 120$ s, and a new time step was initiated.

A $L = 0.5$ m, $R_0 = 0.5$ m domain was discretized using a uniform 0.005 m cell spacing in the z -direction and a uniform 0.0116 m cell spacing in the r -direction, resulting in $N_z \times N_r = 100 \times 43 = 4300$ cells. The sensitivity of the numerical solution to grid spacing and time step was analyzed for Test case 1 as it is described in section 3.1 below. For the standard grid and maximum time step, as given above, maximum discrepancies between the numerical results and the exact values are expected to be less than 0.2% in volumetric liquid content and less than 2% in methanol concentration.

To check the numerical algorithm, we simulated the infiltration, redistribution and volatilization of an aqueous mixture of methanol into a sandy clay loam soil, mimicking a 1D situation by fixing the same top boundary condition along the entire surface. The results from this simulation were compared with the 1D non-passive transport solution reported by Silva and Grifoll (2007) with a maximum discrepancy less than 1%. Also, the rapid infiltration of water into a two-dimensional cylindrical system of loamy sand described in Gastó et al. (2002) was reproduced and compared with their fine grid solution giving a discrepancy less than 0.5%.

3. Results and Discussion

The impact of the non-passive behavior on the infiltration and redistribution of methanol-water mixtures in two-dimensional systems is illustrated in two test cases in which different soils were used. For every test, three numerical experiments were performed, each one with different methanol concentration in the infiltrating mixture. These concentrations

were chosen as 5, 50 and 90% w/w to cover the range of $C_{l,in}^m$ from dilute to highly concentrated mixtures.

The first test case was for the infiltration into a homogeneous sandy clay loam soil (Fig. 2a). In the second test case, the soil was assumed to be heterogeneous and composed by a cylindrical block of clay texture embedded within a coarser matrix of sandy clay loam soil texture, as shown in Fig. 2b.

Test 1D simulations previously reported by Silva and Grifoll (2007) showed that the convective gas-phase component did not contribute effectively to the transport of methanol and water in sandy clay loam and silty clay soils and increased the simulation time significantly. Therefore, the results presented in the next sections were obtained by neglecting gas-phase advection when solving the numerical model.

Both in homogeneous and heterogeneous experiments, the upper boundary condition for a first period of $t_e = 72$ hours was set as an infiltration rate of $q_{i0} = 0.3$ cm/h in zone A ($r_c = 0.1$ m) and volatilization in zone B (see Fig. 1), followed by 96 hours in which the methanol and water were allowed to volatilize in both zones (Eq. (10)). The background concentration of methanol in the atmosphere was assumed to be zero, while the background concentration of water in the atmosphere was calculated assuming a constant relative humidity of 40%. The initial conditions were a uniform volumetric water content of 0.128 m³/m³ and zero methanol concentration throughout the domain. This volumetric water content was attained by fixing a matric potential of -100 m in the sandy clay loam main matrix and -1490 m in the clay lens (see Fig. 2). These values were calculated using the hydraulic parameters for Eqs. (13), (14) and (15), taken from Rawls and Brakensiek (1989) as typical values for sandy clay loam and clay soils, which are given in Table 1.

3.1. Test case 1: Homogeneous soil

The first case study involved three simulations of the infiltration of a methanol-water mixture into a homogeneous sandy clay loam soil (Fig. 2a), each one with different methanol concentration of the infiltrating liquid, $C_{l,in}^m = 39.3$ kg/m³ (5% w/w), 393.3 kg/m³ (50% w/w) and 707.9 kg/m³ (90% w/w).

Sensibility of the numerical solution to the grid size and time step

Six simulations with different grids were run for a maximum time step of $\Delta t_{max} = 120$ s and the mixture at 90% w/w for which more noticeable non-passive effects are expected. One of these simulations corresponds to the selected grid that was described in the section 2.4, and that involved $N_z \times N_r = 100 \times 43$ cells. The other five simulations were run also with uniform grids constructed by halving or doubling the grid spacing in the radial and axial directions. These grids involved $N_z \times N_r = 25 \times 43, 33 \times 43, 50 \times 43, 25 \times 86$ and 50×86 cells, which gives two sets of simulations for z -direction grid spacing analysis and also two sets of simulations for r -direction grid spacing analysis. The latter showed insignificant variation of the results to r -direction grid spacing. For axial grid spacing analysis, as observed by Silva and Grifoll (2007) in the 1D non-passive transport of methanol-water mixtures in unsaturated soils, here it also was found that, at the end of simulation ($t = 168$ h), the major discrepancies in volumetric liquid content and concentration were localized along the soil surface (zone A). The volumetric liquid content and methanol concentration at the surface, both at $r = 0$ and $r = r_c$, obtained at the end of the simulations were extrapolated to an infinite number of control volumes, θ_{i0}^∞ and C_{i0}^∞ . This was accomplished using the results data available for $N_z = 25, 34, 50$ and 100 and a constant $N_r = 43$. Fig. 3 shows the ratio of θ_{i0} and C_{i0} to their extrapolated value θ_{i0}^∞ and C_{i0}^∞ as a function of the inverse of the number of control volumes, $1/N_z$. Deviations from the extrapolated volumetric liquid content for the selected grid ($N_z = 100$) were less than 0.2% (Fig. 3a). Deviations were higher in the case of methanol concentration. However, for the selected grid, the relative deviation was less than 2% (Fig. 3b). In addition, two simulations were run using maximum time steps of 30 and 60 s, but the differences in C_{i0} respect the results for $\Delta t_{max} = 120$ s were also less than 2%, indicating that the selection of this maximum time step was appropriate.

Flow and redistribution of the liquid mixture

Fig. 4 shows the volumetric liquid content (Fig. 4a-c) and the normalized concentration (Fig. 4d-f) profiles at the end of the simulation ($t = 168$ h) for the three infiltrating mixtures. Normalization of concentration has been carried out with respect $C_{i,in}^m$ in order to emphasize the non-passive behavior. In case of passive transport, the normalized concentration profiles in Fig. 4d-f should be independent of concentration and would coincide

in a unique figure because the solute transport equation (Eq. (1)) is linear when the coefficients do not depend on the solute concentration (Silva and Grifoll, 2007).

For the present non-passive transport simulations, the different infiltrating aqueous mixtures of methanol evolve towards a different distribution of liquid-phase and normalized concentration, which makes clear the deviations one can expect when the dependency of physical properties on composition are not taken into account. As shown in Fig. 4a-c, at the end of the simulations ($t = 168$ h) relative significant differences in volumetric liquid content have been developed in the region of center of mass of the profile, or “blob” region, around $z = 0.2$ m. Also, small differences are observed both in the region close to the surface and in the liquid front advance. Silva and Grifoll (2007) found that the differences in volumetric liquid content profiles for different $C_{i,in}^m$, are caused by a combination of three factors: i) the dilution effect on the incoming mixture caused by the initial pure water in the soil, ii) differences in the liquid-phase flow caused by changes in viscosity, density and surface tension, and iii) the volatilization of the mixture.

First, we note that the specific gravity of the mixture changes monotonically from 1.0 for pure water to 0.786 for pure methanol. Then, when methanol dilutes in water, the volume of the mixture shrinks because the non-ideal mixing effect (Silva and Grifoll, 2007). The non-additivity of volumes principle and the density concentration-dependent relationship implies that the non-ideal mixing effect, calculated as percentage of the infiltrated liquid volume that vanishes due to the non-ideality, cannot exceed a 3.8% for any aqueous mixture of methanol. On the other hand, the volatilized volume of liquid was calculated by integration of the volatilization/evaporation fluxes given by Eq. (9), divided by the density of the mixture at surface. In order to make comparisons between the different $C_{i,in}^m$ cases that are independent of the domain size, it is convenient to subtract from the volatilized volume of liquid the volume of water that evaporates in absence of infiltration. This difference, expressed as percentage of the infiltrated volume of liquid was 38.8%, 31.1% and 34.1% for 5%, 50% and 90% w/w mixtures, respectively. These percentages seem to be inconsistent with the degree of drying of the top soil observed in Fig. 4a-c, where it is apparent that the infiltration of the 90% w/w mixture led to a higher drying in this zone. However, they result from a combination of the volatilization/evaporation fluxes (Eq. (9)) and the effect of concentration-dependent viscosity on the liquid flow. First, it was found that more than the half of the volatilized volume of liquid was released to the atmosphere during the infiltration period (first 72 hours), and this amount was higher for more concentrated infiltrating mixtures. During this

period, the intermediate and more concentrated mixtures flow more slowly because its higher viscosity, and consequently, by remaining close to the surface for a longer period, undergo a higher volatilization near $r = r_c$ within zone B. Secondly, the volume of the liquid volatilized after infiltration (next 96 hours) was lower for the more concentrated mixture due mainly to viscosity effects. Once the top-soil became enough dry on the zone A after infiltration, because its higher viscosity, the more concentrated mixture cannot flow upward as faster as the more dilute mixture do. The liquid-phase transport of water and methanol from inside to the surface is reduced in this zone. Consequently, because the volatilization rate at the surface is low for low concentrations of methanol and the evaporation rate is low for low concentrations of water, the volume of volatilized liquid decreases.

Figures 4a-c also show that the “blob” region with relatively high liquid content ($0.15 < \theta_l < 0.17$), located approximately at 2-cm depth, increases and becomes shallower as the infiltrating mixture was more concentrated in methanol. These differences in behavior are the consequence of the dependence of dynamic viscosity on concentration. To illustrate the effect of viscosity in these different experiments, Fig. 5 shows the contour plot of the liquid-phase dynamic viscosity for the three experiments normalized respect the viscosity of pure water. It is apparent that whereas this viscosity is almost equal to the value for water in all the domain at the end of the first experiment (Fig. 5a), increases appreciably in a small volume around 0.15-m depth in the second experiment (Fig. 5b) and is more than 1.8 times the viscosity of pure water in a large volume that goes from a few centimeters below surface to the depth of 0.15 m in the third experiment (Fig. 5c). In order to show that the concentration-dependent viscosity was the main responsible for the differences in volumetric liquid content depicted in Fig. 4a-c, a new simulation with a constant viscosity and equal to the pure water viscosity was run for the 90% w/w experiment. The liquid content distribution at the end of this experiment is shown in Fig. 6, that should be compared to the volumetric liquid content distribution for non-passive transport (Fig. 4c). As shown in Fig. 6, constant viscosity causes lower local volumetric liquid content, and led to a profile that is similar to the volumetric liquid content profile obtained for concentration-dependent viscosity with a 50% w/w infiltrating mixture (see Fig. 4b) This shows that the increased viscosity at the end of the 90% w/w experiment with concentration-dependent viscosity contributes to maintain the large region of high liquid content depicted in Fig 4c. Although for the more dilute infiltrating mixture the total amount of liquid within the soil was higher, the infiltration of the more concentrated mixture (90% w/w) yields higher local volumetric liquid contents. It is

noteworthy that, for all the mixtures, the location of the maximum liquid content zone (Fig. 4a-c) was below the location of maximum concentration level (Fig. 4d-f). In fact, the distance between these two depths, i.e., between the centers of mass of moisture and concentration profiles, increased from 3.6 cm for the 5% w/w mixture to 7.4 cm for the 90% w/w mixture. One could expect that the higher volumetric liquid contents caused by the infiltration of the more concentrated mixture were due to an increase in the liquid flow induced by a higher reduction in surface tension (Smith and Gillham, 1994, 1999). Nevertheless, Silva and Grifoll (2007) found that for 1D non-passive transport of methanol-water mixtures and a dispersivity of 7.8 cm, the contribution to the matric pressure gradient caused by changes in the composition of the mixture through its impact on surface tension, was small. This further confirms that the main responsible for the higher volumetric liquid contents observed in the 90% w/w case is the effect of a higher viscosity on the hydraulic conductivity (Eq. (2)), which yields a slower liquid flow in both axial and radial directions.

The maximum relative difference in volumetric liquid content established between 5% and 90% w/w profiles was about 155% at $z = 1.25$ cm, $r = 22.2$ cm. Additionally, because of the combined effect of volatilization, viscosity and surface tension dependent flow, and non-ideal mixing, the liquid front position (given by an isovolumetric curve at the initial volumetric liquid content value) for the more dilute mixture (5% w/w) advanced almost 7% more than for the more concentrated one.

Distribution of concentration and transport mechanisms

To analyze the differences shown in Fig. 4d-f, it is important to note first that the gas-liquid partition coefficient for methanol is between 6 and 10 times higher than for water (Silva and Grifoll, 2007). Higher overall volatilization rates are therefore expected for more concentrated mixtures. The differences in the normalized methanol concentration profiles developed at the top soil and near zone A, are largely due to methanol transfer limitations from inside the soil to the surface, which are higher for the more dilute mixture (5% w/w). This is shown in Fig. 4d-f, where we find a large difference between the three concentration profiles established in the first 5 cm adjacent to the soil surface. The maximum relative difference in the normalized methanol concentration between 5% and 90% w/w profiles was about 173% at $z = 2.75$ cm, $r = 29.8$ cm. In their work, Silva and Grifoll (2007) simulated the 1D non-passive transport of aqueous mixtures of methanol in the same soil and similar boundary conditions, finding that for a dispersivity value of 7.8 cm, the predominant

mechanism in the transport of methanol through the soil was dispersion in the liquid-phase, with a major contribution from gas-phase diffusion near the surface during the volatilization period. As expected because the similarity with the 1D non-passive numerical experiment, at $t = 168$ h, the predominant mechanism in methanol transport in the present 2D homogeneous soil simulations with a saturated dispersivity of 7.8 cm was also dispersion in the liquid-phase. The liquid-phase convection had a little contribution in the transport of the more concentrated infiltrating mixture (90% w/w). Also, the gas-phase diffusion is not an active mechanism for methanol transport, except very close to the soil surface and when the composition of the infiltrating mixture is higher than 50% w/w. In these circumstances the soil close to the surface is very dry (see Fig. 4b-c) and in this region no mechanism in the liquid-phase is able to transport the methanol. Diffusion in the gas-phase is therefore the only active mechanism in this thin region. The methanol concentration gradient that drives the gas-phase diffusion is magnified by the Kelvin effect that decreases the concentration of methanol close to the surface, as the soil becomes drier. In the numerical experiments with 90% w/w and 50% w/w mixtures there were lower liquid saturation close to the surface, which induced higher gas-phase diffusive fluxes. For the 5% w/w mixture, the top soil is less dry because volatilization is lower for lower concentrations of methanol. For this mixture, therefore, dispersion in the liquid-phase was the most active mechanism of methanol transport at the top soil region. Note that the mass fluxes for methanol transport were higher for the more concentrated infiltrating mixture.

Also there were differences in the shape of the normalized plume of methanol, which consist in the formation of a “bump” at a depth coincident with the center of mass of the concentration distribution (between $z = 10$ cm and $z = 15$ cm). This bump extends in the radial direction and was much more pronounced with the more concentrated mixture (see Fig. 4f). It has been demonstrated that the more concentrated mixture flowed slower than the other mixture because its higher viscosity. This led to an increase in the amount of methanol near the soil surface that is available for volatilization during the infiltration period. On the other hand, because there were higher concentrations of methanol within the soil in the 90% w/w experiment, and larger concentration gradients, the transport of methanol by dispersion and convection in the liquid-phase in both the axial and radial directions was also higher. Consequently, the “bump” of concentration was formed during the infiltration period as a result of a balance between the mechanisms that transport the liquid and methanol upward, because the volatilization/evaporation processes, and the mechanisms for methanol transport

within the soil. Note that the location of this bump of concentration (around $z = 0.1$ m and $r = 0.3$ m, in Fig. 4f) coincided with the location of a “notch” in the liquid content contour lines of the more concentrated infiltrating mixture (see Fig. 4c). A similar notch was experimentally observed in 1D by Allred and Brown (1996a, 1996b) who studied the transport of two types of anionic surfactants in unsaturated columns. They found that the notch coincided with the solute front and concluded that it was caused by a modification in the soil-water retention relationship in the transition zone of the soil between high and low concentrations. Also, through numerical simulations of the 1D non-passive transport of aqueous mixtures of methanol in a sandy clay loam soil, Silva and Grifoll (2007) noted a notch in volumetric liquid content profile just in the solute front position. Hence, Figs. 4c and 4f show that in 2D and for a saturated dispersivity of 7.8 cm, the effects of concentration-dependent changes in surface tension on the liquid retention curve, developed in the transition zone of the soil between high and low concentrations may be important, as long as there are high enough concentrations.

Liquid-phase velocity field

Fig. 7 shows the liquid-phase velocity fields obtained at the end of the simulation for the 3 infiltrating mixtures. The first observation is that liquid flow is higher for the more dilute mixture (5% w/w) and decreases as the concentration of methanol in the infiltrating mixture increases. The extension of the velocity field clearly coincides with the advance of the liquid front (Fig. 4a-c), which was previously defined by an isovolumetric curve at the initial volumetric liquid content value ($\theta_i = 0.128 \text{ m}^3/\text{m}^3$). These significant differences in the liquid flux were mainly due to the different viscosity profiles from different compositions of the infiltrating methanol-water mixture (see Fig. 5). According to Eq (2), higher viscosities reduce the hydraulic conductivity, which yields a slower liquid flow in both axial and radial directions. Secondly, as the methanol concentration of the infiltrating mixture is higher the specific discharge of liquid-phase near the soil surface is smaller. Because the drying of the soil is more severe in this zone when the infiltrated mixture is more concentrated in methanol, the relative hydraulic conductivity will be lower and thus, the liquid-phase flow will be reduced. This results are quite similar to those obtained by Silva and Grifoll (2007) in the 1D case of non-passive transport of methanol-water mixtures in a sandy clay loam soil. In fact, in the present 2D simulations we also found that the contribution to the specific discharge from the gravity flux was negligible and the main contribution was from capillary flux. One could

expect higher liquid-phase velocities for the 90% w/w mixture, because higher concentrations of methanol cause a higher reduction in the capillary pressure (Eq. (16)), which would induce important liquid flow (Smith and Gillham, 1994, 1999). However, as in the 1D case (Silva and Grifoll, 2007), with a saturated dispersivity of 7.8 cm the methanol concentration gradients are very dispersed. This reduced the impact of concentration-dependent surface tension on the liquid-phase velocity field. Therefore, the main flow mechanism for the 2D infiltration of methanol was the capillary component due to variations in liquid content.

It is also important to note the close relationship between the volumetric liquid content and concentration profiles in Fig. 4, the liquid-phase velocities in Fig. 7 and the partial mass fluxes involved in the non-passive transport of methanol. Note that the redistribution of the more concentrated infiltrating mixture resulted in higher viscosities within the soil (Fig. 5). As the viscosity is higher, the velocities are lower (Fig. 7c) and a reduction in the liquid-phase dispersion could be expected for the 90% w/w mixture just above the liquid front position in the different numerical experiments (e.g., $z = 0.4$ m, $r = 0$). However, the higher the infiltrating concentration, the lower the volumetric liquid content and the higher the methanol concentration gradients around this region. This leads to higher dispersive fluxes around this zone for the more concentrated infiltrating mixture. A similar analysis explains the interaction between the liquid-phase velocity, the different transport mechanisms and the liquid content and concentration profiles in the upper part of the soil ($z \leq 0.15$ m).

Methanol volatilization

As discussed above, the non-passivity in transport of methanol-water mixtures affected the volume of liquid volatilized to atmosphere. This was due to non-passivity directly affects the volatilization and evaporation rates (Eq. (9)), because the dependence of the gas-liquid partition coefficients on methanol concentration (Eqs. (6) and (7)). The average volatilization flux of component k , \bar{N}_0^k , can be calculated as

$$\bar{N}_0^k = \frac{1}{S} \int_S N_0^k ds \quad (16)$$

where S is the area of the soil that is subject to the boundary condition of volatilization. This area is equal to $\pi(R_0^2 - r_c^2)$ (zone B) during the infiltration period (first 72 h), and πR_0^2 (zones

A and B) after infiltration (next 96 h). The accumulated mass of component k released to the atmosphere from the beginning of the experiment to time t can be calculated as

$$M^k(t) = S \int_0^t \bar{N}_0^k dt \quad (17)$$

On the other hand, the mass of component k infiltrated is equal to $M_{\text{inf}}^k = \pi r_c^2 q_{10} C_{t,\text{in}}^k t_c$, where $t_c = 72$ h is the infiltration time. The accumulated mass of methanol released to atmosphere $M^m(t)$, normalized by the corresponding infiltrated mass of methanol M_{inf}^m , is shown in Fig. 8 for the three numerical experiments ($C_{t,\text{in}}^m = 5\%$, 50% and 90% w/w). This figure shows that there is no defined trend in this ratio as a function of the infiltrating mixture composition, but the curve for the more dilute mixture lies between the curves for the intermediate and the more concentrated mixtures. Even the normalized mass of methanol released to the atmosphere obtained with the 90% w/w mixture is lower than in the other $C_{t,\text{in}}^m$ cases during almost the whole period of pure volatilization (after 72 h). This apparent contradictory result can be explained by the influence of Kelvin's equation on the local volatilization flux of methanol, and consequently, on its average volatilization flux (Eq. (16)). It has been demonstrated that the Kelvin's equation (Eq. (6)) plays an important role in the solute transport near the soil surface, especially under very low water content conditions (Silva and Grifoll, 2007). Note that the local volatilization flux, N_0^m , decreases as the methanol concentration and liquid content at surface decrease. For 1D non-passive transport, Silva and Grifoll (2007) showed that the local volatilization rate suffers a sudden decrease due to the development of high capillary pressures near the surface, which reduce the gas-liquid partition coefficient according to the exponential term in Eq. (6) (Kelvin effect). At high infiltration methanol concentrations, volatilization rates are higher. This leads sooner to high capillary pressures and, therefore, to the decrease in the local volatilization flux. In the present 2D situation, a similar behavior has been observed. First, for $t < t_c$, methanol volatilizes in zone B close to $r = r_c$. During this period, in which zone A is under infiltration, the infiltrated liquid easily transports radially to zone B, close to the surface, where high liquid content (absence of Kelvin effect) and high methanol concentration lead to the high volatilization rates, as shown in Fig. 8 for $t < t_c$. One can expect that the relative methanol volatilization rate increases as the methanol concentration in the infiltrating mixture increases, as shown in Fig.

8 for $C_{l,in}^m = 5$ and 50% w/w. However, this trend is broken for $C_{l,in}^m = 90\%$ w/w, which shows relative volatilization rates close to the case for $C_{l,in}^m = 5\%$ w/w when $t < t_c$. This reduction in volatilization rate is due to the high viscosity for such high concentration mixture, which reduces the liquid ability to spread radially and reach the surface of zone B to undergo volatilization. Once the infiltration period has ceased ($t > t_c$), there is a short period of time (approximately from $t = 72$ to $t = 76$ h) in which the volatilization rates increase in all experiments due to the availability of zone A to evaporation, which was previously under infiltration. After this short period, the volatilization rate decreases gradually, since methanol must reach the surface from a progressively increased depth. The lowest relative volatilization rate corresponds again to the experiment with $C_{l,in}^m = 90\%$ w/w, because the high viscosity of the mixture reduces the liquid mobility. At the end of the simulation, the percentages of the infiltrated mass of methanol that is released to the atmosphere are about 56%, 60% and 51% for $C_{l,in}^m = 5\%$ w/w, 50% w/w and 90% w/w, respectively.

3.2. Test case 2 Heterogeneous soil

In the second case study, three additional simulations were run in order to investigate the non-passive transport behavior of aqueous methanol mixtures into an heterogeneous soil. The same aqueous mixtures of methanol (5%, 50% and 90% w/w) were tested in this case study, and the simulations were repeated considering the same infiltration/volatilization event described in the homogeneous case. Following a similar configuration studied in previous experimental and theoretical works (Walker et al., 1998; Hofstee et al., 1998; Taylor et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Oostrom et al., 2003; Taylor et al., 2004; Braun et al., 2005), we consider here the soil as composed by a clay lens embedded in a main matrix of sandy clay loam texture. The clay lens was a cylinder of 0.25 m of radius and 0.1 m thick. This block is located at the center of the domain, 0.1 m below the soil surface as shown in Fig. 2b. In order to account for this particular heterogeneous configuration, the soil-water retention function and the hydraulic conductivity were constructed as 2D domain piecewise function, i.e., they are evaluated using the hydraulic properties (BC and RN parameters), specific for each soil texture.

In order to make comparisons over the same basis, it is convenient to assume that the initial mass of water in the soil is the same both in the homogeneous and heterogeneous soil

cases. Therefore, in the heterogeneous soil case, rather than a initial distribution of matric pressure, we have actually assumed as initial condition a uniform volumetric liquid content throughout the soil, by imposing different matric pressures in the main sandy clay loam matrix (-100 m) and in the clay lens (-1490 m). It is noteworthy that in the heterogeneous soil simulations, matric pressure continuity was specified at the faces of adjacent cells of different texture. This condition allowed to ensure the continuity in the liquid-phase flux at these boundaries.

Fig. 9 shows the volumetric liquid content (Fig. 9a-c) and normalized concentration (Fig. 9d-f) profiles at the end of the experiment ($t = 168$ h) for the three infiltrating mixtures tested. As in Test case 1, the methanol concentration has been normalized with respect $C_{l,in}^m$ in order to emphasize the non-passive transport behavior (Silva and Grifoll, 2007). The first observation that can be deduced from this figure is that the non-passive transport of aqueous mixtures of methanol in a heterogeneous soil leads to significantly higher differences in both the liquid content and normalized concentration profiles, compared to the results obtained in the homogeneous soil case. This in principle was an expected result, because the soil geometry assumed in this test case enables a higher variability of the liquid-phase velocity, which at the same time is influenced by and is responsible of the non-passivity.

It is well known that small-scale structures, such as small-scale sand lenses, can influence multi-phase flow and transport significantly (Walker et al., 1998; Hofstee et al., 1998; Taylor et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Oostrom et al., 2003; Taylor et al., 2004; Braun et al., 2005). Many laboratory experiments have shown that capillary forces have a large impact on the two-phase flow behavior in porous media on almost all scales (Illangasekare et al., 1995; Eichel et al., 2005). These studies have shown that NAPL cannot penetrate a region of finer material as long as the capillary pressure has not yet exceeded the entry pressure (Braun et al., 2005; Eichel et al., 2005). On the contrary, we found that a water miscible solute like methanol entered into the clay lens as shown in Fig. 9d-f. Note that, however, to some degree the liquid content and concentration profiles of Fig. 9 represent a "residual saturation" of liquid and methanol at the end of the simulation, resulting after infiltration, redistribution and volatilization processes. Although only results at 168 h are shown here, we found that during infiltration the liquid mixture floods the top of the clay lens to some extent and flows above it. This was because during infiltration the lower intrinsic permeability of the lens resulted in smaller flow velocity than in the background material. Hence, the main direction of the flow changed from the vertical to the horizontal direction, if

we compare this situation with the homogeneous soil case studied in section 3.1. Therefore, in many aspects, during infiltration the non-passive transport behavior of methanol-water mixtures caused by the presence of a lower permeability lens is similar to the characteristics observed in the transport of NAPL in heterogeneous soils (Braun et al., 2005).

Flow and redistribution of the liquid mixture

The same analysis of section 3.1 can be used to describe the non-passive transport behavior of aqueous mixtures of methanol in the heterogeneous soil case. Similar conclusions can be made about the consequences of non-passivity at small-scales, i.e., the differences in both volumetric liquid content and normalized concentration profiles separately developed within the clay lens and in the sandy clay loam background matrix.

The methanol volatilization was higher in the non-passive transport through the unsaturated heterogeneous soil. As in the homogeneous soil case, the infiltration of the more concentrated mixture resulted in higher concentrations of methanol within the soil, yielding a more viscous liquid mixture. The more concentrated infiltrating mixture moved more slowly and consequently, because it remained close to the surface for a longer period during infiltration ($t < 72$ h), underwent a higher volatilization. For the three infiltrating mixtures volatilization was higher than in the homogeneous soil case, because during infiltration the clay lens acted as a capillary barrier that kept the methanol closer to the surface. An increase in the lateral flow was promoted by the clay lens, which enhanced the processes of evaporation and volatilization developed along the zone B during the infiltration period. Consequently, the difference between the volatilized volume of liquid and the respective volume of water evaporated in absence of infiltration, expressed as percentage of the infiltrated volume of liquid, increased to about 50.8%, 40.3% and 39.9% for 5%, 50% and 90% w/w mixtures, respectively. Fig. 9a-c shows the drying process of the top soil was more severe in the infiltration of 90% w/w mixture. Although the volume of liquid released to atmosphere was higher for this heterogeneous configuration than in the homogeneous soil, comparison of Fig. 4a-c and Fig. 9a-c shows that the volume of liquid within the clay lens at the end of the simulation was also higher. This obviously was due to, after the infiltration period, the clay lens acts as a capillary barrier that retained the liquid within it.

For the heterogeneous soil system, the impact of concentration-dependent viscosity on liquid flow had similar consequences to those found in the homogeneous soil simulation. Fig. 9a-c clearly shows that the more dilute mixture (5% w/w) flowed faster through both the clay

lens and background material. Because its lower viscosity the lateral flow was larger. As shown in Fig. 9a, this permitted the liquid front (defined by a moisture content contour of initial liquid content) to advance also vertically around the clay lens, and even to surpass the depth of its bottom boundary ($z = 0.2$ m) within the background matrix. In the same way, within the clay lens the liquid flowed vertically and laterally much more than the 50% w/w and 90% w/w mixtures. Because the higher liquid-phase velocities, at $t = 168$ h the 5% w/w mixture reached the lateral boundary of the lens. Here, as will be discussed later, the liquid flowed downward. The liquid accumulation within the clay lens (or “residual liquid saturation”) and local volumetric liquid contents were higher than in the other infiltrating mixtures. On the contrary, for the 90% w/w mixture, at $t = 168$ h there still were dry zones within the clay lens (Fig. 9c). Note that, for this mixture, the liquid content just above the clay lens was slightly higher than the moisture content in the same zone for less concentrated infiltrating mixtures, although the drying of the top soil was higher as well. This result is similar to the higher local liquid contents obtained with the 90% w/w mixture in the homogeneous case. Hence, differences in volumetric liquid content profiles resulted mainly from the concentration-dependent viscosity flow. These differences are magnified by the presence of the clay lens. Note that the differences in the liquid front advance at the clay lens scale are much higher than in the homogeneous soil system. Assuming that the liquid front within the clay lens is defined by a volumetric liquid content of $\theta = 0.17 \text{ m}^3/\text{m}^3$, the difference in the liquid front position within the lens, between the less and more concentrated mixtures, is about 43%. The maximum relative difference in volumetric liquid content established between 5% and 90% w/w profiles for the heterogeneous configuration was about 142% at $z = 1.25$ cm, $r = 25.7$ cm.

Distribution of concentration and transport mechanisms

The differences in normalized concentration profiles shown in Fig. 9d-f were much higher than in the homogeneous soil case. The maximum relative difference in the normalized methanol concentration between 5% and 90% w/w profiles was about 275% at $z = 19.25$ cm, $r = 29.8$ cm. At the end of simulation, the methanol transfer limitations from inside the soil to the surface were even larger than in the homogeneous soil case for the more dilute mixtures, because the larger reduction in methanol concentration above the clay lens (first 10 cm adjacent to the soil surface). At the end of simulation ($t = 168$ h) the more reduced methanol concentrations above the clay lens caused a slight decrease in the concentration gradients

compared to the homogeneous soil situation, and the more severe drying of the top soil causes a decrease in the relative permeability and so in the liquid-phase flux within this zone. Hence, the main transport mechanisms of methanol -globally dominant dispersion in the liquid-phase and locally dominant gas-phase diffusion near the top soil- decreased respect the homogeneous soil case. Figure 9d-f shows that there were significant differences in the way that methanol distributes through both the main sandy clay loam matrix and the clay lens. As previously explained, the differences in the normalized concentration of methanol above the clay lens were due to the higher lateral flow in this zone that enhances the processes of evaporation and volatilization, for the more concentrated infiltrating mixture. The differences in normalized concentration of methanol within the clay lens were caused because (a) the composition of the infiltrating mixture: infiltration of a more concentrated mixture leads to higher concentration in both the background material and the clay lens, and (b) differences in the liquid-phase velocity caused by the effect of viscosity on the unsaturated hydraulic conductivity: infiltration of a more concentrated solution yields a more viscous mixture within the clay lens, which leads to a lower radial and vertical flow in this region. Consequently, Fig. 9d shows an accumulation of methanol at the bottom of the lens provoked by larger velocities in the case of the more dilute mixture, whereas the methanol distributed within the lens in the case of the more concentrated mixture (Fig. 9f) resulted from an infiltration of a larger amount of methanol that causes a more viscous flow. As in the homogeneous soil case, the infiltration of the 90% w/w mixture for the heterogeneous configuration led to the formation of a bump of methanol concentration (Fig. 9f) and a notch in the volumetric liquid content (Fig. 9c). These irregularities were developed around and above the upper right corner of the clay lens. From Fig. 9c and 9f it is apparent that the advance of the solute front caused a notch more irregular than that obtained in the homogeneous soil case. To a large extent, this was due to the impact of composition on surface tension (Eq. (15)), which caused high capillary pressure gradients around a region of high variability in the hydraulic properties and, consequently, led to a locally large liquid flow. Hence, the effects of concentration-dependent changes in surface tension on the liquid retention curve, in transition zones of the soil between high and low concentrations, are magnified by the soil heterogeneity.

Liquid-phase velocity field

The liquid-phase velocity fields calculated at the end of the heterogeneous soil simulations are shown in Fig. 10 for the 3 infiltrating mixtures considered in the present

study. We note that the fields above the clay lens of this figure are similar to the velocity fields in the zone of upward flow that were obtained in the homogeneous soil case (Fig. 7). As in that case, the liquid flow was globally higher for the more dilute mixture (5% w/w). That is, the viscosity has globally the major impact on the liquid movement through its effect on the unsaturated hydraulic conductivity (see Eq. (2)). Additionally, the more concentrated infiltrating mixture yields a smaller liquid-phase velocity near the soil surface. Because for the heterogeneous configuration the drying of the soil was even more severe in this zone when the infiltrated mixture was more concentrated in methanol, the relative hydraulic conductivity was lower and thus, the liquid-phase flow was lower.

On the other hand, Fig. 10 shows that the more dilute mixture (5% w/w) flowed faster than the other two mixtures within the clay lens. The flow here is mainly downward and lateral. It is noteworthy that for the more dilute mixture, within the lens the direction of descending concentration gradient was precisely upward, whereas the liquid content gradient (and the matric pressure gradient) decreased downward. Due to the higher liquid-phase velocities, at $t = 168$ h the 5% w/w mixture reached the lateral boundary of the lens, where the liquid flowed mainly downward because the capillary gradient in the radial direction at this boundary was small. The higher velocities led to a higher accumulation of liquid within the clay lens and higher local volumetric liquid contents, than those obtained with the infiltration of the other two mixtures (see Fig. 9a-c). The gradient of matric pressure in the axial direction near the upper boundary of the clay lens, was low for the intermediate mixture (50% w/w). Thus, the axial flow decreased in the in this zone of the lens, and the liquid flowed mainly in the lateral direction. In the case of the 90% w/w mixture (Fig. 10c), near the upper boundary of and within the lens, the concentration and volumetric liquid content gradients descend upward, provoking an ascending liquid flow in this zone. Also in the case of the more concentrated mixture there was a locally higher descending liquid flow around the upper right corner of the lens (Fig. 10c). As shown in Fig. 9c and 9f, there were high concentrations of methanol above the lens and low volumetric liquid content within the lens ($0.15 \leq z \leq 0.125$, $0.15 \leq r \leq 0.25$). The directions of descending concentration and moisture content gradients coincides in this region, which causes a local increase in the velocity of the liquid phase around $0.075 \leq z \leq 0.1$, $0.15 \leq r \leq 0.25$. This result is consistent with the effect of composition on soil-water retention curve (Eqs. (12) and (15)), from which it is deduced that the tendency will be for flow to occur from concentrated regions toward clean regions (Smith and Gillham, 1994, 1999; Henry and Smith, 2002). On the other hand, Fig. 10c shows that a downward

flow of liquid is established below the center of the lower boundary of the lens ($z = 0.2$ m, $r \leq 0.1$ m), for the more concentrated mixture. This flow is less noticeable for $C_{l,in}^m = 50\%$ w/w (Fig. 10b) and practically negligible for $C_{l,in}^m = 5\%$ w/w (Fig. 10a). This locally higher flow coincides with an increase in the volumetric liquid content developed within this zone (Fig. 9b-c) and also is proportional to the concentration of methanol just above the lower boundary of the lens (Fig. 9e-f). To some degree, these results are similar to the behavior observed by Henry and Smith (2002), who found an increase in pressure with decreasing moisture content relationship, contrary to the common behavior of constant surface tension systems in which increases in pressure are associated with wetting events. Therefore, the transport of concentrated aqueous mixtures of methanol through an heterogeneous soil may result in an important surfactant-induced flow.

Methanol volatilization

In addition to an increase in the volatilization of the mixture due to the presence of the clay lens, there were no significant changes in the behavior of the fraction of infiltrated mass of methanol that is released to atmosphere, compared to the homogeneous soil situation. Fig. 11 shows the evolution of the ratio $M^m(t)/M_{inf}^m$, for the heterogeneous configuration. At the end of the simulation, the percentages of infiltrated mass of methanol that is released to the atmosphere were about 65%, 71% and 59% for $C_{l,in}^m = 5\%$ w/w, 50% w/w and 90% w/w, respectively. That is, in all cases, the soil heterogeneity caused an increase of about 9% in the volatilized mass of methanol, compared to the released mass obtained in the homogeneous soil case. Regardless this increase, the mechanisms responsible for the behavior of the methanol release rates are still the same that are described in section 3.1, for the homogeneous soil case. That is, the impact of Kelvin's equation (6) on the local and average volatilization fluxes of methanol (Eqs. (9) and (16)), caused by the drying of the soil surface, and the viscous effect in the case of the more concentrated mixture that reduces the mobility of the liquid to reach the surface in the zones where it volatilizes (zone B during infiltration, zones A and B after infiltration). As in the homogeneous soil case, for $t > t_c$, there is a short period of time in which the volatilization rates increase in all experiments due to the availability of zone A to volatilization/evaporation. The faster drying process and the higher viscosity caused a larger impact on the volatilization of the more concentrated infiltrating mixture than in the homogeneous soil case. As shown in Fig. 11, the normalized mass of methanol released

to the atmosphere obtained with the 90% w/w mixture was lower than in the other $C_{l,in}^m$ cases during the whole simulation.

We see that, in both homogeneous and heterogeneous soil systems, the extension and intensity of the velocity field clearly follow the distributions of liquid and methanol within the soil. In the same way, the liquid content and methanol concentration profiles reflect the dynamic of the liquid motion. Hence, the coupled non-passive transport of liquid and a solute through the unsaturated zone is a highly interactive phenomenon in which matric pressure gradients can induce solute transport and, reciprocally, mixture composition may change the transport properties and induce a given pattern of flow.

3.3. Sensitivity to dispersion analysis

Because the non-passive transport of alcohol-water mixtures in the vadose zone involves concentration-dependent properties, dispersivity has a direct effect on simulations (Smith and Gillham, 1994, 1999; Henry et al., 2001, 2002; Silva and Grifoll, 2007). Results obtained in the previous section, specially in the homogeneous case and more dilute mixtures, appear to be inconsistent with experimental and modeling observations of Smith and Gillham (1999), Henry and Smith (2002) and Henry et al. (2002). Unlike our simulations that predict a main flow mechanism driven by the capillary component due to variations in liquid content and due to the effect of composition on the viscosity of the liquid mixture, these authors have observed a significant impact of the concentration-dependent surface tension on unsaturated flow. This discrepancy in principle may be due to the use of a relatively large dispersivity value ($\alpha_{Li}^0 = 7.8$ cm) that has caused the solute front to be highly dispersed and has substantially reduced the impact of the solute concentrations on unsaturated flow, specially in the case of low-concentration infiltrating mixtures. Nevertheless, it should be noted that the increase in the matric pressure due to the reduction of the surface tension in accordance with the scaling proposed by Leverett (1941) (Eq. (15)) is more pronounced in case of butanol aqueous solutions than with aqueous mixtures of methanol. As explained by Smith and Gillham (1994) "butanol, 0-7% by weight at 25 °C, causes a nonlinear and relatively large change in surface tension with concentration. Methanol, 0-7% by weight at 25 °C, causes a near linear and relatively small change in surface tension". A simple calculus shows that in the case of butanol the reduction is about 70% in the range of 0-7% by weight. Here it is

noteworthy that experiments and simulations carried out by Smith and Gillham (1994, 1999), Henry and Smith (2002), Henry et al. (2002) and Henry and Smith (2006) involved scenarios of pure infiltration, unlike our simulations, which include infiltration and volatilization of the mixture. For aqueous mixtures of methanol and in the full range of solubility the reduction in surface tension is also 70%. However, for $C_{l,in}^m = 90\%$ w/w, at the end of the simulations presented in the previous cases, the concentration of methanol within the soil decreased to less than 50% of this inlet composition, which involves a surface tension reduction of 52%. Then, in order to demonstrate the sensitivity of the results to dispersion, we repeated the simulation with a longitudinal dispersivity value of 1.0 cm, for both homogeneous and heterogeneous cases and the mixture of composition 90% w/w, for which more noticeable non-passive effects are expected.

Henry et al. (2002) found that their results were dependent on the longitudinal dispersivity used in the simulations. Although they only showed simulations results obtained with a longitudinal dispersivity of 1.0 cm, they clearly stated that at higher dispersivities, concentration gradients within the solute front were less sharp and resulted in smaller capillary pressure gradients near the front. On the contrary, longitudinal dispersivity values less than 1.0 cm caused sharper surfactant-induced capillary pressure gradients. In the present simulations the effect of an increase in the capillary pressure gradients due to a decrease in the longitudinal dispersivity was more pronounced than that obtained by Henry et al. (2002), because the drying of the surface in the zone B during infiltration, and also because the presence of the clay lens in the heterogeneous soil case. Unlike Henry et al. (2002) and Henry and Smith (2006), who assumed the surface as a non-flow boundary except at the point or line source of injection, our simulations considered different regions of the surface that are simultaneously under infiltration (zone A, $t \leq t_c$) or volatilization (zone B). At the beginning of the infiltration period, the matric pressure gradient in the radial direction at the infiltration radius r_c and near the surface was very sharp, because very wet cells were directly in contact with very dry ones. During infiltration, the matric pressure gradient in the vertical direction and near the surface is also very sharp in zone B, especially in the cells closer to the lateral boundary ($r = R_0$). This also occurs throughout the surface (zones A and B), after infiltration has ceased ($t \geq t_c$). Because these sharper capillary pressure gradients obtained with a dispersivity of 1.0 cm, during some stages of the heterogeneous soil simulation, the necessary time steps to reach the given tolerance were significantly lower than with a longitudinal dispersivity at saturation of 7.8 cm.

Homogeneous soil

Fig. 12 shows the volumetric liquid content and normalized concentration profiles, and the liquid-phase velocity field obtained at the end of the simulation with $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm and $C_{l,in}^m = 90\%$ w/w in the homogeneous soil experiment. Both the axial and radial components of the velocity field (Fig. 12c) in the downward flow zone ($z \geq 0.15$ m) obtained with $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm were higher than the respective velocity components simulated with a longitudinal dispersivity of 7.8 cm (see Fig 7c). This increase in the liquid flow was caused by an increase in the capillary pressure gradient, as a consequence of the dependence of surface tension on concentration (Smith and Gillham, 1994, 1999; Henry et al., 2002). As shown in Fig 12b, for a longitudinal dispersivity of 1.0 cm the solute front is more retarded in relation to the liquid front (Fig. 12a), than in the 7.8 cm case. The zone delimited by the liquid front encompasses a very concentrated region above a very diluted one. Because for a lower dispersivity the concentration profile was not so dispersed, the concentration gradient at the solute front was higher. This concentration gradient caused an increase in the liquid fluxes, as can be deduced from Eqs. (2) and (15). As shown in Fig. 12b, very high concentrations of methanol are still encountered at $t = 168$ h. Note that the viscosity of the liquid mixture is a concave function of the concentration reaching a maximum at about $C_l^m = 392$ kg/m³ (Silva and Grifoll, 2007). Simulation with $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm led to concentrations close to this maximum of viscosity (see Fig. 5c). Because the simulation with $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm resulted in higher concentrations within the soil, the viscosity of the liquid mixture was lower. Therefore, the less viscous flow added positively to the impact of surface tension on liquid flow, which caused a larger displacement of the liquid and led to lower local volumetric liquid contents than when $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm (see Figs. 4c and 12a).

The liquid front advanced about 4% more than in the simulation with a longitudinal dispersivity of 7.8 cm, and the volume of liquid within the soil increased in 0.6%. The less dispersed concentration gradient and the high concentrations obtained with a lower dispersivity also caused the formation of a large notch in the z -direction around the right upper part of the liquid content profile (Fig. 12a), which was not so obvious in the homogeneous soil with a dispersivity of 7.8 cm and the 90% w/w mixture (Fig. 4c). At the same time, an opposite behavior in the velocity field occurred near the surface below zone A, in the upward flow zone ($z < 0.15$ m). That is, the liquid-phase velocities simulated with a

dispersivity value of 1.0 cm were lower than those obtained with a higher dispersivity. This was due to a combination of two effects: viscosity-dependent flow and reduction of the relative permeability. As much higher concentrations of methanol were available close to the surface for a lower dispersivity, the liquid flow was even more viscous and slower than the respective flow when $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm in this region. Likewise, these higher concentrations cause the top soil to dry faster. Hence, the unsaturated hydraulic conductivity is reduced and, consequently, the liquid-phase velocity is lower. Note that, however, the liquid flow was higher than that resulted with a higher dispersivity, near the soil surface in zone B, just coinciding with the solute front advance. Again, this increase was due to the reduction in surface tension under relatively high concentrations that induced a higher liquid flow upward for $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. This locally high liquid flow made the liquid front go up around $r = 0.25$ m, in this zone (Fig. 12a).

On the other hand, because higher concentrations of methanol were available near the surface during the simulation when $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, volatilization of methanol was higher. Thus, the difference between the volatilized liquid and the water evaporated in absence of infiltration, expressed as percentage of the infiltrated volume of liquid increased to 42.9%. Note that the more severe drying promoted by high concentrations of methanol close to the surface induced a larger reduction on the local volatilization fluxes, according to Kelvin's equation (6). Hence, the rate of accumulated volatilization of methanol experimented a significant decreasing. Despite this reduction, the percentage of the infiltrated mass of methanol that volatilizes to the atmosphere, at the end of the simulation, increased from 51%, for $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, to 54%, for $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

It is noteworthy that with a lower dispersivity, convection in the liquid-phase was the global predominant mechanism that drove the methanol transport. Also, due the larger drying of the soil surface, gas-phase diffusion of methanol was more active near the surface than with a dispersivity of 7.8 cm. These results are similar to those found by Silva and Grifoll (2007), who simulated the 1D non-passive transport of aqueous mixtures of methanol in a sandy clay loam soil. Their 1D simulations with a dispersivity of 0.2 cm showed that convection was more active for methanol transport than dispersion, and the capillary liquid flux due to changes in the composition was the predominant mechanism of liquid flow in the solute-front region.

Heterogeneous soil

The effect of a lower dispersivity on the non-passive transport of a concentrated aqueous mixture of methanol ($C_{I,in}^m = 90\%$ w/w) in the heterogeneous soil is shown in Fig. 13. Comparing the volumetric liquid content profiles of Figs. 9c and 13a, we observe that for $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm the liquid flowed easier through both the sandy clay loam matrix and the clay lens, than when the dispersivity was set to $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm. On the one hand, Fig. 13a shows first that, the liquid front arrived to the right boundary of the lens through the main soil matrix. Secondly, as in the homogeneous soil simulation with a lower dispersivity, the liquid front went up near the soil surface along the zone B ($r = 0.25$ m). On the other hand, within the lens the liquid front advanced such that the very dry zone around the upper right corner of the lens, found with a higher dispersivity, disappeared in the $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm-simulation.

Locally lower volumetric liquid contents were found for the lower dispersivity both above and below the upper boundary of the lens, although the total volume of liquid within the soil increased in 0.8%. To some extent, the volumetric liquid content profile simulated with $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm and $C_{I,in}^m = 90\%$ w/w is similar to the liquid content profile obtained with $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm and $C_{I,in}^m = 50\%$ w/w. As in the homogeneous soil case, these results are due to the combined effect of viscosity and surface tension concentration-dependent flow, which affect the liquid-phase fluxes according to the distribution of methanol within the soil (Fig. 13b). Note that the very high concentrated zone above the clay lens creates a less viscous flow that helps to increase even more the surface tension-induced upward flow caused by the high concentration gradients in this region. On the contrary, methanol concentrations within the clay lens were higher than when $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, and they were in the range of increasing viscosity as well. However, the more viscous flow was insufficient to counteract the surface tension-induced flow caused by the higher concentration gradients developed for $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. This enhance in the liquid flux can be seen comparing the velocity fields of Figs. 10c and 13c, mainly as a broader zone of flow within the clay lens and an increase in the upward flow of liquid near the surface in zone B ($r = 0.25$ m), when $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. Analogous to the homogeneous soil situation, for this value of dispersivity the volatilization of methanol was higher than when $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm. Therefore, the percentage of the infiltrated liquid corresponding to the difference between the volatilized liquid and the water evaporated in absence of infiltration increased to 50.5%, while the percentage of the infiltrated mass of

methanol that volatilizes to the atmosphere, at the $t = 168$ h, increased from 54%, for $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, to 64%, for $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

Nevertheless, unlike the homogeneous soil experiment with a lower dispersivity, at the end of the heterogeneous soil simulation with $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, dispersion in the liquid-phase was again globally the predominant methanol transport mechanism. This was due to the clay lens and the more severe drying of the top soil caused an increase in the concentration gradients above the lens. Diffusion of methanol in the gas-phase was again more active in the top soil than with the dispersivity was set to 7.8 cm, because the higher drying of the surface promoted by the clay lens and higher methanol concentrations.

4. Conclusions

The unsaturated flow and non-passive transport model for water-soluble organic compounds previously developed by Silva and Grifoll (2007), was implemented in cylindrical coordinates with a top boundary condition that accounts for different zones of the soil surface to simultaneously be under infiltration or volatilization. The model has been used to illustrate the infiltration, redistribution and volatilization/evaporation of methanol-water mixtures both into 2D homogeneous and heterogeneous unsaturated soils. Simulation scenarios of this study involved the infiltration of three aqueous solutions of methanol with compositions 5%, 50% and 90% w/w, into a homogeneous sandy clay loam soil and a heterogeneous soil consisted of a clay lens embedded within a background material of sandy clay loam texture. Our 2D results confirm those of Silva and Grifoll (2007) found for 1D non-passive systems. Simulations of the test cases showed that the extension and intensity of the velocity field clearly respond to the distribution of the liquid and methanol within the soil. In the same way, the liquid content and methanol concentration profiles reflected the dynamic of the liquid flow. Therefore, the coupled non-passive transport of liquid and solute through the unsaturated zone should be viewed as a highly interactive phenomenon. Matric pressure gradients can induce solute transport. Reciprocally, the mixture composition may change the transport properties and induce a given pattern of flow.

The main properties influenced by the mixture composition were: (a) the viscosity and surface tension, which directly affected the liquid flow; (b) the density that led to the non-ideal mixing of the inlet mixture with the initial soil moisture; and (c) the gas-liquid partition

coefficients, which had a significant impact on the mass transfer limitations from inside the soil to the surface and, consequently, on the overall volatilization rates. Note that since the viscosity is a concave function of the methanol concentration, the liquid flux increased or decreased according to the range of concentrations developed within the soil. This caused the viscous effect to act in the same or the opposite direction of the flow induced by the surface tension, depending on the amounts of methanol and the magnitude of the concentration gradients developed in the soil. This interaction of effects occurred at each scale in the heterogeneous soil simulation.

For a dispersivity of 7.8 the predominant mechanism that globally drives the transport of methanol was dispersion in the liquid-phase, with a locally dominant gas-phase diffusion close to the soil surface. Under this circumstances, the of more dilute infiltrating mixtures flowed faster due to their lower viscosity. On the contrary, more concentrated infiltrating mixtures resulted in a more slowly movement and consequently, took much longer in reaching the zones of the soil surface where volatilization occurs (zone A, during infiltration; zones A and B, after that). Because, in addition, the lowering effect of Kelvin's equation on the gas-liquid partition coefficients directly influenced the local volatilization fluxes of methanol and evaporation of water, the fraction of infiltrated mass of methanol that is released to the atmosphere was much more affected, in the case of more concentrated infiltrating mixture. At the end of the simulation, there was a maximum difference of almost 10% in the volatilized mass of methanol between the intermediate and more concentrated mixtures. For homogeneous soil experiments, the relative large dispersivity at saturation reduced the impact of concentration on the flow induced by changes in surface tension. Nevertheless, the infiltration of the more concentrated mixture led to a notch in the liquid content profile that coincided with the formation of a bump in the methanol concentration profile. This implies that, despite the large dispersivity value used in the simulations, the infiltration of concentrated mixtures of methanol could result in important surfactant-induced liquid flow. At the end of the simulation, the maximum relative difference in volumetric liquid content between 5% and 90% w/w profiles was about 155%, whereas the maximum relative difference in the normalized concentration of methanol was about 173%.

Heterogeneity was a key factor that favored the non-passivity in the transport of aqueous mixtures of methanol. Differences in volumetric liquid content and normalized concentration of methanol became more pronounced during the non-passive transport in an heterogeneous soil. The clay lens embedded into the sandy clay loam matrix acted as a

capillary barrier that caused the mixture be close to the surface for a longer time during infiltration, and retained high amounts of liquid within it during pure volatilization period. Also the lens promoted the development of important gradients of concentration during the infiltration and redistribution of more concentrated mixtures, which caused an increase in the matric pressure gradients due to changes in composition. Consequently, this yielded higher surfactant-induced fluxes than in the homogeneous case. The notch in the moisture profile and the bump of concentration were also more pronounced. The difference between the volatilized volume of liquid and that evaporated in absence of infiltration, expressed as percentage of the infiltrated volume of liquid, increased in the heterogeneous soil experiment. This increasing was 12.1%, 9.2% and 6% for the $C_{i,in}^m = 5, 50$ and 90% w/w mixtures, respectively. At the end of the simulation, the maximum relative difference in volumetric liquid content between 5% and 90% w/w profiles was about 142%, whereas the maximum relative difference in the normalized concentration of methanol was about 275%. For the three mixtures studied the volatilized mass of methanol increased in almost 10% compared to the homogeneous soil experiment. The maximum difference in the volatilized mass of methanol between the intermediate and more concentrated mixtures increased to 12%.

The sensitivity analysis of results to dispersion showed that for lower dispersivities, convection in the liquid-phase was more active than dispersion for methanol transport in the homogeneous soil experiment and the 90% w/w mixture, for which non-passivity was more noticeable. On the contrary, for the heterogeneous soil simulation dispersion in the liquid-phase was again the dominant transport mechanism, since the clay lens and a higher drying of the soil surface caused an increase in the concentration gradients above the lens. Simulations with a dispersivity value of 1.0 cm showed that changes in the capillary pressure caused by changes in the mixture composition were higher than with a dispersivity of 7.8 cm. In the homogeneous soil case, this was reflected by an increase of 8% in the advance of the liquid front, a grow of the notch in the volumetric liquid content profile, and an increase in the liquid fluxes in regions of high concentration gradients. These enhance in the liquid flow also occurred within the clay lens and through some regions of the sandy clay loam matrix, during the heterogeneous soil simulation. Additionally, for a lower dispersivity the Kelvin effect had a larger impact on the volatilization fluxes. This was because under higher concentrations of methanol near the surface the drying process was faster, which led sooner to high capillary pressure at surface and the reduction of the gas-liquid partition coefficient. Despite this sooner change in the rate of the methanol volatilization, because these higher concentrations, the

volatilized mass of methanol at the end of the simulation increased about 5% in both homogeneous and heterogeneous soil experiments with a dispersivity at saturation set to 1.0 cm.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial assistance received from the DGICYT of Spain, under project FIS2005-07194 and from the Generalitat de Catalunya (2005SGR-00735). We also acknowledge the support received from the DURSI and the European Social Fund.

References

- Abbasi, F., Simunek, J., Feyen, J., van Genuchten, M.Th., Shouse, P.J., 2003. Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: homogeneous soil. *T. ASAE* 46(4), 1085-1095.
- Allred, B., Brown, G.O., 1996a. Anionic surfactant transport characteristics in unsaturated soil. *Soil Science* 161(7), 415-425.
- Allred, B., Brown, G.O., 1996b. Boundary condition and soil attribute impacts on anionic surfactant mobility in unsaturated soil. *Ground Water* 34(6), 964-971.
- Baggio, P., Bonacina, C., Schrefler, B.A., 1997. Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media. *Transport Porous Med.* 28, 233-251.
- Bear, J., Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Dordrecht: Kluwer.
- Biggar, J.W., Nielsen, D.R., 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, 78-84.
- Boufadel, M.C., Suidan, M.T., Venosa, A.D., 1997. Density-dependent flow in one dimensional variably-saturated media. *J. Contam. Hydrol.* 202, 280-301.
- Boufadel, M.C., Suidan, M.T., Venosa, A.D., 1999. A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 37, 1-20.

- Braun, C., Helmig, R., Manthey, S., 2005. Macro-scale effective constitutive relationships for two-phase processes in heterogeneous porous media with emphasis on the relative permeability-saturation relationship. *J. Contam. Hydrol.* 76, 47-85.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 11(4), 543-550.
- Burdine, N.T., 1953. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Burns, E.R., Parlange, J.-Y., Selker, J.S., Guenther, R.B., 2006a. Thermodynamic correction for salts in variably saturated porous media. *Transport Porous Med.* 63, 381-398.
- Burns, E.R., Parlange, J.-Y., Selker, J.S., Guenther, R.B., 2006b. Effects of sodium chloride on constitutive relations in variable saturated porous media. *Water Resour. Res.* 42, W05405, doi:10.1029/2005WRRR004060.
- Chen, D., Rolston, D.E., Yamaguchi, T., 2000. Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays. *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen, D., Rolston, D.E., 2000. Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport. *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Da Silva, M.L.B., Alvarez, P.J.J., 2002. Effects of ethanol versus MTBE on benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene natural attenuation in aquifer columns. *J. Envir. Engrg.* 128(9), 862-867.
- Deeb, R.A., Sharp, J.O., Stocking, A., McDonald, S., West, K.A., Laugier, M., Alvarez, P.J.J., Kavanaugh, M.C., Alvarez-Cohen, L., 2002. Impact of ethanol on benzene plume lengths: microbial and modeling studies. *J. Envir. Engrg.* 128(9), 868-875.
- Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D.H., 1966. *Surface tension and adsorption*. London: Longmans, Green & Co Ltd.
- Eichel, H., Helmig R., Neuweiler, I., Cirpka, O.A., 2005. Upscaling of two-phase flow processes in porous media. In *Upscaling multiphase flow in porous media, from pore to core and beyond*. Ed. D.B. Das and S.M. Hassanizadeh. Dordrecht: Springer.
- Ferreira, S.B., Zuquette, L.V., Grathwohl, P., 2001. Experimental investigations of oxygenated gasoline dissolution. *J. Envir. Engrg.* 127(3), 208-16.
- Friedel, M.J., 2000. Documentation and verification of VST2D. A model for simulating transient, variably saturated, coupled water-heat-solute transport in heterogeneous, anisotropic, 2-dimensional, ground-water systems with variable fluid density. *U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest.Rep.* 00-4105, 124 pp.

- Gastó, J.M., Grifoll, J., Cohen Y., 2002. Estimation of internodal permeabilities for numerical simulation of unsaturated flows. *Water Resour. Res.* 38(12), 1326, doi:10.1029/2002WR001529.
- Gawin, D., Pesavento, F., Schrefler, B.A., 2002. Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.
- Gmehling, J., Onken, U., Rarey-Nies, J.R., 1988. *Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous systems. Vol. I, part 1b (Supplement 2)*. Frankfurt: DECHEMA.
- Grifoll, J., Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *J. Contam. Hydrol.* 23, 185-211.
- Grifoll, J., Gastó, J.M., Cohen, Y., 2005. Non-isothermal soil water transport and evaporation. *Adv. Water. Resour.* 28(11), 1254-1266.
- Henry, E.J., Smith, J.E., Warrick, A.W., 1999. Solubility effects on surfactant-induced unsaturated flow through porous media. *J. Hydrol.* 223, 164-174.
- Henry, E.J., Smith, J.E., Warrick, A.W., 2001. Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modeling. *J. Hydrol.* 245, 73-88.
- Henry, E.J., Smith, J.E., 2002. The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects. *J. Contam. Hydrol.* 56, 247-270.
- Henry, E.J., Smith, J.E., Warrick, A.W., 2002. Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow. *Water Resour. Res.* 38(11), 33-1 - 33-16.
- Henry, E.J., Smith, J.E., 2006. Numerical demonstration of surfactant-concentration dependent capillarity and viscosity effects on infiltration from a constant flux line source. *J. Hydrol.* 329, 63-74.
- Hofstee, C., Oostrom, M., Dane, J.H., Walker, R.C., 1998. Infiltration and redistribution of perchloroethylene in partially saturated, stratified porous media. *J. Contam. Hydrol.* 34, 293-313.
- Illangasekare, T.H., Ramsay, J.L., Jensen, K.H., Butts, M.B., 1995. Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers. *J. Contam. Hydrol.* 20, 1-25.

- Jaynes, D.B., 1991. Field study of bromacil transport under continuous-flood irrigation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 658-664.
- Jin, Y., Jury, A., 1996. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 66-71.
- Kelley, C.T., 1995. Iterative methods for linear and nonlinear equations. Philadelphia: SIAM.
- Kyle, B.G., 1999. Chemical and process thermodynamics. New Jersey: Prentice Hall.
- Lenhard, R.J., Oostrom, M., Simmons, C.S., White, M.D., 1995. Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: experiment and a model validation exercise. *J. Contam. Hydrol.* 19, 47-67.
- Leverett, M.C., 1941. Capillary behavior in porous solids, *Trans. AIME* 142:152-169.
- Lide, D.R., 1994, Kehiaian, H.V., 1994. CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data. CRC Press.
- McDowell, C.J., Powers, S.E., 2003. Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. *Environ Sci. Technol.* 37(9),1803-1810.
- Morel-Seytoux, H.J., Nimmo, J.R., 1999. Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness. *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Nielsen, D.R., Biggar, J.W., 1973. Spatial variability of field-measured soil-water properties. *Hilgardia* 42(7), 215-259.
- Oostrom, M., Hofstee, C., Lenhard, R.J., Wietsma, T.W., 2003. Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media. *J. Contam. Hydrol.* 64, 93-112.
- Ouyang, Y., Zheng, Ch., 1999. Density-driven transport of dissolved chemicals through unsaturated soil. *Soil Science* 164(6), 376-390.
- Pan, L., Wieranga, P.J., 1997. Improving numerical modeling of two-dimensional water flow in variably saturated, heterogeneous porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(2), 335-346.
- Patankar, S.V., 1980. Numerical heat transfer and fluid flow. New York: McGraw-Hill.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., 1986-1992. Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing. New York: Cambridge University Press.
- Ramsburg, C.A., Pennell, K.D., 2002. Density-modified for DNAPL source zone remediation: density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells. *Environ Sci. Technol.* 36(14), 3176-3187.
- Ramsburg, C.A., Pennell, K.D., Kibbey, T.C.G., Hayes, K.F., 2004. Refinement of the density-modified displacement method for efficient treatment of tetrachloroethene source zones. *J. Contam. Hydrol.* 74, 105-131.
- Rathfelder, K.M., Abriola, L.M., Taylor, T.P., Pennell, K.D., 2001. Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 2. Numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* 48, 351-374.
- Rawls, W.J., Brakensiek, D.L., 1989. Estimation of soil water retention and hydraulic properties. *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice.* Kluwer Academic Publishers.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill Inc..
- Robert, T., Martel, R., Conrad, S.H., Lefebvre, R., Gabriel, U., 2006. Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model. *J. Contam. Hydrol.* 86, 3-31.
- Rossi, C., Nimmo, J.R., 1994. Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resour. Res.* 30(3), 701-708.
- Rowlinson, J.S., Widom, B., 1984. Molecular theory of capillarity. Oxford: Clarendon Press.
- Schrefler, B.A., 2004. Multiphase flow in deforming porous material. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.
- Schroth, M.H., Istok, J.D., Selker, J.S., Oostrom, M., White, M.D., 1998. Multifluid flow in bedded porous media: laboratory experiments and numerical simulations. *Adv. Water Resour.* 22(2), 169-183.
- Shapiro, A.A., Stenby, E.H., 1997. Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture. *Fluid Phase Equilibria* 134, 87-101.
- Silva, O., Grifoll, J., 2007. Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone. *Adv. Water Resour.* 30, 794-807.
- Smith, J.E., 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 Resour. Res.* 30(2), 343-354.
- Smith, J.E., Gillham, R.W., 1999. Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: Laboratory sand column experiments. *Water Resour. Res.* 35(4), 973-982.

- Taylor, T.P., Pennell, K.D., Abriola, L.M., Dane, J.H., 2001. Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 1. Experimental studies. *J. Contam. Hydrol.* 48, 325-350.
- Taylor, T.P., Rathfelder, K.M., Pennell, K.D., Abriola, L.M., 2004. Effects of ethanol addition on miscellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene. *J. Contam. Hydrol.* 69, 73-99.
- Valsaraj, K.T., 1995. Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics. Boca Raton: CRC Press Inc..
- Walker, R.C., Hofstee, C., Dane, J.H., Hill, W.E., 1998. Surfactant enhanced removal of PCE in a partially saturated, stratified porous media. *J. Contam. Hydrol.* 34, 31-46.
- Wang, Z., Feyen, J., 1998. Susceptibility and predictability of conditions for preferential flow. *Water Resour. Res.* 34(9), 2169-2182.
- Weisbrod, N., Niemet, M.R., McGinnis, T., Selker, J.S., 2003. Water vapor transport in the vicinity of imbibing saline plumes: Homogeneous and layered unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 39(6), 1145 (doi: 10.129/2002WR001539).
- Weisbrod, N., Niemet, M.R., Rockhold, M.L., McGinnis, T., Selker, J.S., 2004. Migration of saline solutions in variably saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 72, 109-133.
- White, M.D., Oostrom, M., 2000. STOMP: Subsurface transport over multiple phases. Theory guide. PNNL-12030. Pac. Northw. Natl. Lab., Richland, WA.
- Wildenschild, D., Jensen, K.H., 1999a. Laboratory investigations of effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands. *Water Resour. Res.* 35(1), 17-27.
- Wildenschild, D., Jensen, K.H., 1999b. Numerical modeling of observed effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands. *Water Resour. Res.* 35(1), 29-42.
- Zhang, G., Zheng, Z., Wan, J., 2005. Modeling reactive geochemical transport of concentrated aqueous solutions. *Water Resour. Res.* 41(W02018), 1-14.

Table 1. Simulation conditions and hydraulic soil properties

<u>Simulation conditions</u>	
Soil types	sandy clay loam (SCL), clay (C)
Soil depth (m)	0.5
Soil radius (m)	0.5
Initial pressure head (m), $P_{M,ini}$	-100 (SCL), -1490 (C)
Infiltration rate (cm/h), q_0	0.3
Total time of simulation (h)	168
Initial period of infiltration (h)	72
Dispersivity at saturation (cm), $\alpha_{L,i}^0$	7.8, 1.0
^a Atmosphere side mass transfer coefficient for methanol ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^m	3.5×10^{-3}
^a Atmosphere side mass transfer coefficient for water ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^w	4.0×10^{-3}
<u>Hydraulic soil properties</u>	
Soil type	sandy clay loam
^b Soil porosity, ϵ	0.33
^b Residual water content, θ_r	0.068
^b Brooks-Corey parameter, λ	0.25
^b Bubble pressure, $P_{b,w}$ (Pa)	2754
^b Hydraulic saturated conductivity, K_s (cm/h)	0.43
^c Volumetric liquid content at junction, θ_j	0.1415
^c Rossi-Nimmo parameter, α_{RN}	0.0557
	clay
	0.385
	0.09
	0.131
	3658
	0.06
	0.3205
	0.0784

^a Calculated according to Brutsaert (1975) assuming a wind velocity of 2 m/s and a surface roughness length of 1 cm.

^b From Rawls and Brakensiek (1989).

^c Calculated according to Morel-Seytoux and Nimmo (1999).

Figure captions

Figure 1. General diagram of the cylindrical coordinate system with initial and boundary conditions assumed in this study.

Figure 2. Model domain with boundary and initial conditions assumed in the test cases: (a) homogeneous soil (b) heterogeneous soil.

Figure 3. Dependency of the concentration (a) and liquid content (b) at surface on the grid spacing Δz . Simulations with $N_r = 43$ and $\Delta t_{max} = 160$ s.

Figure 4. Infiltration, redistribution and volatilization of three methanol-water mixtures into an homogeneous soil. Simulation results after 168 hours and a dispersivity of 7.8 cm. Volumetric liquid content profiles for (a) 5% w/w mixture. (b) 50% w/w mixture. (c) 90% w/w mixture. Normalized concentration profiles for (d) 5% w/w mixture. (e) 50% w/w mixture. (f) 90% w/w mixture.

Figure 5. Liquid-phase viscosity profiles at the end of simulation of Test case 1: homogeneous soil. (a) 5% w/w mixture. (b) 50% w/w mixture. (c) 90% w/w mixture.

Figure 6. Volumetric liquid content profile obtained at the end of simulation for homogeneous soil and the 90% w/w mixture with constant viscosity.

Figure 7. Liquid-phase velocity fields for Test case 1: homogeneous soil. (a) 5% w/w mixture. (b) 50% w/w mixture. (c) 90% w/w mixture.

Figure 8. Evolution of normalized mass of methanol released to the atmosphere in the Test case 1: homogeneous soil.

Figure 9. Infiltration, redistribution and volatilization of three methanol-water mixtures into an heterogeneous soil. Simulation results after 168 hours and a dispersivity of 7.8 cm. Volumetric liquid content profiles for (a) 5% w/w mixture. (b) 50% w/w mixture. (c) 90%

w/w mixture. Normalized concentration profiles for (d) 5% w/w mixture. (e) 50% w/w mixture. (f) 90% w/w mixture.

Figure 10. Liquid-phase velocity fields for Test case 2: heterogeneous soil. (a) 5% w/w mixture. (b) 50% w/w mixture. (c) 90% w/w mixture. The rectangle defines the boundaries of the clay lens.

Figure 11. Evolution of normalized mass of methanol released to the atmosphere Test case 2: heterogeneous soil.

Figure 12. Sensitivity to dispersion analysis. Results for the infiltration of a mixture with composition $C_{i,in}^m = 90\%$ w/w, into an homogeneous soil with a dispersivity of 1.0 cm. Results after 168 hours of simulation. (a) Volumetric liquid content. (b) Normalized concentration of methanol. (c) Liquid-phase velocity field.

Figure 13. Sensitivity to dispersion analysis. Results for the infiltration of a mixture with composition $C_{i,in}^m = 90\%$ w/w, into an heterogeneous soil with a dispersivity of 1.0 cm. Results after 168 hours of simulation. (a) Volumetric liquid content. (b) Normalized concentration of methanol. (c) Liquid-phase velocity field (the rectangle defines the boundaries of the clay lens).

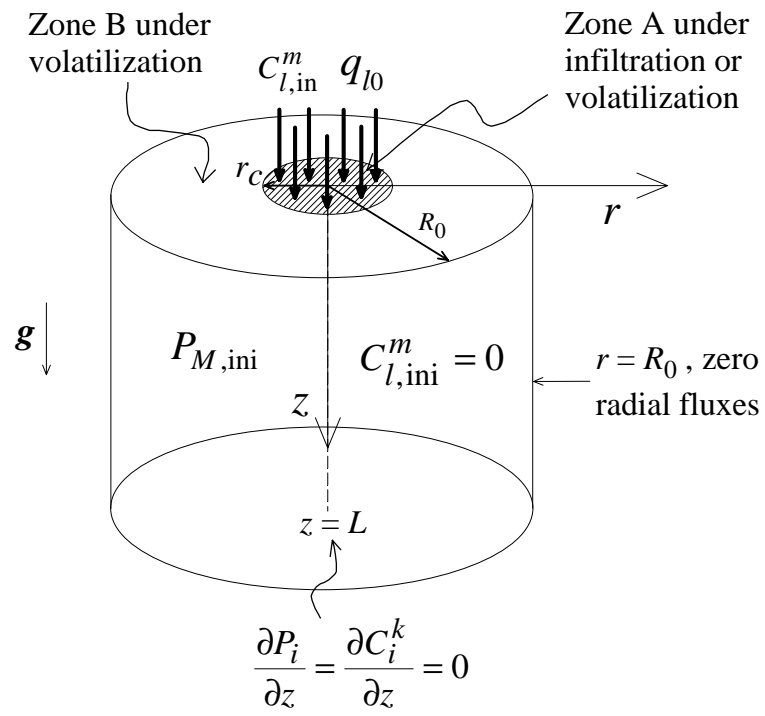


Figure 1

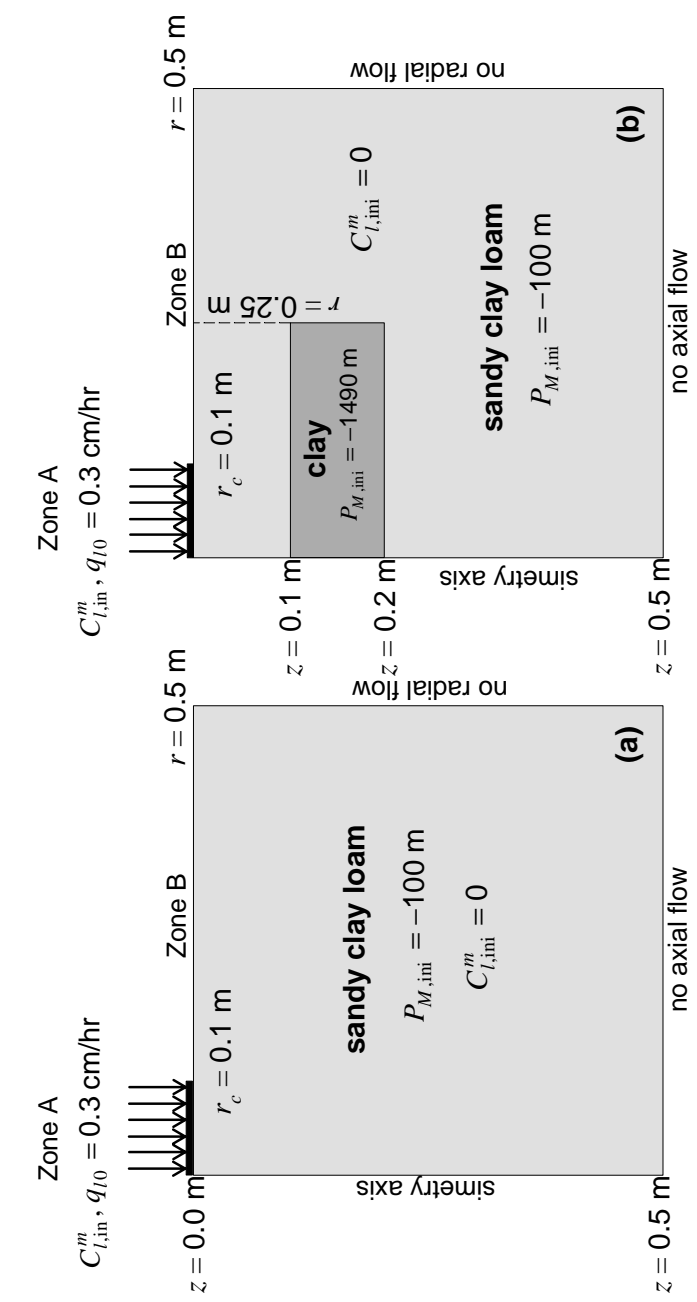


Figure 2

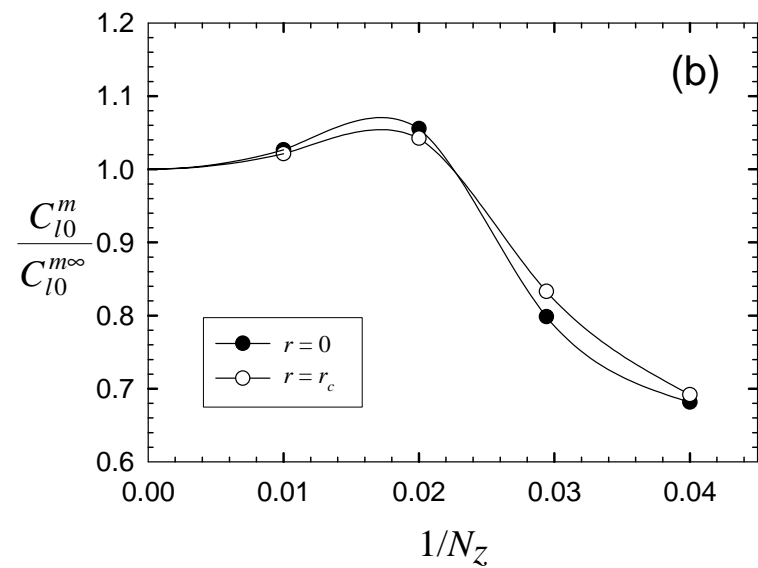
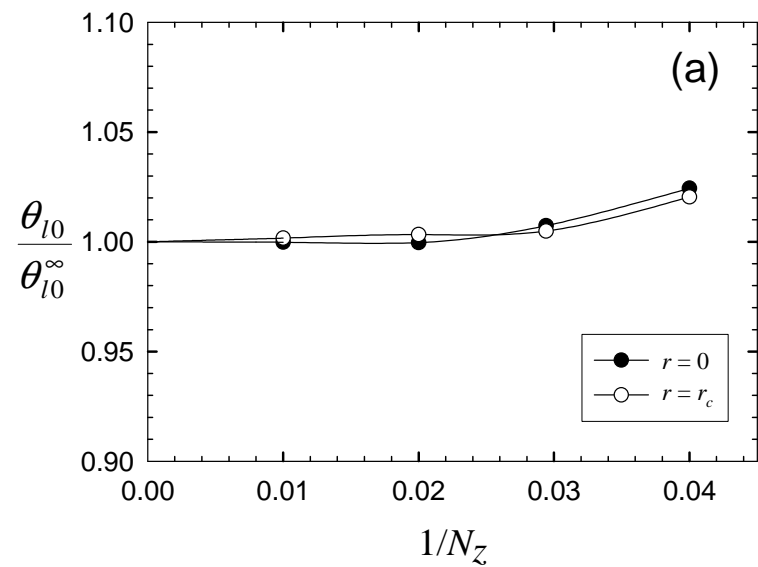


Figura 3

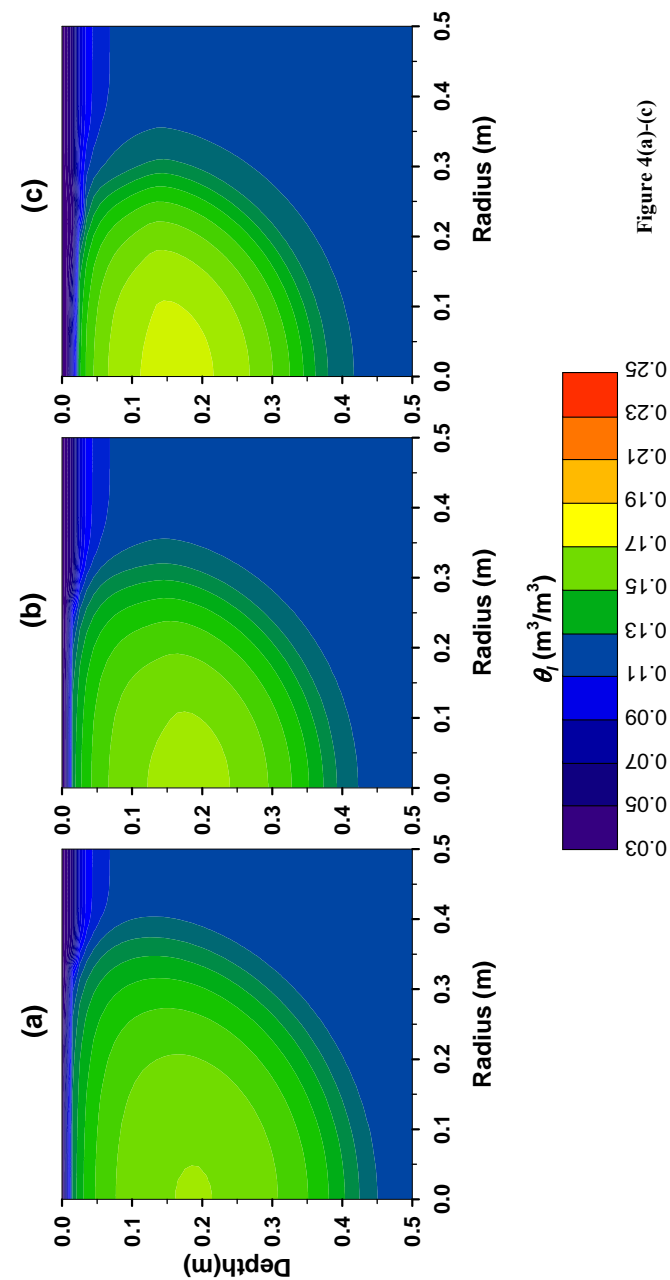
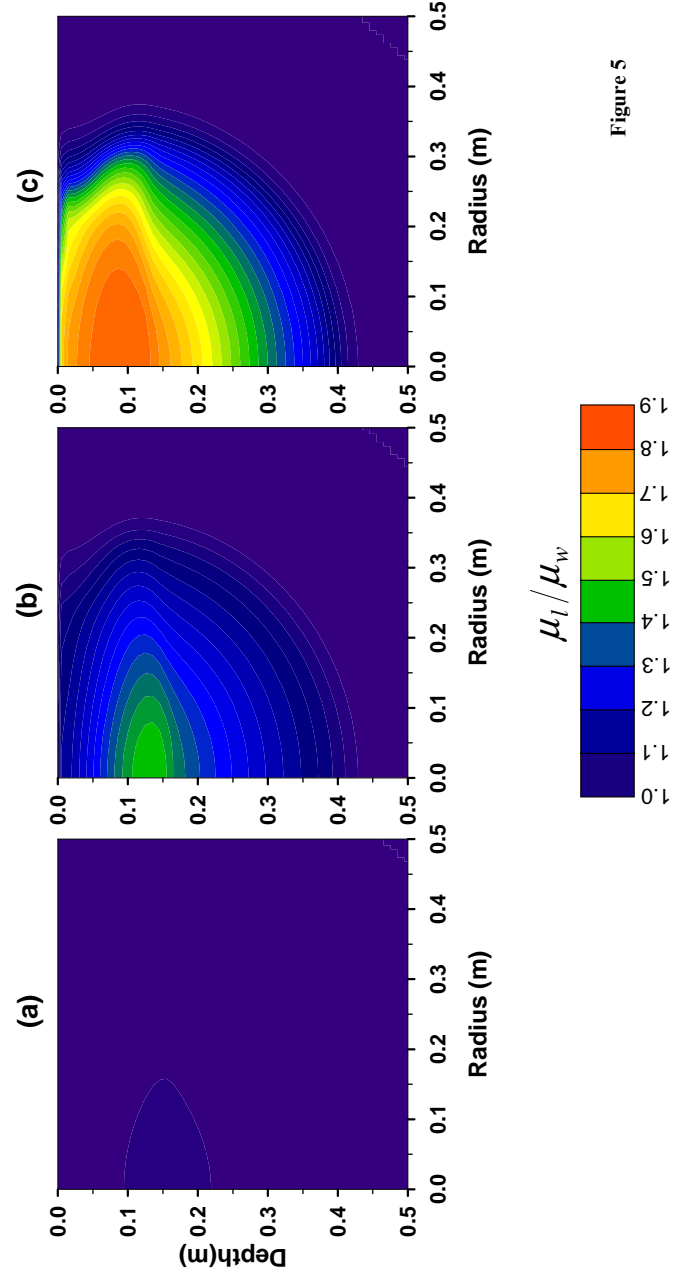
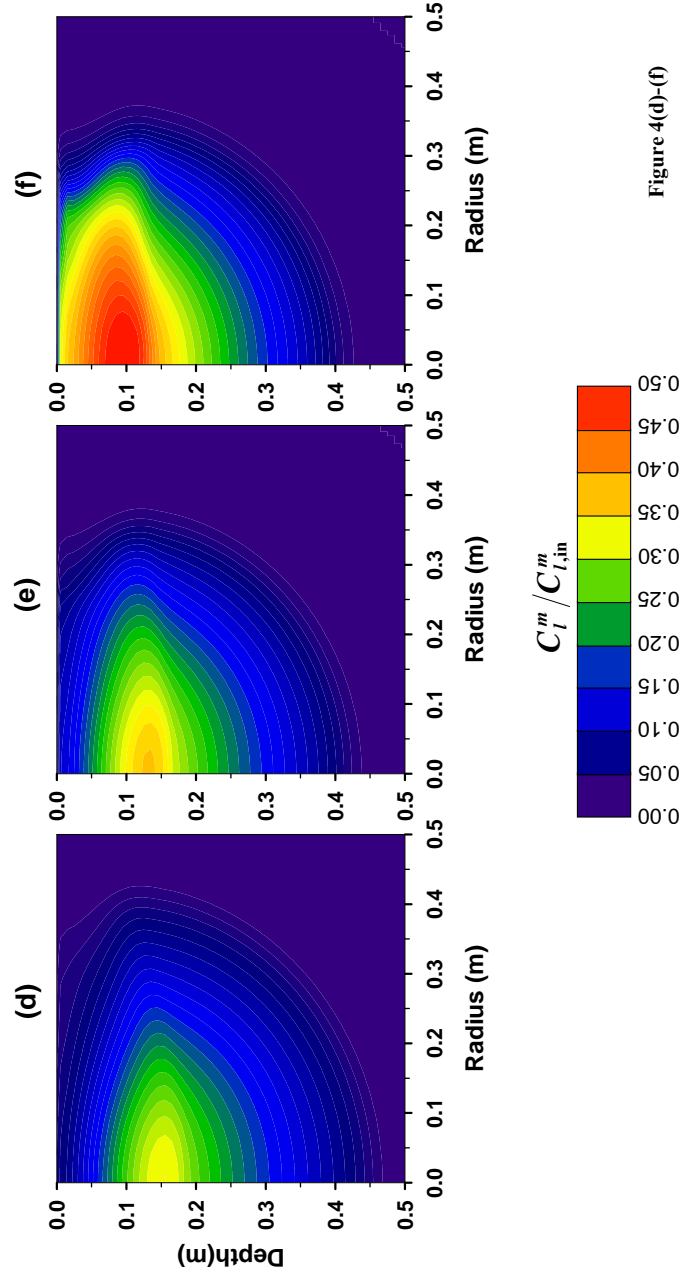


Figure 4(a)-(c)



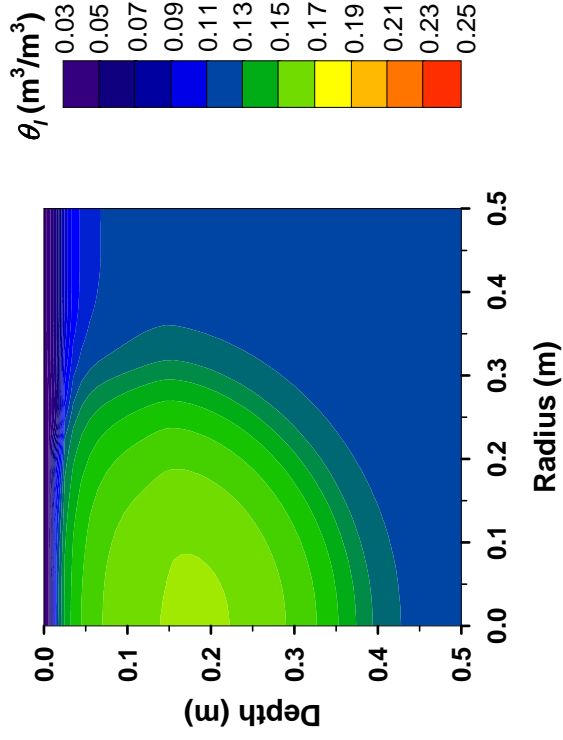


Figure 6

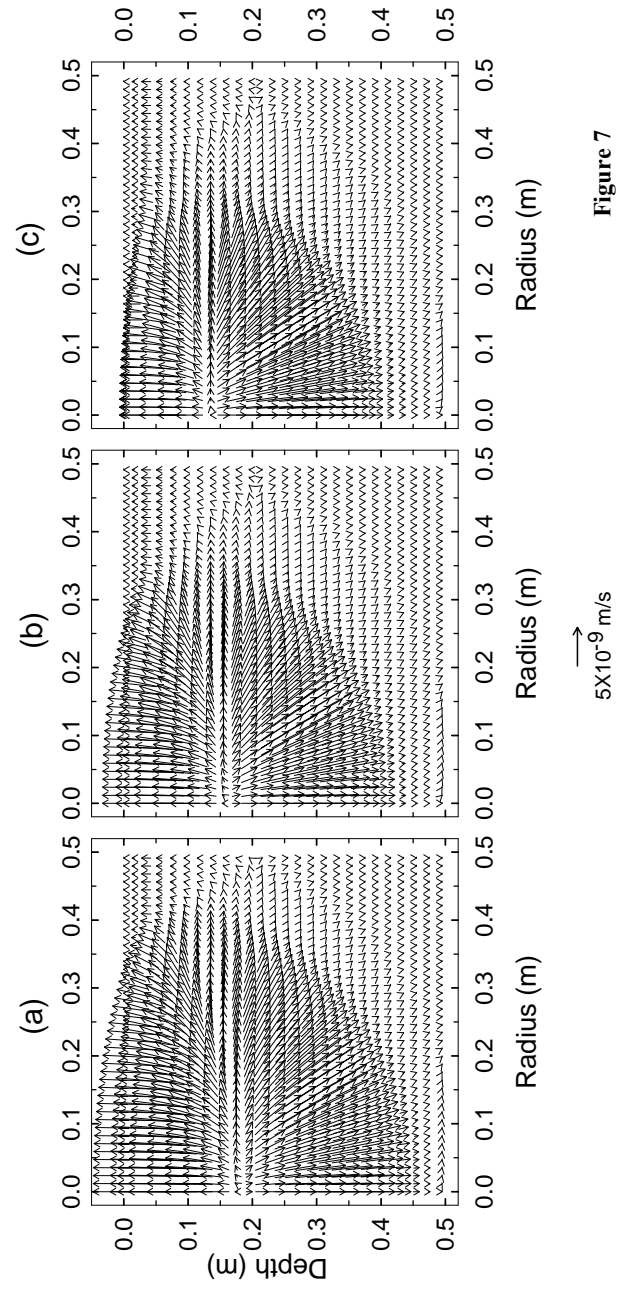


Figure 7

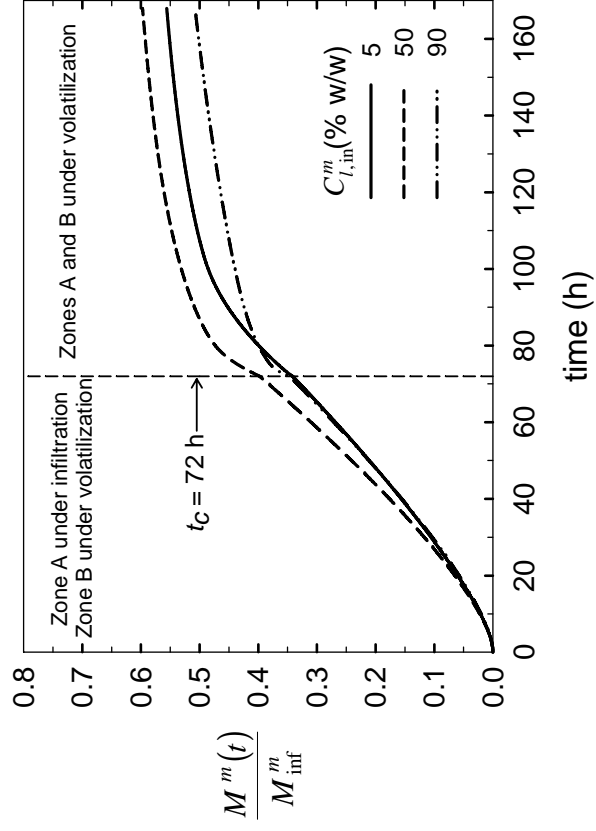


Figure 8

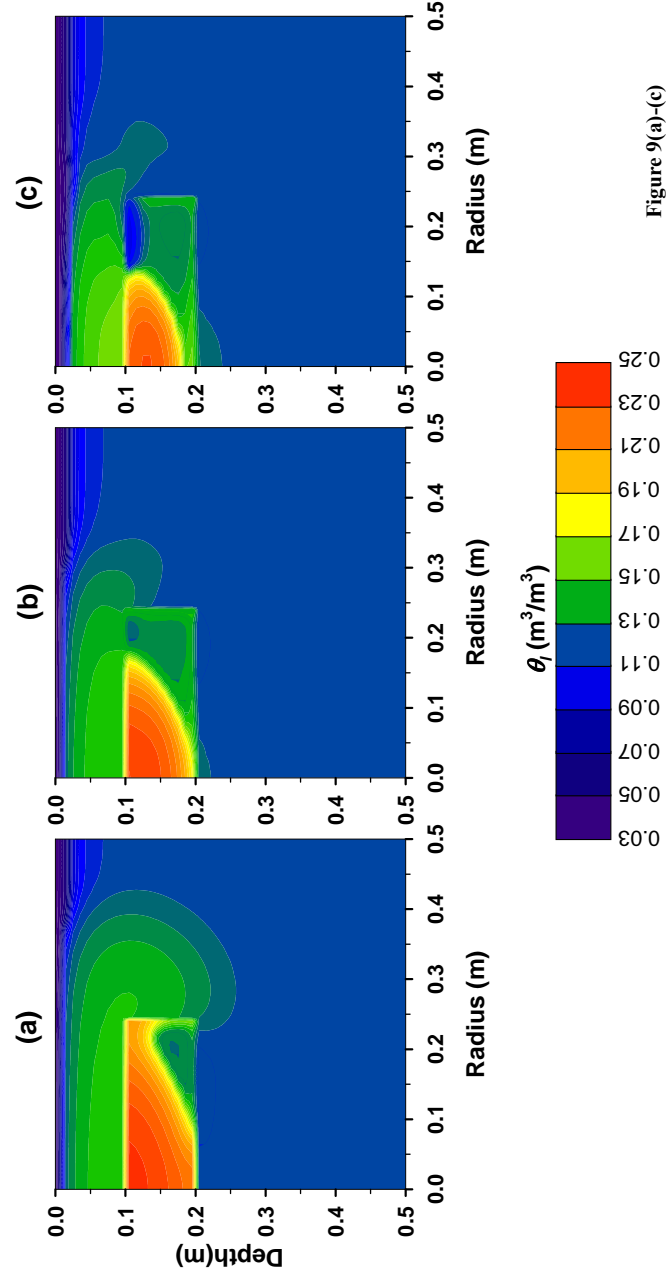


Figure 9(a)-(c)

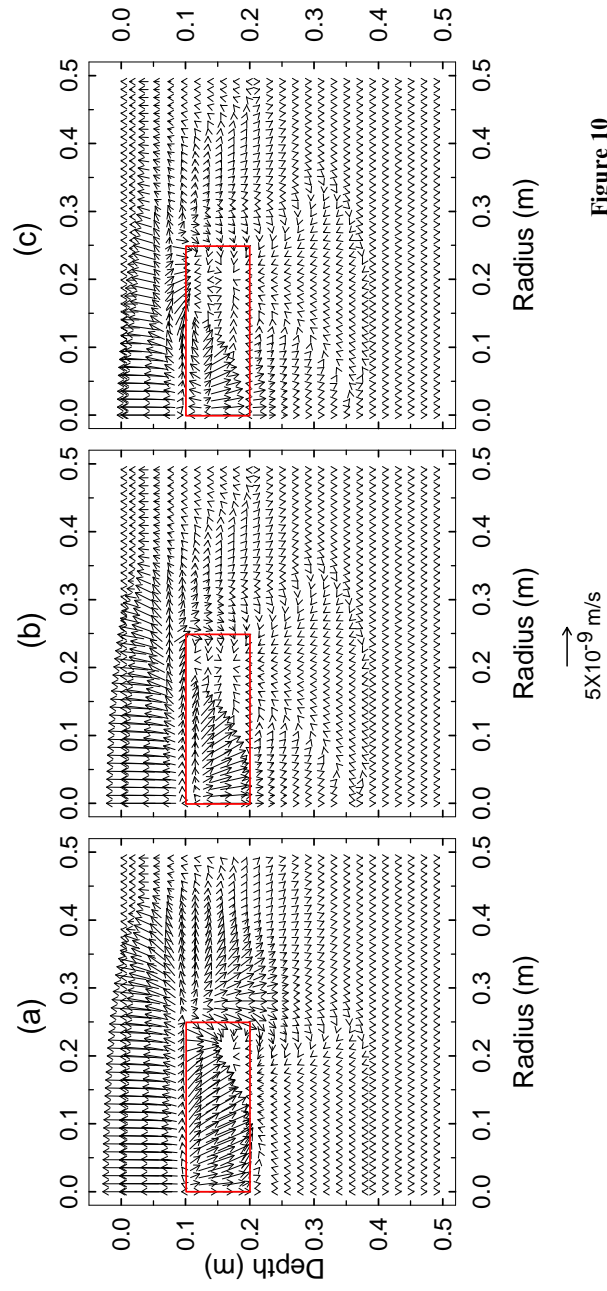
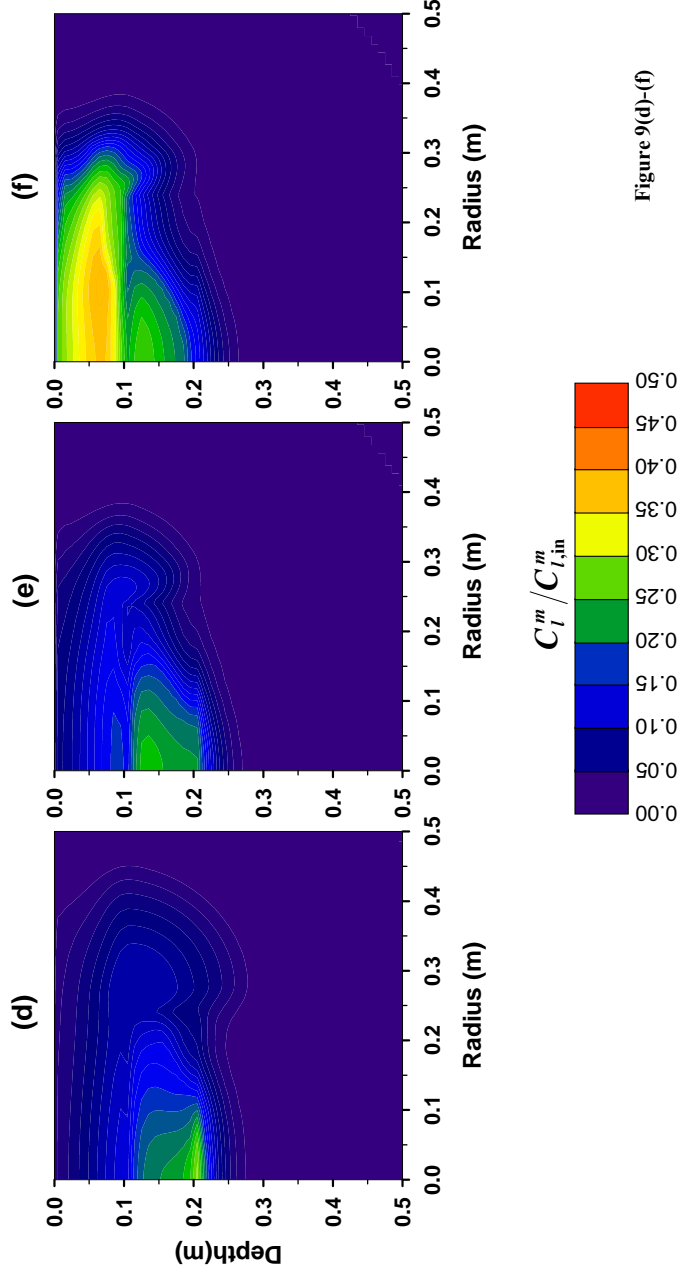


Figure 10

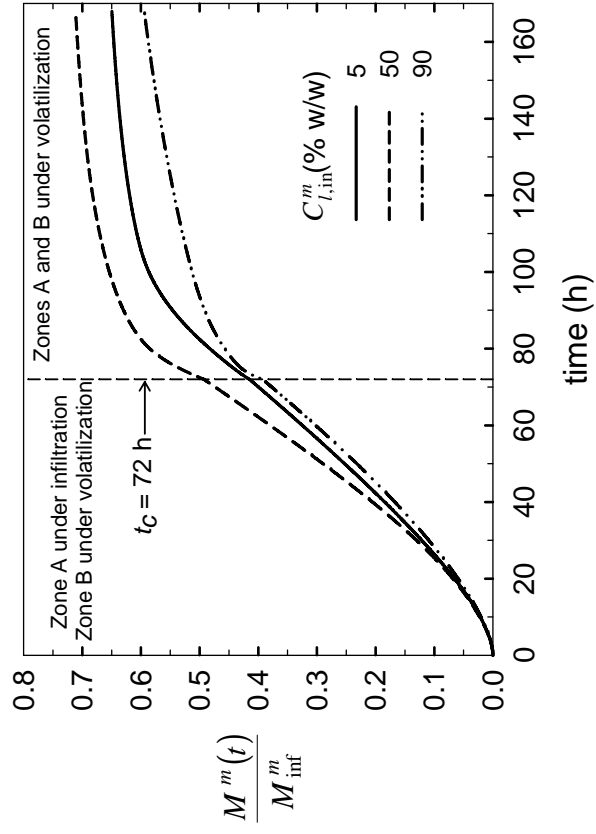


Figure 11

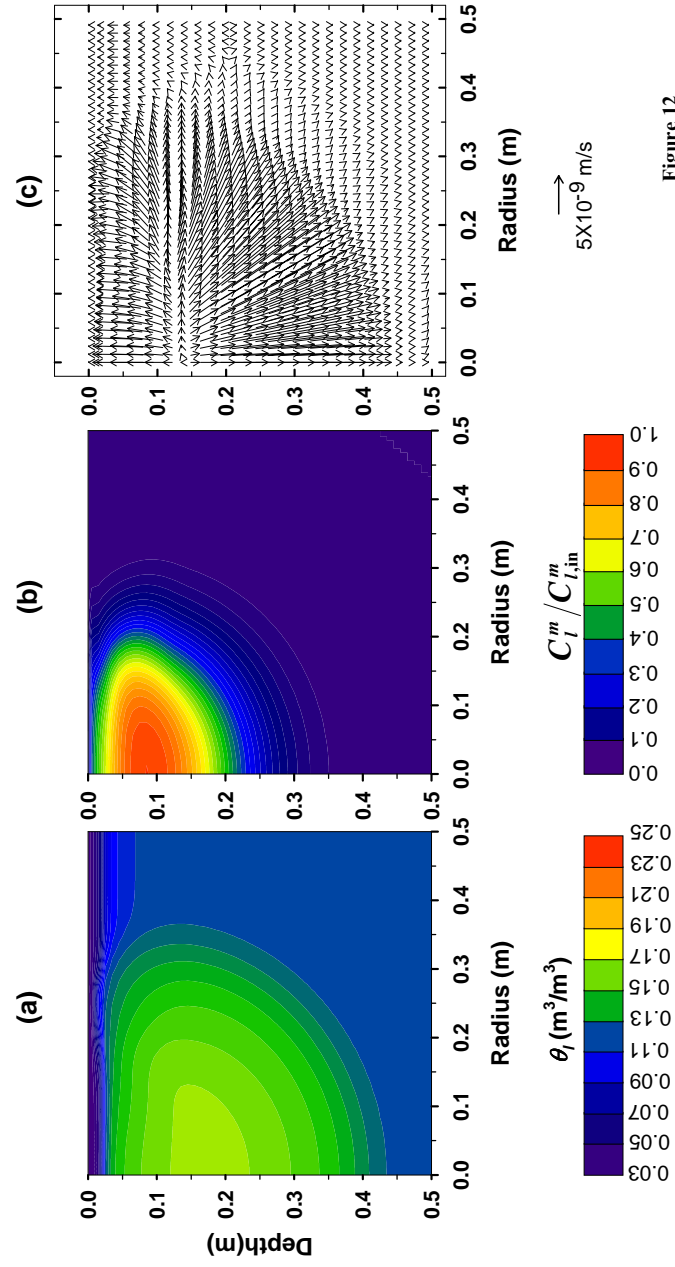


Figure 12

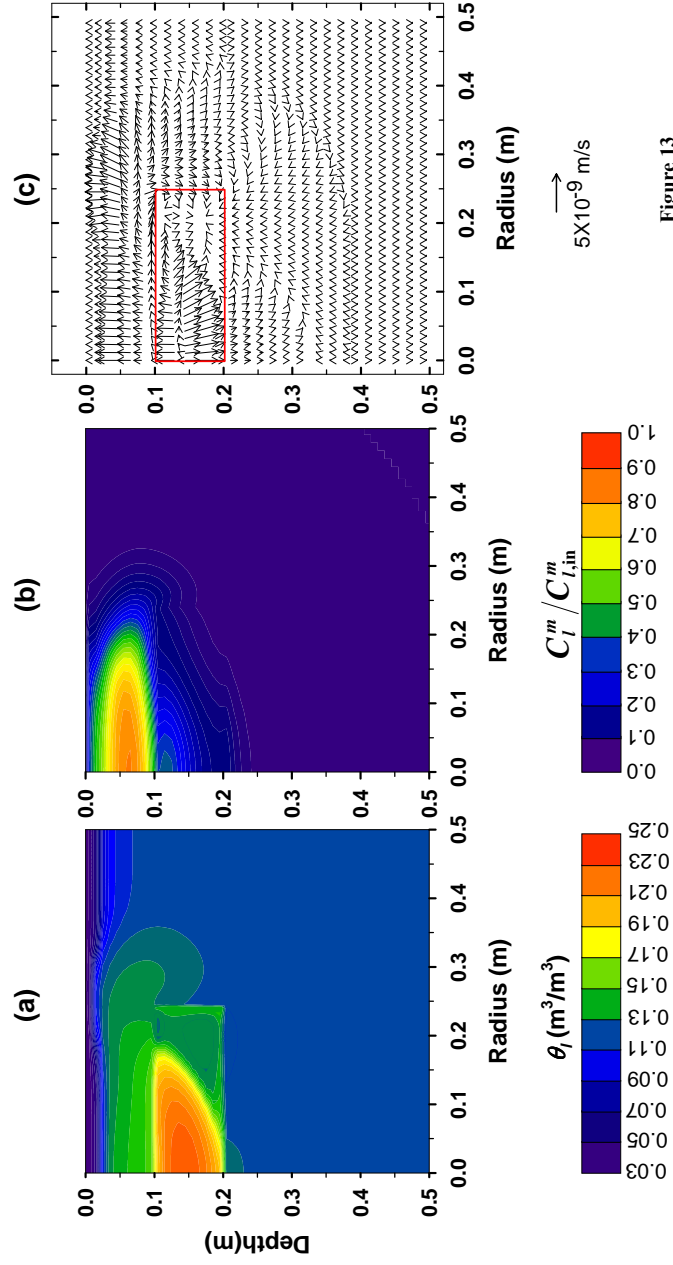


Figure 13

Una función de retención que incluye la región de sequedad extrema en concordancia con la isoterma de adsorción de BET

Orlando Silva y Jordi Grifoll
orlando.silva@urv.cat y jordi.grifoll@urv.cat
Grup de Recerca de Fenòmens de Transport
Departament d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili
Av. dels Països Catalans 26, 43007 Tarragona

RESUMEN

En la mayoría de las funciones de retención que cubren todo el rango de saturaciones, las curvas de presión capilar se extienden en la región de sequedad alta asumiendo que el contenido de agua se anula para un valor finito del potencial matricial. La definición más común de sequedad completa consiste en la de sequedad de horno, en la cual se supone que el contenido de agua es cero a una succión de 10^7 cm. Sin embargo, físicamente es imposible que una cantidad nula de agua ejerza una presión finita. Por otro lado, existen en la bibliografía varios trabajos experimentales que muestran que la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) describe adecuadamente el equilibrio entre el vapor de agua y el agua adsorbida sobre la matriz sólida que forma el suelo.

En este trabajo se propone utilizar esta isoterma BET para describir la curva de retención de agua en la región más seca de la curva. Para cubrir todo el rango de contenidos de agua, se toma la función clásica de Brooks y Corey en el rango húmedo, mientras que la transición entre los mecanismos de capilaridad y adsorción se obtiene por medio de una generalización de la isoterma de adsorción de Bradley. Se obtuvo un buen ajuste entre el nuevo modelo de retención y siete conjuntos de datos experimentales. Finalmente, se evaluó el desempeño de la nueva función de retención dentro de un modelo de transporte de agua, observándose su validez para describir la dinámica de los flujos en todo el rango de condiciones de contenido en agua.

Es bien conocido que la adsorción de compuestos orgánicos volátiles en los suelos casi secos se realiza de manera competitiva con el vapor de agua. La presente propuesta permite calcular estos procesos de adsorción competitiva de manera coherente con los procesos de flujo y evaporación de agua.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El *suelo* es un medio tridimensional dinámico, de naturaleza heterogénea y no isotrópico, que comprende la capa más externa de la tierra en la cual interactúan líquidos, gases y sólidos, a lo largo de un amplio espectro de escalas de tiempo y espacio. El suelo existe en la frontera entre la atmósfera y el subsuelo de la Tierra, desempeñando un papel crítico en el ciclo hidrológico, y siendo a la vez el lugar donde se concentra la mayor parte de la actividad humana. Una exploración por debajo de la superficie de la Tierra generalmente revela un perfil similar al que se aprecia en la Figura 1.1A. La primera zona encontrada es la zona del suelo, la cual ha evolucionado a partir de un material inicial que se ha transformado debido a la actividad biológica y otros factores de erosión. A lo largo del tiempo se forman horizontes o capas, con diferentes propiedades físicas y químicas. A profundidades mayores el suelo se acopla con material no consolidado adicional. Finalmente, a profundidades aún mayores, se llega a la matriz rocosa. Las dimensiones de estas zonas son muy variables. Por ejemplo, puede haber un perfil de suelo sobre roca que está parcialmente expuesta a la superficie. A la inversa, la capa no consolidada puede tener cientos de metros de espesor, como ocurre en el caso de muchas cuencas aluviales.

El subsuelo puede describirse también en términos de los regímenes de agua que se desarrollan en su interior. El perfil hidrológico consiste de la zona no saturada o zona *vadosa* y la zona freática (Figura 1.1B). La zona no saturada va desde la superficie hasta el nivel freático permanente, e incluye la zona de raíces, el perfil de suelo, y la franja capilar, la cual es una zona saturada de tensión que limita con el nivel freático. El agua en el nivel freático se encuentra a presión atmosférica; por encima de este nivel la presión es menor que la atmosférica y por debajo es mayor. El sistema es no saturado por encima de la franja capilar, lo que significa que no sólo el agua está bajo tensión, sino que parte de la porosidad está ocupada por el aire. El espesor de la franja capilar depende del tipo de material poroso. Es de unos pocos centímetros para material grueso y puede ser del orden de un metro para materiales finos. Una descripción más exacta incluiría otras regiones saturadas dentro de la

CAPÍTULO 1

zona no saturada, tales como las que resultan de la infiltración de superficie o que se deben a capas que actúan como barrera y que son responsables de que se produzcan encharcamientos.

Por conveniencia, la palabra “suelo” se generalizará en este trabajo para incluir toda la región comprendida entre la superficie y la matriz rocosa [Warrick, 2003].

La identificación de un problema ambiental y la definición de una respuesta apropiada para enfrentarlo, requieren disponer de herramientas cuantitativas que relacionen las fuentes del problema con los agentes ecológicos o humanos que se ven afectados negativamente. Estas herramientas cuantitativas incluyen modelos conceptuales, físicos y matemáticos de los procesos ambientales y de los agentes involucrados que transportan, diluyen, degradan y mitigan sus efectos [Choy y Reible, 2000]. Para que sean de utilidad, estos modelos deben implicar una buena comprensión y descripción de los principales procesos responsables del destino y transporte de sustancias que contaminan el medio ambiente.

En muchos países los compuestos oxigenados tales como el etanol y el metil *tert*-butil éter (MtBE) se adicionan a la gasolina para aumentar el índice de octano y reducir los niveles de monóxido de carbono y ozono presentes en el aire. En USA, algunos alcoholes como el etanol están reemplazando rápidamente al MtBE, el compuesto oxigenado principal adicionado a los combustibles. Es natural prever la importancia que adquiere el problema de contaminación generado por las pérdidas de etanol provenientes de derrames y filtraciones de tanques de almacenamiento. Sin embargo, tanto el etanol como otros alcoholes similares han recibido poca atención como un potencial contaminante de la zona no saturada y las aguas freáticas [Zhang *et al.*, 2006]. El transporte y almacenaje de estos compuestos conlleva riesgos de derrames y fugas que pueden afectar el subsuelo. En este sentido, hay estudios que demuestran el potencial impacto del etanol sobre la extensión del penacho de benceno en el subsuelo, como resultado de derrames accidentales de gasolina mezclada con etanol (gasohol). Algunas simulaciones numéricas indican que la longitud del penacho de benceno puede aumentar de 16 a 34 % en presencia de etanol [Deeb *et al.*, 2002]. Por otro lado, se ha visto que el etanol podría incrementar la movilidad de BTEX disueltos al ejercer un efecto de cosolvencia que disminuye la retardación asociada con la adsorción. Dicho efecto depende de la concentración, observándose una disminución importante de la retardación de BTEX para gasohol con una concentración de etanol del 50% [Da Silva y Alvarez, 2002]. La solubilidad en agua es una característica importante para la evaluación y cálculo del movimiento y distribución de un compuesto químico a través del suelo. En general, compuestos altamente solubles tienen una probabilidad mayor de ser distribuidos por el ciclo hidrológico que

aquellas sustancias poco solubles. La solubilidad en agua también afecta a los fenómenos de adsorción y desorción de un compuesto en el suelo, así como a su volatilización desde sistemas acuáticos. Las sustancias de solubilidad elevada muestran una tendencia mayor a desorberse desde la fase sólida y son más susceptibles de volatilizarse a partir de la fase líquida. La disolución de un compuesto que forma parte de una mezcla, tal como la gasolina y el combustible diesel, se produce de manera distinta que la disolución del compuesto puro [Ferreira *et al.*, 2001]. Estos derivados oxigenados tienen solubilidades en agua muy superiores a la de la mayoría de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) y alteran las propiedades físicas del solvente, incluso a bajas concentraciones. Este comportamiento no pasivo no concuerda con las hipótesis bajo las que se han desarrollado la mayoría de modelos de transporte que se encuentran en la bibliografía. En consecuencia, no se disponen en la actualidad de códigos generales de simulación del transporte de contaminantes en el suelo adecuados para compuestos muy solubles en agua, como los derivados orgánicos que contienen oxígeno.

1.1 TRANSPORTE NO PASIVO

Los modelos de transporte de contaminantes en el subsuelo son herramientas imprescindibles para efectuar estudios de análisis de riesgo o diseño de actuaciones de recuperación de suelos contaminados. Los modelos disponibles de dispersión de contaminantes en la zona no saturada pueden clasificarse en dos grupos según el tipo de transporte predominante. En el primer grupo se enmarcan los modelos que consideran el transporte de soluto (contaminante) de manera pasiva, mientras que el segundo lo constituyen aquellos que consideran que el contaminante constituye una fase orgánica con su propia dinámica. Así, con modelos del primer tipo puede describirse la contaminación por COV's a bajas concentraciones, ya que éstos presentan una baja solubilidad en agua y no alteran significativamente sus propiedades físicas. El segundo tipo de modelos describe adecuadamente la evolución en el suelo de contaminaciones por compuestos orgánicos cuando su volumen es suficiente para formar una fase no acuosa diferenciada (Non Aqueous Phase Liquids, NAPLs).

Los modelos de transporte de contaminante en la zona no saturada son complejos ya que deben considerar los fenómenos que ocurren en un mínimo de tres fases diferenciadas

CAPÍTULO 1

(sólida, líquida y gaseosa) y sus inter-relaciones [Grifoll y Cohen, 1994]. La necesidad de disponer de modelos de complejidad aceptable ha llevado a considerar un gran número de hipótesis simplificadoras, en muchas circunstancias sin estimar el impacto de estas simplificaciones sobre los resultados. Por ejemplo, Grifoll y Cohen [1996] han estudiado el efecto que el movimiento del agua de lluvia produce sobre la evolución de un contaminante en el suelo. Estos autores llegan a la conclusión de que las simplificaciones habituales que se realizan para considerar dicho efecto pueden conducir a discrepancias severas respecto a modelos que consideran detalladamente los procesos dinámicos que la lluvia genera.

Es muy común en los modelos numéricos de flujo y transporte a través de la zona no saturada suponer que el flujo y el transporte de soluto no dependen de la composición. A menudo este supuesto se considera con el objeto de simplificar los cálculos, ya que con propiedades independientes de la concentración las ecuaciones fundamentales se resuelven de manera desacoplada. Sin embargo, algunos compuestos químicos son solubles en agua a concentraciones suficientemente elevadas como para afectar las propiedades físico-químicas de la fase líquida y/o lo suficientemente elevadas para cambiar algunas propiedades de la fase gaseosa [Silva y Grifoll, 2007]. Bajo estas condiciones, el transporte acoplado de las fases fluidas y el compuesto químico a través de la zona no saturada, se desarrolla como un fenómeno altamente interactivo. Los gradientes de presión matricial pueden inducir transporte de soluto. Recíprocamente, la composición de la mezcla puede cambiar las propiedades de transporte e inducir un patrón dado de flujo. Los procesos de transporte que resultan de esta interacción se conocen como no pasivos [Silva y Grifoll, 2007]. Por lo tanto, en la modelización de la infiltración, redistribución y volatilización/evaporación de estas mezclas acuosas debe tenerse en cuenta su carácter de transporte no pasivo.

Las dificultades matemáticas en formular e implementar los algoritmos de simulación del movimiento no pasivo de la fase líquida han limitado la evaluación de la incidencia de las hipótesis simplificadoras sobre los resultados. Recientemente, algunos autores han comenzado a relajar algunas de estas hipótesis. Sin embargo, la mayor parte de la investigación sobre el transporte no pasivo en la zona no saturada se ha enfocado principalmente en la dependencia de unas pocas propiedades (densidad, la viscosidad, tensión interfacial) sobre la composición [e.g. Boufadel *et al.*, 1997, 1999; Smith y Gillham, 1994, 1999; Ouyang y Zheng, 1999]. Por lo general, la metodología empleada en estos trabajos ha sido investigar de manera separada los efectos de estas propiedades que dependen de la concentración sobre el flujo y el transporte. Entre los sistemas susceptibles de desarrollar un comportamiento de transporte no

pasivo se incluyen las soluciones salinas [Boufadel *et al.*, 1997, 1999; Weisbrod *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005], compuestos orgánicos como los aditivos oxigenados de la gasolina [Ferreira *et al.*, 2001; Da Silva y Alvarez, 2002; Deeb *et al.*, 2002; McDowell y Powers, 2003], algunos pesticidas [Ouyang y Zheng, 1999] y soluciones acuosas de surfactantes [Smith y Gillham, 1994, 1999; Henry *et al.*, 1999, 2001, 2002; Henry y Smith, 2002].

Dentro del contexto de las soluciones salinas, Boufadel *et al.* [1997] desarrollaron un modelo unidimensional (1D) para simular el flujo con densidad variable de agua salada en medio no saturado. Estos autores encontraron que la concentración en el frente de soluto, y la posición del frente de flujo se propagan más rápido en el caso de soluciones con densidad variable, que en el caso de densidad constante. Posteriormente, Boufadel *et al.* [1999] modificaron su modelo para incluir flujo con densidad y viscosidad variables en medio poroso no saturado bidimensional (2D), y lo aplicaron para investigar la hidráulica de playas a concentraciones de agua marina en el contexto del suministro de nutrientes para la biorecuperación de derrames de aceite en playas. Las simulaciones numéricas para una sección rectangular de una playa hipotética mostraron que la flotación en la zona vadosa es importante en suelos no isotrópicos de textura fina con bajas dispersividades, con efectos despreciables de viscosidad variable en todos los casos considerados. Por otra parte, Weisbrod *et al.* [2004] investigaron experimentalmente la migración de soluciones concentradas de NaNO_3 en empaques homogéneos de arena sílice pre-humedecida, utilizando para ello un sistema de transmisión de luz. Sus experimentos mostraron que una solución 5M de NaNO_3 migra hacia abajo 24-62% más rápido que el agua pura, de manera inestable y mediante caminos preferentes, en forma de dedos. Este resultado se atribuyó esencialmente a un ángulo de contacto aparente distinto de cero, inducido por diferencias en la tensión interfacial entre la del fluido que entra y del que ya reside en el suelo. Para soluciones salinas de tensión interfacial similar a la del agua pura, las velocidades de migración y las formas del penacho fueron comparables a la del agua, demostrando así que la densidad no fue la principal causa de las diferencias observadas en los patrones de migración. Por otro lado, Burns *et al.* [2006a] proporcionaron una teoría y un método que consideran los efectos del contenido de sal sobre la presión de vapor de agua y la presión de líquido en suelos no saturados y condiciones isotérmicas. El método toma en cuenta las variaciones del volumen específico y la tensión interfacial con la concentración de sal. Esta teoría fue aplicada por Burns *et al.* [2006b] para NaCl , varios tipos de suelo y la curva de retención de van Genuchten. Sus resultados mostraron que para soluciones de NaCl muy concentradas la aproximación ideal (condición

CAPÍTULO 1

diluida) puede ser inadecuada en el cálculo de las presiones de vapor y líquido y, en especial, puede ser necesario incluir correcciones de volumen bajo condiciones de extrema sequedad y sedimentos de textura fina. Estas conclusiones también se cumplirían para una curva de retención genérica.

En el grupo de estudios relacionados con los pesticidas destaca el trabajo de *Ouyang y Zheng* [1999]. Estos autores simularon el transporte de dos compuestos químicos, uno de solubilidad relativamente baja (aldicarb) y otro de solubilidad relativamente elevada (acefato), a través de un suelo arenoso no saturado. Comparando las predicciones obtenidas con el código FEMWATER, estos autores mostraron que la densidad tiene un impacto despreciable sobre el transporte de aldicarb. Por el contrario, las simulaciones de transporte dominado por densidad resultaron en una migración de acefato 22% más profundo en el suelo, que las simulaciones efectuadas sin considerar dicho efecto. Adicionalmente, estos autores realizaron una simulación con viscosidad variable, pero los resultados indicaron que este efecto fue despreciable comparado con el efecto de la densidad para las condiciones estudiadas en su trabajo. Así, *Ouyang y Zheng* [1999] demostraron que para algunas condiciones específicas (e.g., alta concentración de compuesto, alta solubilidad en agua, y alta densidad del compuesto puro), la exclusión del mecanismo inducido por densidad podría resultar en predicciones inexactas del movimiento del agua y de la lixiviación del compuesto químico a través de la zona vadosa. Además, esto podría llevar a una interacción inadecuada entre los diferentes mecanismos de transferencia de masa en la modelización del transporte en suelos reactivos. Tal como lo indican *Zhang et al.* [2005], las soluciones acuosas concentradas presentan un comportamiento sustancialmente distinto de las soluciones diluidas en los procesos geo-químicos y de transporte, debido a su mayor densidad, viscosidad y a las complicadas interacciones iónicas.

Entre los compuestos susceptibles de desarrollar un comportamiento no pasivo, los alcoholes y otros subproductos oxigenados se consideran de gran interés, debido a su empleo como aditivos en la gasolina para aumentar el octanaje y reducir los niveles de monóxido de carbono y ozono en el aire. Se ha demostrado que la concentración de estos compuestos afecta al movimiento y la distribución a través de la zona no saturada y el destino final que tienen en las aguas freáticas otros constituyentes del combustible, provenientes de derrames accidentales o filtraciones de gasolina [*Ferreira et al.*, 2001; *Da Silva y Álvarez*, 2002; *Deeb et al.*, 2002]. Por ejemplo, *McDowell y Powers* [2003] llevaron a cabo experimentos 1D y 2D a fin de examinar las diferencias en el comportamiento de la gasolina y el gasohol a medida

que éstos se infiltran a través de la zona vadosa y se esparcen por la franja capilar. Tal como lo establecen estos autores, los actuales modelos que describen el transporte de BTEX y etanol en las aguas freáticas, provenientes de los derrames de gasohol, asumen que la concentración de etanol en la gasolina dentro de la franja capilar es igual a la del etanol en el gasohol derramado. Sin embargo, los resultados experimentales presentados ilustran que el etanol se particiona y es retenido por el agua residual presente en la zona no saturada, produciendo de esta manera una condición inicial en la franja capilar que es significativamente distinta de la asumida anteriormente. Además, debido a que las concentraciones elevadas de etanol originan un aumento de la viscosidad de la fase acuosa, a medida que el agua cargada con etanol comienza a drenar, los valores elevados de viscosidad inhiben su velocidad. Esto resulta en un mayor tiempo de retención dentro de la zona no saturada.

Por otro lado, son muchos los estudios relacionados con los efectos inducidos por “agentes activos superficiales” o “surfactantes” (derivado del inglés *surfactants*: SURFace ACTive AgenTS) sobre el flujo, que enfatizan su carácter no pasivo de transporte en la zona no saturada [e.g., *Smith y Gillham*, 1994, 1999]. *Smith y Gillham* [1994] desarrollaron un modelo isotérmico de transporte y flujo saturado-no saturado con tensión interfacial dependiente de la concentración. Estos autores aplicaron el modelo para simular la infiltración de soluciones acuosas de butanol y metanol en dos suelos con diferente contenido de limo. Las simulaciones numéricas indicaron que aquellos solutos que reducen la tensión interfacial causan un aumento en los gradientes de carga hidráulica, lo cual aumenta los flujos de líquido y el transporte de soluto. *Smith y Gillham* [1999] complementaron su trabajo previo con experimentos de laboratorio conducidos en columnas de arena bajo condiciones saturadas y no saturadas. Al mismo tiempo, dichos autores modificaron el modelo desarrollado previamente [*Smith y Gillham*, 1994] para incorporar el efecto de la viscosidad dependiente de la concentración. A partir de sus datos experimentales y simulaciones numéricas, distinguieron dos efectos de flujo en la zona no saturada asociados con la tensión interfacial variable: un flujo local no saturado, causado por los cambios en la carga matricial y un cambio en la altura de la franja capilar. Ambos efectos fueron proporcionales a los cambios en la tensión interfacial. *Henry et al.* [1999] estudiaron el efecto de la solubilidad del soluto sobre el flujo no saturado, concluyendo que los surfactantes pueden afectar significativamente al flujo en medio poroso no saturado. A través de una serie de experimentos en columnas horizontales cerradas de arena, estos autores demostraron que el flujo inducido por

CAPÍTULO 1

surfactantes originado por un compuesto altamente soluble como el butanol, fue muy diferente del flujo causado por un surfactante relativamente insoluble como el alcohol mirístico, a pesar de que ambos indujeran una reducción similar de la tensión interfacial del agua. Esta diferencia fue atribuida al hecho de que, a diferencia del butanol, el alcohol mirístico es prácticamente insoluble y reside principalmente en la interface aire-agua más que en el seno de la solución. El flujo sólo se da a concentraciones mayores o iguales a la necesaria para cubrir completamente la interface aire-agua, lo cual lleva a un transporte ineficaz del alcohol mirístico hacia las regiones previamente libres de este. En otro estudio sobre el fenómeno de flujo inducido por surfactantes, *Henry et al.* [2001] encontraron que la histéresis es un factor importante en flujo horizontal. Estos investigadores realizaron experimentos en columnas horizontales cerradas rellenas con arena de sílice y butanol como agente tensoactivo. También, modificaron un modelo numérico 1D de transporte y flujo no saturado con histéresis (HYDRUS 5.0) para incluir la dependencia de la tensión interfacial y la viscosidad con la concentración. Bajo condiciones de histéresis y en estado estacionario final, el modelo predijo perfiles uniformes de concentración y presión, pero un perfil no uniforme de contenido de líquido, a diferencia de la situación que se esperaría si el sistema fuese no histerético. Además, las simulaciones del flujo fueron sensibles a variaciones en la dispersividad. Según lo indican *Henry et al.* [2001], para bajas dispersividades se obtuvieron gradientes de concentración de surfactante más pronunciados, lo cual conllevó a mayores gradientes de presión capilar y mayores flujos cerca del frente de soluto. Dentro del mismo contexto, tal como *Henry et al.* [2001] lo habían hecho en el caso 1D, estos autores [*Henry et al.*, 2002] modificaron un modelo 2D de flujo y transporte en suelos no saturados (HYDRUS-2D) con el objeto de incluir la dependencia de la tensión interfacial y la viscosidad con la concentración de surfactante. De este modo, compararon directamente las simulaciones con los experimentos de infiltración en *sand box* y mezclas acuosas de butanol presentados por *Henry y Smith* [2002]. En las simulaciones se empleó un valor de dispersividad longitudinal de 1.0 cm, produciéndose demasiada dispersión en comparación con los datos experimentales. Conviene destacar que en estas simulaciones la condición de contorno superior para la infiltración de la solución de butanol consistió en una configuración de fuente puntual, considerada de esta manera con el objeto de simular los experimentos 2D de laboratorio efectuados por *Henry y Smith* [2002]. Recientemente, *Henry y Smith* [2006] han presentado un estudio similar de modelización numérica 2D, en donde se evalúa el potencial impacto de los surfactantes sobre la infiltración desde una fuente lineal en un suelo inicialmente con un

contenido volumétrico de agua igual al residual. Utilizando nuevamente el modelo de transporte HYDRUS-2D, estos autores obtuvieron diferencias significativas entre la infiltración de agua pura y la infiltración de una solución de butanol en arena fina. La solución de surfactante mojó un área más extensa, tanto horizontal como verticalmente, relativa al agua, mientras que la distribución de agua dentro de la zona mojada fue más uniforme que en el sistema con surfactante. A excepción del trabajo de *Henry y Smith* [2006], no hay estudios experimentales ni numéricos relacionados con los efectos de surfactantes sobre la infiltración 2D en un suelo humectable desde una fuente lineal.

Algunos estudios experimentales y de modelización se han concentrado en el transporte 2D de compuestos orgánicos volátiles a través de suelos homogéneos, incluyendo transporte no pasivo a través de la dependencia con la concentración de la densidad, la viscosidad y/o la tensión interfacial [*Ouyang y Zheng*, 1999; *Henry y Smith*, 2002; *Henry et al.*, 2002; *Weisbrod et al.*, 2004]. Por otra parte, el transporte no pasivo de algunas sustancias a través de suelos heterogéneos puede presentar un comportamiento sustancialmente diferente del que se observa en medio homogéneo. Existen muchos estudios que muestran el efecto de las heterogeneidades sobre el transporte y flujo 2D en la zona vadosa [*Pan y Wieranga*, 1997; *Walker et al.*, 1998; *Wang y Feyen*, 1998; *Hofstee et al.*, 1998; *Wildenschild y Jensen*, 1999a, 1999b; *Oostrom et al.*, 2003; *Weisbrod et al.*, 2003; *Taylor et al.*, 2004; *Robert et al.*, 2006]. En particular, varios de estos trabajos abordan el tema del transporte de NAPL y los efectos de la adición de surfactante en un suelo compuesto por una matriz principal que contiene una o más estructuras (*lenses*) de distinta clase textural [*Hofstee et al.*, 1998; *Schroth et al.*, 1998; *Walker et al.*, 1998; *Rathfelder et al.*, 2001; *Taylor et al.*, 2001; *Ramsburg y Pennel*, 2002; *Oostrom et al.*, 2003; *Ramsburg et al.*, 2004; *Taylor et al.*, 2004]. Por ejemplo, en el trabajo de *Taylor et al.* [2004] se investiga la influencia de la concentración de etanol sobre el campo de flujo acuoso y la recuperación de tetracloroetano (PCE), por medio de una combinación de experimentos 2D y simulaciones numéricas. En dicho trabajo, se llevaron a cabo experimentos 2D en tanque de arena con el objeto de cuantificar los efectos de la adición de etanol a una solución no-iónica de surfactante (4% Tween 80), sobre la velocidad de solubilización y capacidad del PCE, las propiedades relevantes de la solución, suministro de la solución de enjuague, y recuperación del contaminante. Paralelamente, se implementaron en un modelo numérico las relaciones de dependencia con la composición de la densidad y la viscosidad [*Rathfelder et al.*, 2001], con el cual se simuló el flujo de fluido y la recuperación de DNAPL a través del surfactante 4% Tween 80 con una adición de etanol al 5%. Los

CAPÍTULO 1

resultados mostraron que pequeñas diferencias entre la densidad de la solución de enjuague y la residente en el suelo, pueden afectar enormemente a la propagación del frente de surfactante. Comparando los resultados medidos con los predichos por el modelo, se deduce que la simulación exacta de la recuperación de PCE empleando una solución de tratamiento cargada con etanol, depende de los efectos acoplados de las limitaciones de transferencia de masa, número de capas en el subsuelo y el contraste de densidades de la solución.

Aunque es posible encontrar en la literatura varios modelos numéricos que pueden adaptarse para simular algunas situaciones de transporte no pasivo de soluto a través de la zona vadosa en sistemas con múltiples fases, (e.g., STOMP, *White y Oostrom* [2000]; VST2D, *Friedel* [2000]), en la mayoría se asume que varias propiedades son independientes de la composición de la mezcla. A pesar de estos estudios, todavía no se ha evaluado el efecto de muchas de las simplificaciones habituales y no hay constancia de ningún análisis que considere la posible sinergia entre los fenómenos no considerados. La disponibilidad de algoritmos de cálculo potentes para la simulación del movimiento de la fase líquida [*Griffoll y Cohen*, 1996] debería permitir cuantificar la incidencia de las simplificaciones y la elaboración y uso de modelos que incluyan el máximo número de efectos. En definitiva, aún no se dispone de una herramienta que permita la caracterización del comportamiento no pasivo sobre el flujo y el transporte en la zona no saturada, especialmente a escala de campo.

1.2 RETENCIÓN DE AGUA BAJO CONDICIONES DE SEQUEDAD EXTREMA

Dentro de las relaciones constitutivas necesarias para la simulación del flujo de agua y transporte de sustancias químicas en la zona no saturada, los modelos de retención de agua son fundamentales. Estos modelos son descripciones matemáticas de la relación entre la succión matricial y el contenido de agua presente en el suelo. Los dos modelos de retención más frecuentemente empleados son los que han propuesto *Brooks y Corey* [1964] (BC) y *van Genuchten* [1980] (VG). La popularidad de estos modelos se debe a la capacidad que tienen de ajustar los datos experimentales de retención de agua en la región húmeda, donde habitualmente se espera que ocurra la mayor parte del flujo, y debido al hecho de que pueden combinarse fácilmente con los modelos de conductividad [e.g., *Burdine*, 1953; *Mualem*, 1976] para dar expresiones analíticas de la permeabilidad relativa.

La aplicación de las funciones de BC y VG generalmente es inapropiada en el rango de extrema sequedad (succiones matriciales menores que 150 m) [Nimmo, 1991; Ross *et al.*, 1991]. En efecto, una de las desventajas de los modelos tradicionales de retención de agua es que éstos están limitados a contenidos de agua mayores que el parámetro denominado “contenido residual de agua”, un supuesto físicamente no realista [Nimmo, 1991, Groenevelt y Grant, 2004]. Esto no supone ninguna dificultad en algunas aplicaciones, tales como los estudios de las zonas pantanosas o la agricultura en regiones húmedas, pero en otras, entre las que se incluye el flujo de agua y el transporte de soluto en regiones áridas y semi-áridas, requiere de una representación más realista de las características hidráulicas dentro del rango completo de saturaciones. Para medios de textura fina, el rango de succiones elevadas puede ser importante aún para contenidos de agua elevados.

Varios autores han propuesto extensiones empíricas de la curva de retención en el rango seco. Ross *et al.* [1991] modificaron el modelo de retención de agua de Campbell [1974] para extender la curva de retención hasta sequedad. Estos autores compararon su modelo con la ecuación original de Campbell, la cual se extrapoló a condiciones de sequedad de horno, encontrando que la nueva función ajustaba los datos experimentales mejor que la ecuación original. Campbell *et al.* [1993] demostraron que su relación lineal simple, propuesta como isoterma de adsorción de agua [Campbell y Shiozawa, 1992] ajusta los datos experimentales tan bien como el modelo más complejo de Fink y Jackson [1973]. Rossi y Nimmo [1994] presentaron un modelo aditivo y otro de función por partes, ambos basados en una ley de potencia (BC clásico) complementada con una función logarítmica en el rango seco. En el modelo aditivo estas dos componentes se suman, mientras que en el modelo por partes dichas componentes se unen a un valor dado del contenido de agua o presión matricial. En ambos modelos se impone la continuidad de la función y su derivada. Se obtuvo un buen ajuste entre ambos modelos y los datos experimentales de retención de agua para siete suelos de diversa textura. Fayer y Simmons [1995] propusieron como alternativa reemplazar el contenido residual de agua que aparece en las funciones de BC y VG, por la ecuación simple de adsorción de agua dada por Campbell y Shiozawa [1992]. Morel-Seytoux y Nimmo [1999] extendieron el modelo de BC al rango de succiones elevadas, utilizando para ello el modelo de función por partes previamente propuesto por Rossi y Nimmo [1994]. Webb [2000] presentó un método para extender las funciones clásicas de retención a saturación de líquido nula, sin la necesidad de reajustar los datos experimentales como es lo usual en otras aproximaciones [Rossi y Nimmo, 1994]. Groenevelt y Grant [2004] propusieron un modelo

CAPÍTULO 1

que abarca toda la curva de retención, expresado en términos de la escala pF introducida en un trabajo pionero por *Schofield* [1935]. Este modelo se ajustó a una gran variedad de suelos, obteniéndose una buena concordancia entre los datos experimentales y la función de retención a lo largo de todo el rango de saturaciones. Como lo han señalado *Rossi y Nimmo* [1994], una de las ventajas de disponer de un modelo de retención que cubra todos los niveles de humedad es que, a través de dicho modelo se puede extrapolar de manera fiable la curva de retención más allá del punto más seco susceptible de ser medido. Esto permitiría ahorrar tiempo en mediciones a succiones elevadas. Sin embargo, aunque estas nuevas aproximaciones proporcionan una representación más exacta en el rango de sequedad extrema, poseen la desventaja de que el contenido de agua se anula a un valor finito de succión [*Rossi y Nimmo*, 1994; *Morel-Seytoux y Nimmo*, 1999; *Groenevelt y Grant*, 2004]. En condiciones de laboratorio (e.g., secado en horno a 105 110 °C en ambiente con humedad relativa del 50%), contenido de agua cero se define como “sequedad de horno”, correspondiente a una succión finita, generalmente de 10^7 cm ($\sim 10^9$ Pa). Físicamente, ninguna presión finita puede ser ejercida por una cantidad nula de agua, de modo que en una situación más realista necesariamente se debe cumplir que el contenido de agua tienda a anularse conforme la succión tiende a infinito.

En un esfuerzo por proporcionar una función de retención de agua que abarque todo el rango de saturaciones y que resuelva las dificultadas anteriormente descritas, *Tuller et al.*, [1999] y *Or y Tuller*, [1999] propusieron una representación (modelo de espacio angular de poro) que incluye tanto los procesos capilares como los de adsorción en superficies internas. Esta aproximación alternativa permite que se consideren las contribuciones individuales de las componentes capilar y de adsorción del potencial matricial del agua en el suelo, a lo largo de todo el rango de saturación, e incluso satisface la condición de que el contenido de agua sea cero a succión infinita. Sin embargo, la implementación de esta función dentro de un modelo numérico de transporte reviste bastantes complicaciones, ya que para un suelo particular deben ajustarse muchos parámetros.

A pesar de que las funciones que abarcan todo el rango de contenido de agua proporcionan una mejor representación de la característica de retención de agua, su uso y evaluación en modelos numéricos de transporte se ha visto bastante limitada. Hasta la fecha, el estudio de *Andraski y Jakobson* [2000] parece ser el único donde se ha evaluado explícitamente el desempeño de una función de retención definida en todo el rango de saturaciones. Estos autores modificaron el modelo numérico UNSAT-H [*Fayer y Jones*,

1990], incorporando la función de retención de *Rossi y Nimmo* [1994]. Luego, compararon sus mediciones experimentales y las simulaciones del transporte de calor y agua en un suelo con varias capas durante un período de 3.85 años. Los resultados de este estudio mostraron que las simulaciones efectuadas con la aproximación de Rossi-Nimmo (RN) se comparan favorablemente con aquellas en donde se empleó el modelo tradicional de BC, y que la función de RN puede mejorar la predicción de los potenciales de agua en las proximidades de la superficie del suelo, particularmente bajo condiciones secas.

Por otra parte, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos casi secos se ve influenciada en gran medida por la humedad relativa [*Chiou y Shoup*, 1985; *Chen et al.*, 2000a, 2000b; *Chen y Rolston*, 2000]. De este modo, es de esperar que una descripción más exacta desde un punto de vista físico, del comportamiento de la humedad en suelos muy secos, pueda ayudar también a mejorar las simulaciones del transporte de agua y compuesto químico.

En algunos estudios [*Puri et al.*, 1925; *Orchiston*, 1952; *Rhue et al.*, 1985; *Chiou y Shoup*, 1989; *Chen et al.*, 2000a; *de Seze et al.*, 2000] se han determinado las capacidades de adsorción de agua en suelos casi secos. Estos datos experimentales nunca se han considerado como parte de las curvas de retención, aunque la información que proporcionan permite deducir la relación succión-contenido en agua en condiciones de extrema sequedad.

1.3 OBJETIVOS

Como se ha visto, en la literatura hay algunos estudios que abordan la modelización del flujo 1D y 2D dependiente de la densidad, viscosidad y/o la tensión interfacial [e.g. *Ouyang y Zheng*, 1999, *Rathfelder et al.*, 2001; *Henry y Smith*, 2002; *Henry et al.*, 2002; *Henry y Smith*, 2006]. Sin embargo, hasta la fecha no hay constancia de simulaciones que consideren de manera más general el transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada. Por lo tanto, el objetivo principal de esta tesis es formular un modelo detallado que describa el transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles solubles en agua, en la zona no saturada en condiciones isotérmicas. En este modelo se han incluido las dependencias de la densidad, la viscosidad, la tensión interfacial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida, y los coeficientes de distribución gas-líquido, con la composición de la mezcla acuosa. También se ha tenido en cuenta la reducción de los coeficientes de

CAPÍTULO 1

distribución gas-líquido debida a presiones capilares elevadas, de acuerdo a la ecuación de Kelvin válida para mezclas multicomponentes.

El modelo desarrollado ha permitido analizar las condiciones bajo las cuales la composición de una mezcla infiltrada tiene efectos significativos sobre los flujos de volatilización/evaporación, la velocidad de la fase líquida, la posición del frente y los perfiles de contenido de líquido y concentración. El modelo ha permitido además, estudiar el acoplamiento dinámico entre el movimiento del líquido y el transporte de compuesto orgánico volátil a través de la zona no saturada, así como determinar la importancia de los diferentes mecanismos de transporte no pasivo de soluto.

Un primer paso en la consecución de este objetivo consistió en implementar la versión unidimensional del modelo en un código de simulación numérica y utilizarlo para simular la infiltración y redistribución de mezclas alcohol-agua y contrastar los resultados con simulaciones en las cuales se considera el transporte de alcohol de manera pasiva. Los efectos de las diversas dependencias con la concentración se ilustran por medio de la simulación de experimentos reales y numéricos de infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de butanol y metanol en diferentes suelos. En una segunda etapa, se presenta la versión bidimensional en coordenadas cilíndricas del modelo para el transporte no pasivo en la zona no saturada. Se utilizó el código de simulación numérica para ilustrar la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de metanol tanto en suelos homogéneos y heterogéneos 2D. Al igual que en 1D, se estudian los efectos y diferencias causados por las diversas dependencias de las propiedades físico-químicas con la composición. A excepción del trabajo de *Henry y Smith* [2006], no hay constancia de estudios numéricos o experimentales que tomen en cuenta los efectos no pasivos de transporte sobre la infiltración desde una fuente lineal o en forma de disco, ubicada en la superficie del suelo. Dada la complejidad inherente a la resolución numérica del problema de transporte en el subsuelo, en lugar de especificar flujos de volatilización de compuesto y evaporación de agua en la superficie del suelo, a menudo se imponen condiciones de contorno de no-flujo. Sin embargo, la combinación de condiciones de contorno de infiltración desde una fuente lineal o en forma de disco y volatilización en la superficie, debe proporcionar una descripción más realista de los procesos que ocurren a escala de campo. Por lo tanto, en los experimentos numéricos 2D de este trabajo se ha considerado una configuración de fuente de infiltración en forma de disco, situada en la superficie del suelo. Se ha escogido este escenario debido, entre otros motivos, al interés que representa desde un punto de vista agrícola como medio de irrigación,

o como un método de aplicación que podría emplearse en esquemas de restauración de suelos contaminados a través de soluciones de surfactantes.

Un segundo objetivo de la tesis ha sido proponer una función de retención de agua válida en todo el rango de contenido de líquido, que sea robusta y que respete la física de los procesos de adsorción que ocurren en condiciones de sequedad extrema. Aparte de conservar la funcionalidad y ventajas del modelo de BC en el rango húmedo de la curva de retención, la función que se propone en este trabajo está de acuerdo con la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) en el rango de bajos contenidos de agua. La transición desde el fenómeno de adsorción pura al fenómeno de capilaridad pura se obtiene uniendo estos dos mecanismos mediante una isoterma generalizada de Bradley [Bradley, 1936], mediante un procedimiento en el cual se imponen condiciones de continuidad sobre la función y su derivada. Para evaluar la exactitud y validez de esta aproximación, se ha implementado la nueva función de retención en un modelo de transporte de agua, y se ha simulado un experimento de evaporación continua desde un suelo en condiciones de bajo contenido inicial de agua, comparando con los datos experimentales recogidos de la literatura.

De acuerdo con los objetivos propuestos, la tesis se ha estructurado en tres partes. La primera parte se trata en el capítulo 2, dedicado íntegramente al desarrollo y descripción del modelo de transporte no pasivo, junto con la implementación numérica adoptada para los casos de transporte en una y dos dimensiones. La segunda parte se desarrolla en el capítulo 3, dedicado a la simulación del transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada del suelo. Esta parte se ha dividido en dos, una que comprende el caso de simulación unidimensional y otra donde se estudian los resultados de la simulación bidimensional. Dentro de la tercera parte, que se trata en el capítulo 4, se propone y desarrolla una nueva función de retención de agua que abarca todo el rango de saturación. También se evalúa el desempeño de esta función dentro de un modelo de transporte de agua. Para ello, se comparan los resultados de simulaciones obtenidos con la nueva función de retención, con datos experimentales de transporte de agua obtenidos bajo condiciones de sequedad alta. Finalmente, en el capítulo 5 se reúnen las conclusiones globales del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Andraski, B. J. y E. A. Jacobson (2000), Testing a full-range soil water retention function in modeling water potential and temperature, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3081-3089.
- Boufadel, M. C., M. T. Suidan MT y A. D. Venosa (1997), Density-dependent flow in one-dimensional variably-saturated media, *J. Contam. Hydrol.* 202, 280-301.
- Boufadel, M. C., M. T. Suidan y A. D. Venosa (1999), A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media, *J. Contam. Hydrol.* 37, 1-20.
- Bradley, R. S. (1936), Polymolecular adsorbed films, *J. Chem. Soc.* 139, 1467-1474.
- Brooks, R. H. y A. T. C. Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, en *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data. *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Burns, E. R., J.-Y. Parlange, J. S. Selker y R. B. Guenther (2006a), Thermodynamic correction for salts in variably saturated porous media, *Transport Porous Med.* 63, 381-398.
- Burns, E. R., J.-Y. Parlange, J. S. Selker y R. B. Guenther (2006b), Effects of sodium chloride on constitutive relations in variable saturated porous media, *Water Resour. Res.* 42, W05405, doi:10.1029/2005WRRR004060.
- Campbell, G. S. y S. Shiozawa (1992), Prediction of hydraulic properties of soils using particle size distributions and bulk density data, in *International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Univ. of Calif. Press, Berkeley.
- Campbell, G. S., J. D. Jungbauer Jr., S. Shiozawa y R. D. Hungerford (1993), A one-parameter equation for water sorption isotherms of soils, *Soil Science* 156(5), 302-305.
- Chen D., D. E. Rolston, y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen D., D. E. Rolston, y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen D., y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Chiou, C. T. y T. D. Shoup (1985), Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-1200.

- Choy, B. y D. D. Reible (2000), Diffusion models of environmental transport. Boca Raton: CRC Press LLC; 2000.
- Da Silva, M. L. B. y P. J. J. Alvarez (2002), Effects of ethanol versus MTBE on benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene natural attenuation in aquifer columns, *J. Envir. Engrg.* 128(9), 862-867.
- de Seze, G., K. T. Valsaraj, D. D. Reible y L. J. Thibodeaux (2000), Sediment-air equilibrium partitioning of semi-volatile hydrophobic organic compounds. Part 1. Method development and water vapor sorption isotherm, *Sci. Total Environ.* 253, 15-26.
- Deeb, R. A., J. O. Sharp, A. Stocking, S. McDonald, K. A. West, M. Laugier, P. J. J. Alvarez, M. C. Kavanaugh y L. Alvarez-Cohen (2002), Impact of ethanol on benzene plume lengths: microbial and modeling studies, *J. Envir. Engrg.* 128(9), 868-875.
- Fayer, M. J. y T. L. Jones (1990), UNSAT-H Version 2.0: Unsaturated soil water and heat flow model, *Publ. PNL-6779*, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.
- Fayer, M. J. y C. S. Simmons (1995), Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.* 31, 1233-1238.
- Ferreira, S. B., L. V. Zuquette y P. Grathwohl (2001), Experimental investigations of oxygenated gasoline dissolution, *J. Envir. Engrg.* 127(3), 208-216.
- Fink, D. H. y R. D. Jackson (1973), An equation for describing water vapor adsorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 116, 256-261.
- Friedel, M. J. (2000), Documentation and verification of VST2D. A model for simulating transient, variably saturated, coupled water-heat-solute transport in heterogeneous, anisotropic, 2-dimensional, ground-water systems with variable fluid density. U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest.Rep. 00-4105, 124 pp.
- Grifoll, J. y Y. Cohen (1994), Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases, *J. Hazard. Mater.* 37, 445-457.
- Grifoll, J. y Y. Cohen (1996), Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *J. Contam. Hydrol.* 23, 185-211.
- Groenevelt, P. H. y C. D. Grant (2004), A new model for the soil-water retention curve that solves the problem of residual water contents, *European Journal of Soil Science* 55, 479-485.
- Henry, E. J., J. E. Smith y A. W. Warrick (1999), Solubility effects on surfactant-induced unsaturated flow through porous media, *J. Hydrol.* 223, 164-174.
- Henry, E. J., J. E. Smith y A. W. Warrick (2001), Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modeling, *J. Hydrol.* 245, 73-88.

CAPÍTULO 1

- Henry, E. J., y J. E. Smith (2002), The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects, *J. Contam. Hydrol.* 56, 247-270.
- Henry, E. J., J. E. Smith y A. W. Warrick (2002), Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow, *Water Resour. Res.* 38(11), 33-1 – 33-16.
- Henry, E. J., y J. E. Smith (2006), Numerical demonstration of surfactant-concentration dependent capillarity and viscosity effects on infiltration from a constant flux line source, *J. Hydrol.* 329, 63-74.
- McDowell, C. J. y S. E. Powers (2003), Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone, *Environ. Sci. Technol.* 37(9), 1803-1810.
- Morel-Seytoux, H. J. y J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Nimmo, J. R. (1991), Comment on the treatment of residual water content in “A consistent set of parametric models for the two-phase flow of miscible fluid in the Subsurface” by L. Luckner et al., *Water Resour. Res.* 27, 661-662.
- Ostrom, M., C. Hofstee, R. J. Lenhard, y T. W. Wietsma (2003), Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media, *J. Contam. Hydrol.* 64, 93-112.
- Or, D. y M. Tuller (1999), Liquid retention and interfacial area in variably saturated porous media: Upscaling from single-pore to sample-scale model, *Water Resour. Res.* 35(12), 3591-3605.
- Orchiston, H. D. (1952), Adsorption of water vapor: I. Soils at 25 °C, *Soil Sci.* 76, 453-465.
- Ouyang, Y. y Ch. Zheng (1999), Density-driven transport of dissolved chemicals through unsaturated soil, *Soil Science* 164(6), 376-390.
- Pan, L. y P. J. Wieranga (1997), Improving numerical modeling of two-dimensional water flow in variably saturated, heterogeneous porous media, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(2), 335-346.
- Puri, A. N., E. M. Crowther y B. A. Keen (1925), The relation between the vapour pressure and water content of soils, *J. Agric. Sci.* 15, 68-88.
- Ramsburg, C. A. y K. D. Pennell (2002), Density-modified for DNAPL source zone remediation: density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells, *Environ. Sci. Technol.* 36(14), 3176-3187.

- Ramsburg, C. A., K. D. Pennell, T. C. G. Kibbey y K. F. Hayes (2004), Refinement of the density-modified displacement method for efficient treatment of tetrachloroethene source zones, *J. Contam. Hydrol.* 74, 105-131.
- Rathfelder, K. M., L. M. Abriola, T. P. Taylor y K. D. Pennell (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 2. Numerical simulation, *J. Contam. Hydrol.* 48, 351-374.
- Rhue, R. D., K. D. Pennell, P. S. C. Rao y W. H. Reve (1989), Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces, *Chemosphere* 18(9-10), 1971-1986.
- Robert, T., R. Martel, S. H. Conrad, R. Lefebvre y U. Gabriel (2006), Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model, *J. Contam. Hydrol.* 86, 3-31.
- Ross, P. J., J. Williams y K. L. Bristow (1991), Equation for extending water-retention curves to dryness, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.
- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Schofield, R. K. (1935), The pF of the water in soil, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 3rd, II 38-48.
- Schroth, M. H., J. D. Istok, J. S. Selker, M. Oostrom y M. D. White (1998), Multifluid flow in bedded porous media: laboratory experiments and numerical simulations, *Adv. Water Resour.* 22(2), 169-183.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water Resour.* 30, 794-807.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (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 Resour. Res.* 30(2), 343-354.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (1999), Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: laboratory sand column experiments, *Water Resour. Res.* 35(4), 973-982.
- Taylor, T. P., K. D. Pennell, L. M. Abriola y J. H. Dane (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 1. Experimental studies, *J. Contam. Hydrol.* 48, 325-350.
- Taylor, T. P., K. M. Rathfelder, K. D. Pennell, K.D. y L. M. Abriola (2004), Effects of ethanol addition on miscellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene, *J. Contam. Hydrol.* 69, 73-99.
- Tuller, M., D. Or y L. M. Dudley (1999), Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores, *Water Resour. Res.* 35(7), 1949-1964.

CAPÍTULO 1

- van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.
- Walker, R. C., C. Hofstee, J. H. Dane y W. E. Hill (1998), Surfactant enhanced removal of PCE in a partially saturated, stratified porous media, *J. Contam. Hydrol.* 34, 31-46.
- Wang, Z. y J. Feyen (1998), Susceptibility and predictability of conditions for preferential flow, *Water Resour. Res.* 34(9), 2169-2182.
- Warrick, A. W. (2003), Soil water dynamics. New York: Oxford University Press, Inc..
- Webb, S. W. (2000), A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region, *Water Resour. Res.* 36(6), 1425-1430.
- Weisbrod, N., M. R. Niemet, T. McGinnis y J. S. Selker (2003), Water vapor transport in the vicinity of imbibing saline plumes: Homogeneous and layered unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 39(6), 1145 (doi: 10.129/2002WR001539).
- Weisbrod, N., M. R. Niemet, M. L. Rockhold, T. McGinnis y J. S. Selker (2004), Migration of saline solutions in variably saturated porous media, *J. Contam. Hydrol.* 72, 109-133.
- White, M. D. y M. Oostrom (2000), STOMP: Subsurface transport over multiple phases. Theory guide. PNNL-12030. Pac. Northw. Natl. Lab., Richland, WA.
- Wildenschild, D. y K. H. Jensen (1999a), Laboratory investigations of effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands, *Water Resour. Res.* 35(1), 17-27.
- Wildenschild, D. y K. H. Jensen (1999b), Numerical modeling of observed effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands, *Water Resour. Res.* 35(1), 29-42.
- Zhang, G., Z. Zheng y J. Wan (2005), Modeling reactive geochemical transport of concentrated aqueous solutions, *Water Resour. Res.* 41(W02018):1-14.
- Zhang, Y., I. A. Khan, X-H. Chen y R. F. Spalding (2006), Transport and degradation of ethanol in groundwater, *J. Contam. Hydrol.* 82, 183-194.

FIGURAS

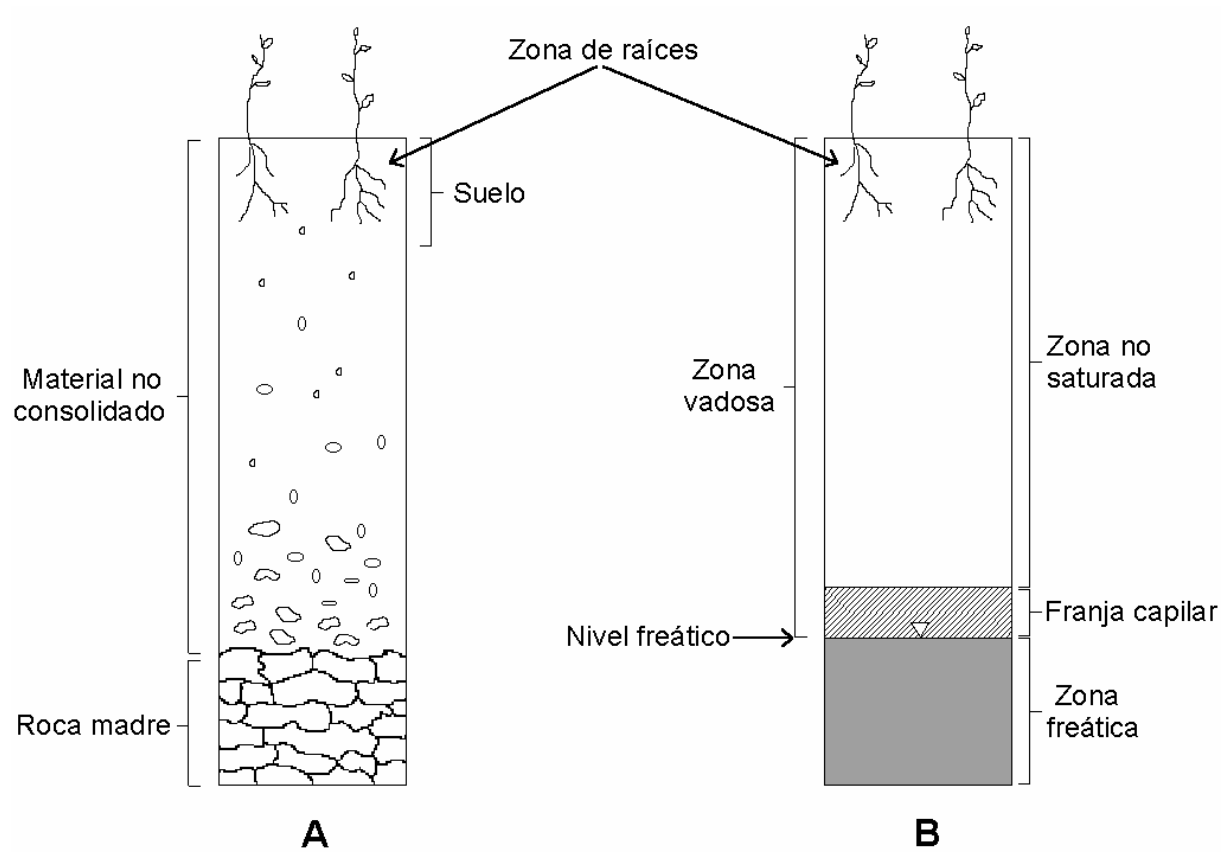


Figura 1.1. Perfiles verticales del (A) subsuelo de la Tierra y (B) del régimen de agua en el subsuelo.

CAPÍTULO 2

MODELO DE TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA

2.1 INTRODUCCIÓN

La mayoría de los modelos numéricos que describen el transporte y el flujo a través de la zona no saturada asumen que el flujo es independiente de la concentración de soluto. Sin embargo, algunas sustancias químicas están disueltas en el agua del subsuelo a concentraciones suficientemente elevadas como para afectar las propiedades físicas de las fases fluidas. La modelización de los fenómenos de infiltración, redistribución y volatilización/evaporación de estas mezclas acuosas debería tener en cuenta este carácter de transporte no pasivo.

En este capítulo, se presenta un modelo para la infiltración, redistribución y transporte no pasivo en la zona no saturada de compuestos orgánicos volátiles solubles en agua. Este modelo incorpora la dependencia con la concentración de las siguientes propiedades: densidad, viscosidad, tensión interfacial, coeficiente de difusión molecular en fase líquida y coeficiente de partición gas-líquido. También 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.

Si bien el modelo que se presenta es general, la implementación numérica se realiza primero en una dimensión, y posteriormente en dos dimensiones adoptando un sistema de coordenadas cilíndricas.

CAPÍTULO 2

2.1.1 OBJETIVOS

- (1) Desarrollar un modelo matemático para el transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada del suelo.
- (2) Implementar el modelo anterior en un código de simulación numérica en una y dos dimensiones.
- (3) Validar el código mediante la comparación con resultados conocidos.

2.2 MODELIZACIÓN

La hipótesis de transporte no pasivo implica que las ecuaciones que describen el transporte de los diversos componentes presentes en el suelo, están acopladas a través de la dependencia con la composición de diferentes propiedades físicas de las fases fluidas. La simulación del transporte no pasivo de mezclas acuosas en la zona no saturada se tendrá que basar, por lo tanto, en un esquema de cálculo que considere la resolución conjunta del transporte de agua y de otros compuestos presentes en el sistema.

El sistema de suelo no saturado se supone formado por una matriz porosa donde coexisten las fases líquida (l), gaseosa (g) y sólida (s). Dentro de estas fases, los componentes que pueden estar presentes son el agua, el aire seco y diferentes compuestos orgánicos solubles en agua. Se supone que este sistema se encuentra en estado isotérmico, y que cada componente puede transportarse por los mecanismos de convección, dispersión y difusión. Así mismo, se consideran también el flujo de transferencia interfacial líquido-gas que da cuenta de los efectos de volatilización/evaporación y condensación, y el flujo de transferencia interfacial líquido-sólido que cuantifica los efectos de adsorción/absorción.

La ecuación de conservación de materia para cada componente, junto con las expresiones para los diversos flujos y las relaciones entre las distintas variables, forman un sistema donde las variables dependientes son el contenido volumétrico de líquido, las concentraciones en fase líquida de cada uno de los compuestos orgánicos solubles en agua considerados, y la concentración en fase gaseosa del aire seco. Este sistema se resuelve numéricamente con una discretización en diferencias finitas de los flujos y el método de volúmenes finitos para las ecuaciones de conservación.

2.2.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES

Considerando que el suelo está constituido por las fases líquida (l), gaseosa (g) y sólida (s), dentro de las cuales pueden estar presentes el agua, el aire seco y $N - 2$ compuestos orgánicos solubles en agua, las ecuaciones de conservación de masa para el k -ésimo componente bajo condiciones isotérmicas puede describirse de acuerdo a [Bear y Bachmat, 1991]

$$\frac{\partial \theta_l C_l^k}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_l^k + \mathbf{q}_l C_l^k] - a_{lg}^k N_{lg}^k - a_{ls}^k N_{ls}^k \quad (2.1a)$$

$$\frac{\partial \theta_g C_g^k}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_g^k + \mathbf{q}_g C_g^k] + a_{lg}^k N_{lg}^k \quad (2.1b)$$

$$\frac{\partial \theta_s C_s^k}{\partial t} = a_{ls}^k N_{ls}^k \quad (2.1c)$$

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

$$\mathbf{J}_i^k = -\theta_i \mathbf{D}_i^k \nabla C_i^k \quad (2.2)$$

donde \mathbf{D}_i^k (m^2/s) corresponde al tensor de difusión-dispersión del k -ésimo componente [Bear y Bachmat, 1991]. Bajo el supuesto de equilibrio local de fases [Griffoll y Cohen, 1996], las tres ecuaciones de transporte de componente (2.1) pueden combinarse resultando en

$$\frac{\partial \varphi_k C_l^k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_l^k + \mathbf{J}_g^k + \boldsymbol{\beta}_k C_l^k) \quad (2.3a)$$

$$\varphi_k = \theta_l + \theta_g H_{gl}^k + \theta_s H_{sl}^k \quad (2.3b)$$

$$\boldsymbol{\beta}_k = \mathbf{q}_l + \mathbf{q}_g H_{gl}^k \quad (2.3c)$$

CAPÍTULO 2

Asumiendo que el aire seco está ausente tanto en la fase líquida como en la fase sólida, la ecuación de transporte en fase gaseosa (2.1b) nos da directamente el balance de materia para el aire seco

$$\frac{\partial \theta_g C_g^a}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_g^a + \mathbf{q}_g C_g^a] \quad (2.4)$$

donde C_g^a (kg/m^3) es la concentración de aire seco en la fase gaseosa.

El flujo o descarga específica de la fase i , \mathbf{q}_i (m/s), viene dada por la ley generalizada de Darcy [Bear y Bachtmat, 1991]

$$\mathbf{q}_i = -\frac{\mathbf{k}k_{ri}}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i g \mathbf{e}_z) \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5), \mathbf{k} (m^2) representa el tensor de permeabilidad intrínseca del medio, g (m/s^2) la aceleración de gravedad, \mathbf{e}_z es un vector unitario en dirección vertical (positivo hacia arriba), k_{ri} es la permeabilidad relativa (adimensional), ρ_i (kg/m^3) es la densidad, μ_i (kg/m s) es la viscosidad dinámica, y P_i (Pa) es la presión de la fase i .

Los vectores de densidad de flujo de masa difusivo-dispersivo para el aire seco en el gas, \mathbf{J}_g^a ($\text{kg/m}^2 \text{s}$), y para el agua en el líquido, \mathbf{J}_l^w ($\text{kg/m}^2 \text{s}$), se calculan a partir de la condición que la suma de flujos difusivos-dispersivos de todos los componentes en una fase debe ser cero

$$\mathbf{J}_g^a = -\sum_{k=1, k \neq a}^N \mathbf{J}_g^k \quad (2.6a)$$

$$\mathbf{J}_l^w = -\sum_{k=1, k \neq a, w}^N \mathbf{J}_l^k \quad (2.6b)$$

A efectos de análisis y cálculo del transporte de soluto en un sistema multifásico, es conveniente referir la concentración en una fase dada con respecto a la concentración en cualquiera de las demás fases. Por ejemplo, en el análisis de la lixiviación de un soluto, conviene referir una concentración con respecto a la concentración en agua, mientras que para el análisis de la volatilización (vaporización de un soluto con el subsiguiente transporte a la

atmósfera), es más apropiado referirla con respecto a la concentración en la fase aire. El supuesto de equilibrio local permite expresar la concentración de un compuesto en la matriz porosa en términos de la concentración de una fase particular. La tendencia de un compuesto a pasar de una fase a otra, a menudo se cuantifica a través del uso de un *coeficiente de partición*, también llamado *coeficiente de distribución* [Weiner, 2000] Los coeficientes de partición son específicos de cada sustancia química. Pueden medirse directamente o, en algunos casos, estimarse a partir de otras propiedades del compuesto. La forma más sencilla de expresar el coeficiente de partición, H_{ij}^k , entre las fases i y j es

$$H_{ij}^k = \frac{C_i^k}{C_j^k} \quad i, j = g, l, s \quad (2.7)$$

En la modelización del transporte de soluto en suelos no saturados es muy común el empleo de coeficientes de partición constantes. Sin embargo, algunos autores han proporcionado relaciones termodinámicas generales que describen el equilibrio gas-líquido para mezclas líquidas multicomponentes en suelos no saturados [Defay *et al.*, 1966; Rowlinson y Widom, 1984; Shapiro y Stenby, 1997], entre las que se incluyen los efectos de la sal sobre la presión de vapor de agua y la presión de líquido en la zona no saturada del suelo [Burns *et al.*, 2000a, 2000b]. Así pues, para ser consecuente con la hipótesis de no-pasividad, en este trabajo se asume que el coeficiente de partición gas-líquido, H_{gl}^k , varía con la concentración de soluto y el contenido volumétrico de líquido [Chen *et al.*, 2000a, 2000b; Chen y Rolston, 2000; Silva y Grifoll, 2007], de acuerdo con la siguiente expresión

$$H_{gl}^k = H_{gl}^{*k} \exp\left(\frac{P_M \hat{V}^k}{RT}\right) \quad (2.8)$$

donde el término exponencial da cuenta del efecto Kelvin para mezclas líquidas multicomponentes [Defay *et al.*, 1966; Rowlinson y Widom, 1984]. En (2.8), \hat{V}^k (m^3/mol) representa el volumen molar parcial del k -ésimo componente en la fase líquida, R ($\text{Pa m}^3/\text{K mol}$) es la constante universal de los gases, $P_M = P_l - P_g$ (Pa), corresponde a la presión matricial del líquido y T (K) es la temperatura. El coeficiente de partición gas-líquido para interfaces planas equivale a la constante de la ley de Henry, H_{gl}^{*k} , y su dependencia con

CAPÍTULO 2

la concentración de componente se calcula a partir de la condición de equilibrio líquido-vapor [Valsaraj, 1995]

$$H_{gl}^{*k} = \gamma^k \frac{p_{vap}^k \hat{V}_m}{RT} \quad (2.9)$$

en la cual p_{vap}^k (Pa) es la presión de vapor del k -ésimo componente, \hat{V}_m (m^3/mol) es el volumen molar parcial de la mezcla líquida, y γ^k (adimensional) es el coeficiente de actividad del k -ésimo componente. Es importante notar que, para condiciones de extrema sequedad, la pequeña cantidad de líquido en el medio ya no se encuentra bajo la influencia de las fuerzas capilares, de modo que, en rigor, la definición original de presión matricial no es aplicable en estas condiciones. Sin embargo, según lo expuesto por *Baggio et al.* [1997], la definición de presión matricial puede generalizarse como

$$P_M = -\frac{\Delta h}{\hat{V}_m} \quad (2.10)$$

donde Δh (J/mol) hace referencia a la diferencia de entalpía entre el vapor en la fase gaseosa y la fase líquida condensada y/o adsorbida, excluyendo la entalpía o calor latente de vaporización. Tomando esta definición, tanto la presión matricial como la ecuación de Kelvin pueden seguir siendo aplicadas dentro de todo el rango de contenido de líquido, desde condiciones muy húmedas a muy secas [Gawin et al., 2002; Schrefler, 2004].

2.2.2 RELACIONES ADICIONALES

Tensor y coeficiente de difusión-dispersión

En dos dimensiones y para un sistema de coordenadas cilíndricas, el tensor de difusión-dispersión para el k -ésimo componente en la fase i , \mathbf{D}_i^k (m^2/s), que aparece en la ecuación (2.2) se calcula como

$$\left(\mathbf{D}_i^k\right)_{xy} = \left(\frac{D_{0i}^k}{\tau_i} + \frac{\alpha_{Ti}\|\mathbf{q}_i\|}{\theta_i}\right)\delta_{xy} + (\alpha_{Li} - \alpha_{Ti})\frac{q_{ix}q_{iy}}{\theta_i\|\mathbf{q}_i\|} \quad (2.11)$$

$x, y = z, r$

donde q_{iz} y q_{ir} (m/s) representan las componentes axial y radial del vector descarga específica de la fase, $\|\mathbf{q}_i\|$ alude a la magnitud de este vector de flujo, α_{Li} y α_{Ti} (m) son las dispersividades longitudinal y transversal, δ_{xy} es la función delta de Kronecker, D_{0i}^k (m^2/s) denota el coeficiente de difusión molecular del componente en la fase i , mientras que τ_i (adimensional) es la tortuosidad de dicha fase. Las tortuosidades, τ_g y τ_l , se calculan de acuerdo al primer modelo de Millington y Quirk [Jin y Jury, 1996], i.e. $\tau_i = \varepsilon^{2/3}/\theta_i$, donde ε (m^3/m^3) es la porosidad del medio. Para una fase dada, se ha supuesto que la dispersividad transversal es igual a un 10% de la dispersividad longitudinal, la cual se determina como función del contenido volumétrico de dicha fase, según la correlación propuesta por Grifoll *et al.* [2005]

$$\alpha_{Li} = \alpha_{Li}^0 (13.6 - 16S_i + 3.4S_i^5) \quad (2.12)$$

en la cual $S_i = \theta_i/\varepsilon$ es la saturación real de la fase i y α_{Li}^0 corresponde al valor de dispersividad a saturación. Grifoll y Cohen [1996], que emplearon una expresión similar a la ecuación (2.20), señalan que aunque la adopción de un modelo empírico de dispersividad longitudinal, como el descrito por la ecuación (2.12), no sea de aplicabilidad general, puede utilizarse para ilustrar una tendencia general en el comportamiento de la dispersividad.

En una dimensión, el tensor definido por la ecuación (2.11) se reduce al coeficiente de difusión-dispersión longitudinal para el k -ésimo componente, D_i^k (m^2/s)

$$D_i^k = \frac{D_{0i}^k}{\tau_i} + D_{Li} \quad (2.13)$$

donde D_{Li} (m^2/s) denota al coeficiente de dispersión longitudinal en la fase i , calculado como $D_{Li} = \alpha_{Li}q_i/\theta_i$.

Relaciones hidráulicas

El contenido volumétrico de la fase líquida, θ_l (m^3/m^3) es la variable que determina el estado de saturación del suelo y puede definirse como la relación entre el volumen ocupado por la fase líquida por unidad de volumen de medio poroso. Esta variable muestra una dependencia con la presión capilar, y la relación hidráulica que se establece entre ambas variables es característica de cada tipo de suelo. La presión capilar P_c (Pa), se define como la diferencia, que por efectos de capilaridad, se observa entre la presión de la fase gaseosa y la presión de la fase líquida. Esta diferencia de presiones se puede expresar en términos de la carga matricial, Ψ (m), a través de la relación

$$P_c = -\Psi\rho_l g \quad (2.14)$$

Si la densidad de la mezcla, ρ_l , depende de la concentración del soluto, en (2.14) debe indicarse la concentración de referencia usada para calcular la densidad. Bajo estas condiciones, la definición de carga no es única, por lo que esta formulación no se ha usado en el presente trabajo. Por definición también, la presión matricial es la diferencia entre la presión de la fase líquida y la presión de la fase gaseosa, de modo que $P_M = -P_c$.

En el presente trabajo se han empleado dos tipos de funciones diferentes para caracterizar la retención de líquido. La primera de ellas corresponde a la expresión clásica propuesta por *van Genuchten* [1980] (VG), que en términos del contenido de líquido está dada por

$$P_{M,w}(S_l) = \frac{1}{\alpha_{VG}} \left(S_e^{-1/m} - 1 \right)^{1/n} \quad S_{lr} \leq S_l \leq 1 \quad (2.15)$$

donde $P_{M,w}$ (Pa) representa la presión matricial del agua, y $S_e = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{lr})$ es la saturación efectiva de líquido, mientras que α_{VG} (Pa^{-1}), m , n y θ_{lr} (contenido volumétrico residual de agua) son los parámetros clásicos de VG. S_{lr} es la correspondiente saturación real de líquido en condiciones residuales, i.e., $S_{lr} = \theta_{lr} / \varepsilon$.

Se ha observado que en algunos casos el suelo puede alcanzar condiciones en las cuales el contenido de líquido es muy bajo ($\theta_l < 0.10$). Por lo tanto, con el objeto de simular apropiadamente estas situaciones de sequedad extrema se ha utilizado el modelo de retención de agua propuesto por *Rossi y Nimmo* [1994] (RN, modelo *junction*). En este modelo se

incorporan dos componentes: una ley de potencia que representa el mecanismo de retención capilar y que viene dada por el modelo clásico de *Brooks y Corey* [1964] (BC), y una dependencia logarítmica que da cuenta de los mecanismos de adsorción y que viene dada por la isoterma de adsorción de *Bradley* [Bradley, 1935]. Estas dos componentes se unen en un valor dado de contenido de líquido, imponiendo la condición de continuidad de la función de retención y su derivada

$$P_{M,w}(S_l) = \begin{cases} P_d e^{-S_l/\alpha_{RN}} & 0 \leq S_l < S_{lj} \\ P_b S_e^{-1/\lambda} & S_{lj} \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

donde P_b (Pa) (presión de burbuja o *air entry pressure*) y λ (índice de distribución de tamaño de poro), son los parámetros clásicos de BC. La presión matricial del agua obtenida a sequedad de horno, P_d , se fijó en 980 MPa, tal como lo sugieren *Rossi y Nimmo* [1994]. Los parámetros α_{RN} y θ_{lj} ($S_{lj} = \theta_{lj}/\varepsilon$), introducidos por estos autores, se han calculado como funciones de los parámetros clásicos de BC, de acuerdo al procedimiento descrito en el trabajo de *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999].

Puesto que se asume que la tensión interfacial del líquido varía con la composición, estos cambios deberán reflejarse también en la presión capilar o, equivalentemente, en la presión matricial. Dado un contenido volumétrico de líquido, la presión matricial que aparece en las ecuaciones (2.15) y (2.16) puede escalarse de acuerdo con [Leverett, 1941]

$$P_M = \frac{\sigma(C)}{\sigma_w} P_{M,w} \quad (2.17)$$

donde σ_w es la tensión interfacial del agua (N/m), C es una variable genérica que representa la composición de la mezcla líquida, y $\sigma(C)$ (N/m) es la forma funcional para la tensión interfacial del líquido.

Por otro lado, la permeabilidad relativa de la fase i , k_{ri} , depende de θ_i , y a través de este último de P_M . En el presente trabajo, en el caso de RN, las permeabilidades relativas de las fases líquida y gaseosa se han calculado en términos de la saturación de líquido a partir de la función de retención de agua y el modelo de *Burdine* [1953]

CAPÍTULO 2

$$k_{rl} = S_e^2 \frac{I(S_l)}{I(1)} \quad (2.18a)$$

$$k_{rg} = (1 - S_e)^2 \left(1 - \frac{I(S_l)}{I(1)} \right) \quad (2.18b)$$

donde $I(S_l) = \int_0^{S_l} \frac{d\chi}{P_M^2(\chi)}$. El cálculo de esta integral nos conduce a

$$I(S_l) = \begin{cases} \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S_l/\alpha_{RN}} - 1) & 0 \leq S_l < S_{lj} \\ \frac{\alpha_{RN}}{2P_d^2} (e^{2S_{lj}/\alpha_{RN}} - 1) + \frac{\lambda}{\lambda + 2} \frac{(1 - S_{lr})}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{ej}^{1+2/\lambda}) & S_{lj} \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (2.19)$$

Cuando se expresa la curva de retención según VG (ecuación 2.15) es habitual calcular la permeabilidad relativa de acuerdo con el modelo de *Mualem* [1976] como fue sugerido por *van Genuchten* [1980], con lo cual se obtiene

$$k_{rl} = S_e^{l_k} \left[1 - (1 - S_e^{1/m_k})^{m_k} \right]^2 \quad (2.20)$$

donde $l_k = 0.5$ y $m_k = m$. En caso de disponer de determinaciones experimentales de la variación de la permeabilidad relativa con el contenido de agua, es recomendable ajustar estos datos a la ecuación (2.20) dejando l_k y m_k como parámetros independientes [*Smith y Gillham*, 1999]

Ecuación de estado para la fase gaseosa. Presión de la fase gaseosa

En condiciones de equilibrio líquido-vapor la presión de vapor ejercida por un componente puede calcularse a partir de su presión de vapor saturado como función de la temperatura y la concentración molar en fase líquida. La densidad de la fase gaseosa se calcula de acuerdo a la ley de Dalton de gases ideales para mezclas multicomponentes [*van Wylen y Sonntag*, 1978]

$$\rho_g(C, P_M) = \sum_{k=1}^N C_g^k \quad (2.21a)$$

$$\hat{\rho}_g(C, P_M) = \sum_{k=1}^N \frac{C_g^k}{M^k} \quad (2.21b)$$

donde $\hat{\rho}_g$ (kmol/m³) es la densidad molar de la fase gaseosa y M^k (kg/kmol) el peso molecular del k -ésimo componente. La presión total de la fase gaseosa se calcula entonces a partir de la ley de los gases ideales

$$P_g = \hat{\rho}_g RT \quad (2.22)$$

2.2.3 CONDICIONES DE CONTORNO

En el caso de transporte bidimensional, se ha asumido como condición de contorno en las fronteras laterales que los flujos radiales son nulos (*no-flow boundary*). Exceptuando esta frontera, las condiciones de contorno en la superficie y en el fondo del suelo son aplicables tanto en una como en dos dimensiones.

Infiltración/evaporación en la superficie

En 1D la condición de contorno en la superficie del suelo para el transporte de agua o cualquiera de los compuestos orgánicos solubles, se trata de manera dinámica, pudiendo acomodar un flujo dado de infiltración y/o de evaporación/volatilización. En el caso de infiltración, la condición de contorno superior para el transporte de cada componente (ecuación 2.3) corresponde al flujo de masa de componente en superficie, N_0^k (kg/m² s), calculado como

$$N_0^k = q_{l0} C_{l,in}^k \quad (2.23)$$

donde q_{l0} (m/s) es la descarga líquida específica de infiltración y $C_{l,in}^k$ (kg/m³) es la concentración del k -ésimo componente en el líquido de infiltración. En ausencia de infiltración, el correspondiente flujo másico de evaporación o volatilización en superficie se

CAPÍTULO 2

calcula considerando las limitaciones a la transferencia de masa desde la superficie del suelo al seno de la atmósfera

$$N_0^k = k_0^k (C_b^k - C_{g0}^k) \quad (2.24)$$

En la ecuación (2.24), k_0^k (m/s) representa el coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el k -ésimo componente, C_b^k (kg/m³) es la concentración de fondo de este componente en la atmósfera, y C_{g0}^k (kg/m³) es la concentración del componente k en fase gaseosa y en la superficie del suelo. Para valores dados de la velocidad del viento, rugosidad de la superficie del suelo y número de Schmidt del compuesto volatilizado, el coeficiente de transferencia de masa, k_0^k , se ha estimado a través de la correlación semi-empírica propuesta por *Brutsaert* [1975]. Esta correlación sólo es válida bajo condiciones atmosféricas neutras y se ha construido a partir de datos experimentales. Tal como lo plantea *Brutsaert* [1975], en caso de condiciones no neutras debería emplearse otra aproximación, que considere la longitud de Obukhov.

En el caso de transporte bidimensional, la condición de contorno en superficie puede implicar la coexistencia de zonas que se encuentran bajo régimen de infiltración (ecuación 2.23) y otras bajo régimen de evaporación/volatilización (ecuación 2.24) [*Brutsaert*, 1975; *Brutsaert*, 1982; *Griffoll y Cohen*, 1996]. En la Figura 2.1 se muestra el dominio 2D que se ha considerado en las simulaciones efectuadas en este trabajo. En esta figura se distinguen dos zonas: las zonas A y B. La zona A es un disco de radio r_c ubicado en el centro de la superficie del suelo ($0 \leq r \leq r_c$), donde se impone un flujo de infiltración constante de líquido, q_{l0} (m/s), entre $t = 0$ hasta $t = t_c$, período durante el cual se aplica la ecuación (2.23), seguido por la evaporación/volatilización para $t > t_c$, dada por la ecuación (2.24). La zona B se extiende desde $r = r_c$ a $r = R_0$, y en ella sólo se produce la evaporación/volatilización (ecuación 2.24) durante toda la simulación.

Como condición de contorno superior para la ecuación de transporte de aire seco (ecuación 2.4) se considera la presión de la fase gaseosa constante e igual a la presión atmosférica: $P_g = P_{atm}$.

Condiciones en el extremo inferior del sistema

Como condición de contorno inferior se ha considerado que son despreciables los flujos difusivo y dispersivo, así como el gradiente de presión matricial, de modo que

$$J_{iz}^k = 0 \quad z = L \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial P_M}{\partial z} = 0 \quad z = L \quad (2.26)$$

donde L (m) es la profundidad del suelo.

La condición de contorno inferior para el transporte de aire seco supone que en esta frontera los flujos son nulos, de manera que en este caso, además de (2.25) se cumple también $q_{gz} = 0$.

2.2.4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE QUE VARÍAN CON LA CONCENTRACIÓN

Bajo la hipótesis de transporte no pasivo, algunas propiedades de los fluidos que intervienen en el transporte acoplado de agua y soluto dependen de la concentración. En este trabajo se ha supuesto que las propiedades físicas que varían con la concentración, son: la densidad, la viscosidad, la tensión interfacial y el coeficiente de difusión molecular en fase líquida. Aquellas propiedades químicas que se ven influenciadas por la composición incluyen a los coeficientes de actividad y los volúmenes molares parciales de los componentes y de la mezcla, que intervienen en el cálculo de los coeficientes de partición gas-líquido (ecuaciones 2.8 y 2.9).

2.3 IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA

2.3.1 ECUACIONES DE TRANSPORTE DISCRETIZADAS

Uno de los objetivos de este capítulo es la elaboración de un código de cálculo para la simulación del transporte no pasivo de compuestos orgánicos. Para ello, la primera tarea será discretizar las ecuaciones que gobiernan el transporte, a saber, ecuaciones (2.3) y (2.4). Estas ecuaciones se han discretizado espacial y temporalmente en forma algebraica siguiendo el

CAPÍTULO 2

método de volúmenes finitos [Patankar, 1980], con un esquema de integración en el tiempo totalmente implícito (*backward Euler*).

Discretización de las ecuaciones de conservación en 1D

En el caso de transporte unidimensional, el dominio de solución se ha dividido utilizando una malla genérica de geometría irregular, tal como se aprecia en la Figura 2.2. Cada división está asociada con un volumen de control sobre el cual se realiza el correspondiente balance de materia. La ecuación de transporte discretizada para el k -ésimo componente (agua o cualquiera de los compuestos orgánicos considerados en la modelización) adopta la siguiente forma

$$N_{n-1/2}^k = N_{n+1/2}^k + e_n^k \quad (2.27)$$

donde el subíndice n hace referencia al n -ésimo volumen de control y su posición dentro de la malla discretizada, $N_{n-1/2}^k$ y $N_{n+1/2}^k$ son las densidades de flujo de entrada y salida de componente asociadas a este volumen de control, y e_n^k es el respectivo término de acumulación. Estos términos se expresan como

$$N_{n\pm 1/2}^k = (J_l^k + J_g^k + \beta_k C_l^k)_{n\pm 1/2} \quad (2.28a)$$

$$e_n^k = \frac{(z_{n+1/2} - z_{n-1/2})}{\Delta t} \left[(\varphi_k C_l^k)_n - (\varphi_k C_l^k)_n^j \right] \quad (2.28b)$$

En estas ecuaciones $z_{n-1/2}$ y $z_{n+1/2}$ definen la posición de las fronteras del n -ésimo volumen de control, el superíndice j hace referencia al tiempo anterior, y Δt corresponde al paso de tiempo. Análogamente, se tendrá que la ecuación de conservación del aire seco en su forma discretizada adquiere la siguiente expresión

$$N_{n-1/2}^a = N_{n+1/2}^a + e_n^a \quad (2.29)$$

donde las densidades de flujo total de aire seco y el término de acumulación correspondiente vienen dados por

$$N_{n\pm 1/2}^a = \left(J_g^a + q_g C_g^a \right)_{n\pm 1/2} \quad (2.30a)$$

$$e_n^a = \frac{(z_{n+1/2} - z_{n-1/2})}{\Delta t} \left[\left(\theta_g C_g^a \right)_n - \left(\theta_g C_g^a \right)_n^j \right] \quad (2.30b)$$

Discretización de los flujos en 1D

En las ecuaciones anteriores es necesario adoptar un esquema de discretización de los flujos másicos y una manera de evaluar ciertos escalares en las fronteras de cada volumen de control. Para el cálculo de los gradientes se ha optado por la aproximación en diferencias centrales finitas, de modo que

$$q_i \Big|_{n\pm 1/2} = -k \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right)_{n\pm 1/2} \left(\frac{P_{i,n\pm 1/2+1/2} - P_{i,n\pm 1/2-1/2}}{z_{n\pm 1/2+1/2} - z_{n\pm 1/2-1/2}} - \rho_{i,n\pm 1/2} g \right) \quad (2.31)$$

$$J_i^k \Big|_{n\pm 1/2} = - \left(\theta_i D_i^k \right)_{n\pm 1/2} \frac{C_{i,n\pm 1/2+1/2}^k - C_{i,n\pm 1/2-1/2}^k}{z_{n\pm 1/2+1/2} - z_{n\pm 1/2-1/2}} \quad (2.32)$$

Para la evaluación de las propiedades físicas y de las variables en la frontera entre dos volúmenes de control se ha considerado la media aritmética. Así, si s representa cualquiera de estos escalares, entonces

$$(s)_{n\pm 1/2} = \frac{1}{2} (s_{n\pm 1/2+1/2} + s_{n\pm 1/2-1/2}) \quad (2.33)$$

Discretización de las ecuaciones de conservación en 2D

El modelo de transporte no pasivo descrito previamente se ha implementado también en coordenadas cilíndricas. En este caso, el dominio de solución se dividió utilizando una malla de geometría regular, tal como se aprecia en la Figura 2.3. Al igual que en una dimensión, cada división genera un volumen de control sobre el cual se realiza el correspondiente balance de materia. Para un volumen de control genérico (al interior del suelo) que denominaremos nm , definido por los índices n y m que dan la posición vertical y radial del volumen, respectivamente, la ecuación de transporte discretizada para el k -ésimo componente toma la forma

CAPÍTULO 2

$$\frac{N_{z,n-1/2m}^k - N_{z,n+1/2m}^k}{z_{n+1/2} - z_{n-1/2}} + \frac{2}{r_{m+1/2}^2 - r_{m-1/2}^2} \left(r_{m-1/2} N_{r,mm-1/2}^k - r_{m+1/2} N_{r,mm+1/2}^k \right) = E_{nm}^k \quad (2.34)$$

$N_{z,n-1/2m}^k$ y $N_{z,n+1/2m}^k$ son las densidades de flujo de entrada y salida de componente en dirección vertical asociadas al volumen de control nm , $N_{r,mm-1/2}^k$ y $N_{r,mm+1/2}^k$ son las respectivas densidades de flujo de entrada y salida de componente en dirección radial, mientras que E_{nm}^k es el término de acumulación correspondiente. Estos términos se expresan como

$$N_{z,n\pm 1/2m}^k = \left(J_{lz}^k + J_{l_z r}^k + J_{gz}^k + J_{g_z r}^k + \beta_{kz} C_l^k \right)_{n\pm 1/2m} \quad (2.35a)$$

$$N_{r,mm\pm 1/2}^k = \left(J_{lr}^k + J_{l_r z}^k + J_{gr}^k + J_{g_r z}^k + \beta_{kr} C_l^k \right)_{mm\pm 1/2} \quad (2.35b)$$

$$E_{nm}^k = \frac{(\varphi_k C_l^k)_{nm} - (\varphi_k C_l^k)_{nm}^j}{\Delta t} \quad (2.35c)$$

En estas ecuaciones $r_{m-1/2}$ y $r_{m+1/2}$ definen la posición de las fronteras laterales del nm -ésimo volumen de control. Análogamente, se tendrá que la discretización de la ecuación de conservación del aire seco conduce a

$$\frac{N_{z,n-1/2m}^a - N_{z,n+1/2m}^a}{z_{n+1/2} - z_{n-1/2}} + \frac{2}{r_{m+1/2}^2 - r_{m-1/2}^2} \left(r_{m-1/2} N_{r,mm-1/2}^a - r_{m+1/2} N_{r,mm+1/2}^a \right) = E_{nm}^a \quad (2.36)$$

donde las densidades de flujo total de aire seco y el término de acumulación correspondiente vienen dados por

$$N_{z,n\pm 1/2m}^a = \left(J_{gz}^a + J_{g_z r}^a + q_{gz} C_g^a \right)_{n\pm 1/2m} \quad (2.37a)$$

$$N_{r,mm\pm 1/2}^a = \left(J_{gr}^a + J_{g_r z}^a + q_{gr} C_g^a \right)_{mm\pm 1/2} \quad (2.37b)$$

$$E_{nm}^a = \frac{(\theta_g C_g^a)_{nm} - (\theta_g C_g^a)_{nm}^j}{\Delta t} \quad (2.37c)$$

Discretización de los flujos en 2D

Al igual que en una dimensión, para el cálculo de los gradientes que intervienen en los flujos másicos y las velocidades de las fases líquida y gaseosa, se ha adoptado por la aproximación en diferencias centrales finitas. Notamos aquí que, en los casos que se estudian en este trabajo, se ha asumido que los ejes principales del tensor de conductividad hidráulica se encuentran alineados con los ejes coordenados, y que el medio poroso es isotrópico. Así, para el caso de un volumen de control genérico se tendrá que las componentes del vector de velocidad perpendiculares a las facetas del volumen de control, tal como se muestra en la Figura 2.3, se calculan del mismo modo que se hizo en 1D. Esto es

$$q_{iz}|_{n\pm 1/2m} = -k \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right)_{n\pm 1/2m} \left(\frac{P_{i,n\pm 1/2+1/2m} - P_{i,n\pm 1/2-1/2m}}{z_{n\pm 1/2+1/2} - z_{n\pm 1/2-1/2}} - \rho_{i,n\pm 1/2m} g \right) \quad (2.38a)$$

$$q_{ir}|_{nm\pm 1/2} = -k \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right)_{nm\pm 1/2} \left(\frac{P_{i,nm\pm 1/2+1/2} - P_{i,nm\pm 1/2-1/2}}{r_{m\pm 1/2+1/2} - r_{m\pm 1/2-1/2}} \right) \quad (2.38b)$$

y los flujos difusivo-dispersivos en dirección perpendicular a las facetas del volumen de control vienen dados por

$$J_{iz}^k|_{n\pm 1/2m} = -(\theta_i D_i^k)_{n\pm 1/2m} \frac{C_{i,n\pm 1/2+1/2m}^k - C_{i,n\pm 1/2-1/2m}^k}{z_{n\pm 1/2+1/2} - z_{n\pm 1/2-1/2}} \quad (2.39a)$$

$$J_{ir}^k|_{nm\pm 1/2} = -(\theta_i D_i^k)_{nm\pm 1/2} \frac{C_{i,nm\pm 1/2+1/2}^k - C_{i,nm\pm 1/2-1/2}^k}{r_{m\pm 1/2+1/2} - r_{m\pm 1/2-1/2}} \quad (2.39b)$$

Por otro lado, para el cálculo del tensor de difusión-dispersión hacen falta las componentes de la velocidad paralelas a las facetas de cada volumen de control. Hay varias alternativas para calcular estas velocidades, en función del tipo de promedio considerado para calcular las presiones y las variables en las fronteras del elemento de control. Siguiendo el esquema de diferencias centrales finitas, se tendrá que

CAPÍTULO 2

$$q_{iz} \Big|_{nm\pm 1/2} = -k \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right)_{nm\pm 1/2} \left(\frac{P_{i,n+1m\pm 1/2} - P_{i,n-1m\pm 1/2}}{z_{n+1} - z_{n-1}} - \rho_{i,nm\pm 1/2} g \right) \quad (2.40a)$$

$$q_{ir} \Big|_{n\pm 1/2m} = -k \left(\frac{k_{ri}}{\mu_i} \right)_{n\pm 1/2m} \left(\frac{P_{i,n\pm 1/2m+1} - P_{i,n\pm 1/2m-1}}{r_{m+1} - r_{m-1}} \right) \quad (2.40b)$$

De esta manera

$$J_{irz}^k \Big|_{nm\pm 1/2} = -(\theta_i D_i^k)_{nm\pm 1/2} \frac{C_{i,n+1m\pm 1/2}^k - C_{i,n-1m\pm 1/2}^k}{z_{n+1} - z_{n-1}} \quad (2.41a)$$

$$J_{izr}^k \Big|_{nm\pm 1/2} = -(\theta_i D_i^k)_{nm\pm 1/2} \frac{C_{i,n\pm 1/2m+1}^k - C_{i,n\pm 1/2m-1}^k}{r_{m+1} - r_{m-1}} \quad (2.41b)$$

Expresiones análogas a las ecuaciones (2.39) y (2.41) resultan para los flujos de aire seco: J_{gz}^a , J_{gr}^a , $J_{g zr}^a$ y J_{grz}^a .

Para la evaluación de las propiedades físicas y de las variables en la frontera entre dos volúmenes de control se ha considerado la media aritmética, tal como se hizo en 1D. Así, para calcular la concentración y el contenido volumétrico de líquido que aparecen en las ecuaciones (2.40) y (2.41) se ha utilizado la ecuación (2.33). Con estas variables calculadas, las presiones se calculan a partir de las relaciones constitutivas (ecuaciones. 2.15 ó 2.16, y 2.17 para la presión matricial; ecuaciones 2.18-2.19 ó 2.20 para la permeabilidad relativa; ecuaciones 2.21-2.22 para la presión del gas), mientras que las propiedades físicas como la densidad y la viscosidad se calculan de acuerdo a la relación funcional que determina su variación con la composición.

2.3.2 ESQUEMA DE LA SOLUCIÓN NUMÉRICA

Las ecuaciones discretizadas para el balance de masa (ecuaciones 2.27-2.30 en 1D; ecuaciones 2.34-2.37 en 2D), junto con las aproximaciones numéricas de los diferentes caudales másicos, las relaciones hidráulicas propias del suelo, así como las ecuaciones constitutivas y las relaciones termodinámicas que definen la relación entre las diferentes propiedades, forman un sistema no lineal donde se han elegido como variables primarias: el

contenido volumétrico de líquido θ_i , las concentraciones en fase líquida de cada componente orgánico C_l^k , y la concentración de aire seco en fase gaseosa, C_g^a .

Estrategia de resolución

Las ecuaciones no lineales que gobiernan el sistema (ecuaciones discretizadas) se resolvieron mediante la técnica de iteración de Newton-Raphson [Kelley, 1995; Press et al., 1986-1992]. Para ello, conviene plantear el problema en términos del descuadre másico de cada componente, o residual, R^k , y del aire seco, R^a . En una dimensión, estos residuales se expresan como

$$R_n^k = N_{n-1/2}^k - N_{n+1/2}^k - e_n^k \quad (2.32)$$

$$R_n^a = N_{n-1/2}^a = N_{n+1/2}^a + e_n^a \quad (2.33)$$

mientras que en dos dimensiones tendremos, para el nm -ésimo volumen de control

$$R_{nm}^k = \frac{N_{z,n-1/2m}^k - N_{z,n+1/2m}^k}{z_{n+1/2} - z_{n-1/2}} + \frac{2}{r_{m+1/2}^2 - r_{m-1/2}^2} (r_{m-1/2} N_{r,nm-1/2}^k - r_{m+1/2} N_{r,nm+1/2}^k) - E_{nm}^k \quad (2.34)$$

$$R_{nm}^a = \frac{N_{z,n-1/2m}^a - N_{z,n+1/2m}^a}{z_{n+1/2} - z_{n-1/2}} + \frac{2}{r_{m+1/2}^2 - r_{m-1/2}^2} (r_{m-1/2} N_{r,nm-1/2}^a - r_{m+1/2} N_{r,nm+1/2}^a) - E_{nm}^a \quad (2.36)$$

Estos descuadres de masa se pueden reunir todos en una función vectorial \mathbf{R} que depende de un conjunto de variables primarias definido por el vector \mathbf{x} . En términos vectoriales, el sistema a resolver se expresa como $\mathbf{R}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$. De este modo, la técnica de Newton-Raphson nos lleva al siguiente sistema lineal

$$\frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{R}(\mathbf{x}) \quad (2.34)$$

El esquema de Newton-Raphson posee dos componentes principales de cálculo. La primera de ellas involucra el cálculo de la matriz Jacobiana $\partial \mathbf{R}(\mathbf{x}) / \partial \mathbf{x}$ y los elementos del vector de incógnitas $\Delta \mathbf{x}$, el cual representa la corrección de las variables primarias en cada iteración. La segunda componente corresponde a la resolución del sistema de ecuaciones

CAPÍTULO 2

lineales resultante (ecuación 2.34). Ambas componentes se requieren en cada iteración que lleva el sistema desde t a $t + \Delta t$. La resolución del sistema (2.34), evaluando la matriz Jacobiana y el vector del lado derecho en \mathbf{x}_n , el vector de variables primarias en la iteración n del método, nos da el vector de corrección de estas variables. De este modo, el vector de variables primarias corregidas, \mathbf{x}_{n+1} se calcula como

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \Delta \mathbf{x} \quad (2.34)$$

Para simplificar la discusión, considérese un sistema que involucra la resolución de las ecuaciones de conservación de masa de agua, un soluto y el aire seco. Supongamos además, que el número de volúmenes de control en la malla de discretización espacial es igual a N_c . Existen múltiples maneras de organizar las ecuaciones residuales correspondientes. En este trabajo se ha optado por organizar las variables en un vector $\mathbf{x} = (\boldsymbol{\theta}_l, \mathbf{C}_l, \mathbf{C}_g^a)$, donde $\boldsymbol{\theta}_l = (\theta_{l1}, \theta_{l2}, \dots, \theta_{lN_c})^T$ es un vector que reúne los valores de contenido de líquido en cada celda de la malla, $\mathbf{C}_l = (C_{l1}, C_{l2}, \dots, C_{lN_c})^T$ es un vector que reúne los valores respectivos de concentración de soluto en fase líquida y $\mathbf{C}_g^a = (C_g^a{}_{1}, C_g^a{}_{2}, \dots, C_g^a{}_{N_c})^T$ es el correspondiente vector para los valores de concentración de aire seco en la fase gaseosa. Con esta organización, la matriz Jacobiana adquiere una estructura de matriz de bloques

$$\frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \boldsymbol{\theta}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{C}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{C}_g^a} \\ \frac{\partial \mathbf{R}^w}{\partial \boldsymbol{\theta}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}^w}{\partial \mathbf{C}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}^w}{\partial \mathbf{C}_g^a} \\ \frac{\partial \mathbf{R}^a}{\partial \boldsymbol{\theta}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}^a}{\partial \mathbf{C}_l} & \frac{\partial \mathbf{R}^a}{\partial \mathbf{C}_g^a} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

En una dimensión, cada submatriz o bloque es una matriz con estructura tridiagonal, esto es

CAPÍTULO 2

de evaluación numérica requiere que los residuales de la ecuación se calculen con los valores más actuales de las variables primarias y con estas levemente incrementadas. Los incrementos en las variables primarias $\delta\theta_l$, δC_l^k y δC_g^a , son parámetros críticos en la implementación del esquema de linearización de Newton-Raphson con derivadas numéricas [White y Oostrom, 2000]. Incrementos excesivamente grandes pueden llevar a soluciones no convergentes, resultado de un cálculo incorrecto de las tangentes a las ecuaciones residuales. En contraste, incrementos excesivamente pequeños pueden generar variaciones en los residuales de cada ecuación que estén por debajo del límite de precisión. En este trabajo se han considerado los incrementos en las variables primarias como una fracción de cada variable, de modo que respondan a la dinámica del sistema

$$\delta\theta_l = 10^{-8}(\theta_l + 10^{-8}) \quad (2.36a)$$

$$\delta C_l^k = 10^{-8}(C_l^k + 0.1) \quad (2.36b)$$

$$\delta C_g^a = 10^{-8}(C_g^a + 0.01) \quad (2.36c)$$

El sistema lineal de ecuaciones que resulta en el método de Newton-Raphson se resolvió por medio del método iterativo del Gradiente Biconjugado con Precondicionamiento [Kelley, 1995; Press et al., 1986-1992]. Como matriz de precondicionamiento se empleó la parte diagonal de la matriz Jacobiana [Press et al., 1992]. Los valores para el límite de convergencia y el número máximo de iteraciones del método de Newton-Raphson se han definido convenientemente como parámetros de entrada. Los límites de convergencia se definieron con respecto al máximo valor residual de cada ecuación de balance, normalizado por la suma del valor absoluto de los flujos másicos. Si el límite de convergencia no se satisface después del número máximo de iteraciones, el paso de tiempo se reduce a la mitad, reiniciándose el cálculo a partir de los valores obtenidos al final de la etapa previa. Por el contrario, si la convergencia se obtiene dentro del número máximo de iteraciones preestablecido, el paso de tiempo se aumenta al doble siempre que no se exceda el valor máximo de Δt_{max} , y entonces se inicia el cálculo para un nuevo paso de tiempo.

El algoritmo de resolución se programó en FORTRAN 90. La estructura del programa está compuesta de varias subrutinas válidas tanto para 1D como 2D. Fundamentalmente, en ambos casos la resolución sigue los mismos pasos, salvo las subrutinas donde se calculan los balances de masa y la matriz Jacobiana, que son específicas para cada situación. En la Figura

2.4 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo de Newton-Raphson que resuelve el transporte no pasivo de soluto desde t a $t + \Delta t$.

Generación y selección de la malla y del paso de tiempo máximo

En las simulaciones numéricas del transporte unidimensional no pasivo que se presentan en el capítulo 3, se empleó una malla no uniforme compuesta de una zona irregular y una zona uniforme. Dicha malla se generó a través de un programa elaborado en FORTRAN denominado GRIDGENERATOR, que toma como parámetros de entrada: el número de celdas, el tamaño de la celda adyacente a la superficie, un factor de progresión geométrica que define la región irregular y el tamaño de las celdas en la zona uniforme. Para las simulaciones 2D del transporte no pasivo se utilizó una malla uniforme en ambas direcciones.

En el capítulo 3 se describe en detalle las mallas escogidas para cada caso estudiado. Brevemente, podemos decir aquí que se realizó un análisis de sensibilidad a objeto de comprobar la independencia de los resultados respecto de la malla. Simulaciones preliminares con varias mallas mostraron que las mayores diferencias se obtienen cerca de la superficie y afectan mayoritariamente a la concentración. De este modo, se estudió la convergencia de la solución en base a los valores de las variables primarias en la superficie del suelo. Para la malla escogida en las simulaciones del transporte no pasivo 1D, las desviaciones de la solución exacta, tanto en concentración como en contenido de líquido, fueron menores que 0.6%. En las simulaciones del transporte no pasivo 2D, estas desviaciones fueron menores que 0.2% en contenido de líquido, y menores que 2% en concentración.

Del mismo modo, se realizó un análisis de sensibilidad al paso de tiempo máximo permitido en las simulaciones, el cual se describe en detalle en el capítulo 3. En las simulaciones 1D se empleó un $\Delta t_{max} = 60$ s, mientras que en 2D el paso de tiempo máximo se fijó en 120 s, valor elegido de acuerdo a un compromiso entre precisión y tiempo de cálculo. El paso de tiempo máximo establecido en cada caso permitió comprobar que los resultados de las simulaciones no variaron significativamente con respecto a los obtenidos con pasos de tiempo máximos menores. Al igual que en el análisis de malla, la concentración en superficie es sensible al paso de tiempo, aunque para $\Delta t_{max} < 120$ s, se pueden esperar diferencias de concentración respecto del valor exacto menores que 2%.

2.4 VALIDACIÓN DEL MODELO

La falta de una solución analítica para el transporte no pasivo de un compuesto orgánico volátil hace difícil la validación de los diferentes balances de masa involucrados en un sistema tal. Por lo tanto, se ha optado por comparar los resultados que predice el presente modelo y simulador con los resultados obtenidos previamente para el transporte pasivo de metanol en 1D y el transporte isotérmico de agua en 2D.

En el primer caso se comparó la solución del problema de transporte pasivo de mezclas metanol-agua con la solución analítica reportada por *van Genuchten y Alves* [1982] para la ecuación de advección-dispersión con una velocidad de infiltración y un contenido volumétrico de líquido constantes y uniformes a través del suelo. Para estas condiciones, la ecuación de advección-dispersión (que puede deducirse a partir de la ecuación 2.3) adopta la forma

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.37)$$

donde C (kg/m^3) es la concentración de soluto en la fase líquida, D (m^2/s) representa un coeficiente de difusión-dispersión efectivo, v es una velocidad efectiva igual a q_{10}/ϕ (m/s), q_{10} (m/s) es la descarga específica de líquido y ϕ (m^3/m^3) el coeficiente de distribución de fases que aparece en la ecuación (2.3b). Asumiendo que el suelo es un dominio semi-infinito, inicialmente libre de soluto y que se cumplen las siguientes condiciones de contorno

$$vC_0 = vC - D \frac{\partial C}{\partial z}, \quad z = 0 \quad (2.38a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \rightarrow 0, \quad z \rightarrow \infty \quad (2.38b)$$

siendo C_0 (kg/m^3) la concentración de soluto en la solución de entrada, entonces la solución analítica de la ecuación (2.37) es [*van Genuchten y Alves*, 1982]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{z - vt}{\sqrt{4Dt}} \right] + \sqrt{\frac{v^2 t}{\pi D}} \exp \left[-\frac{(z - vt)^2}{4Dt} \right] - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vz}{D} + \frac{v^2 t}{D} \right) \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{z + vt}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (2.39)$$

Se efectuó una simulación con el modelo de transporte no pasivo para una profundidad de 20 m, malla uniforme con $\Delta z = 2$ cm y un paso de tiempo máximo $\Delta t_{max} = 120$ s. Para obtener condiciones de transporte pasivo se empleó una concentración de entrada igual a $C_0 = 10^{-4}$ kg/m³. Se asumió la porosidad del suelo igual a 0.33, un contenido de líquido de $\theta_l = 0.127$, y una descarga específica $q_{l0} = 0.4$ cm/h. La discrepancia máxima entre la solución numérica y la solución analítica (ecuación 2.39) fue menor que un 1%. En la Figura 2.5 se muestran los perfiles de concentración de metanol a lo largo de los primeros 5 m, obtenidos al cabo de 12, 24 y 48 h de simulación.

Para la validación del modelo en 2D se reprodujeron los experimentos numéricos realizados por *Gastó et al.* [2002] de infiltración constante de agua en un sistema bidimensional cilíndrico. El primer experimento consistió en una infiltración rápida (4 días) en un suelo de textura franco arenosa. En el segundo experimento numérico se simuló la infiltración lenta (1 año) en un suelo de textura arcillo limosa. La comparación entre la solución obtenida por *Gastó et al.* [2002] para una malla fina y las correspondientes simulaciones efectuadas con el presente modelo condujo a una discrepancia menor que 0.5%. En la Figura 2.6 se muestra una gráfica donde se comparan las curvas de contenido volumétrico de agua constantes, obtenidas en uno y otro caso.

BIBLIOGRAFÍA

- Baggio, P., C. Bonacina y B. A. Schrefler (1997), Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media, *Transport Porous Med.* 28, 233-251.
- Bear, J. y Y. Bachmat (1991), *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Kluwer academic publishers, Dordrecht.
- Brooks, R. H. y A. T. C Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, in *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Brutsaert, W. (1982), *Evaporation into the atmosphere*, Kluwer academic publishers, Norwell.
- Brutsaert, W. (1975), A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.* 11(4), 543-550.
- Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data, *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Burns, E. R., J.-Y. Parlange, J. S. Selker y R. B. Guenther (2006a), Thermodynamic correction for salts in variably saturated porous media, *Transport Porous Med.* 63, 381-398.
- Burns, E. R., J.-Y. Parlange, J. S. Selker y R. B. Guenther (2006b), Effects of sodium chloride on constitutive relations in variable saturated porous media, *Water Resour. Res.* 42, W05405, doi:10.1029/2005WRRR004060.
- Chen, D., D. E. Rolston y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen, D., D. E. Rolston y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen, D. y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Defay, R., I. Prigogine, A. Bellemans y D. H. Everett (1966), *Surface tension and adsorption*, London: Longmans, Green & Co Ltd.
- Gastó, J. M., J. Grifoll y Y. Cohen (2002), Estimation of internodal permeabilities for numerical simulation of unsaturated flows, *Water Resour. Res.* 38(12), 1326, doi:10.1029/2002WR001529.
- Gawin, D., F. Pesavento y B. A. Schrefler (2002), Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.

- Grifoll, J. y Y. Cohen (1996), Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *J. Contam. Hydrol.* 23, 185-211.
- Grifoll, J., J. M. Gastó y Y. Cohen (2005), Non-isothermal soil water transport and evaporation, *Adv. Water Resour.* 28(11), 1254-1266.
- Jin, Y. y A. Jury (1996), Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 66-71.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Leverett, M. C. (1941), Capillary behavior in porous solids, *Trans. AIME* 142, 152-169.
- Morel-Seytoux, H. J. y J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Patankar, S. V. (1980), *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.
- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Rowlinson, J. S. y B. Widom B (1984), *Molecular theory of capillarity*, Clarendon Press, Oxford.
- Schrefler, B. A. (2004), Multiphase flow in deforming porous material, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.
- Shapiro, A. A. y E. H. Stenby (1997), Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture, *Fluid Phase Equilibria* 134, 87-101.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (1999), Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: laboratory sand column experiments, *Water Resour. Res.* 35(4), 973-982.
- Valsaraj, K. T. (1995), *Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics*, CRC Press Inc., Boca Raton.

CAPÍTULO 2

- van Genuchten, M. Th. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.
- van Genuchten, M. Th y W. J. Alves (1982), Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersion solute transport equation, *USDA Technical Bulletin 1661*.
- van Wylen, G. J. y R. E. Sonntag (1978), *Fundamentals of classical thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Weiner, E. R. (2000), *Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals*, CRC Press LLC, Boca Raton.
- White, M. D. y M. Oostrom (2000), STOMP: Subsurface transport over multiple phases. Theory guide. PNNL-12030. Pac. Northw. Natl. Lab., Richland, WA.

FIGURAS

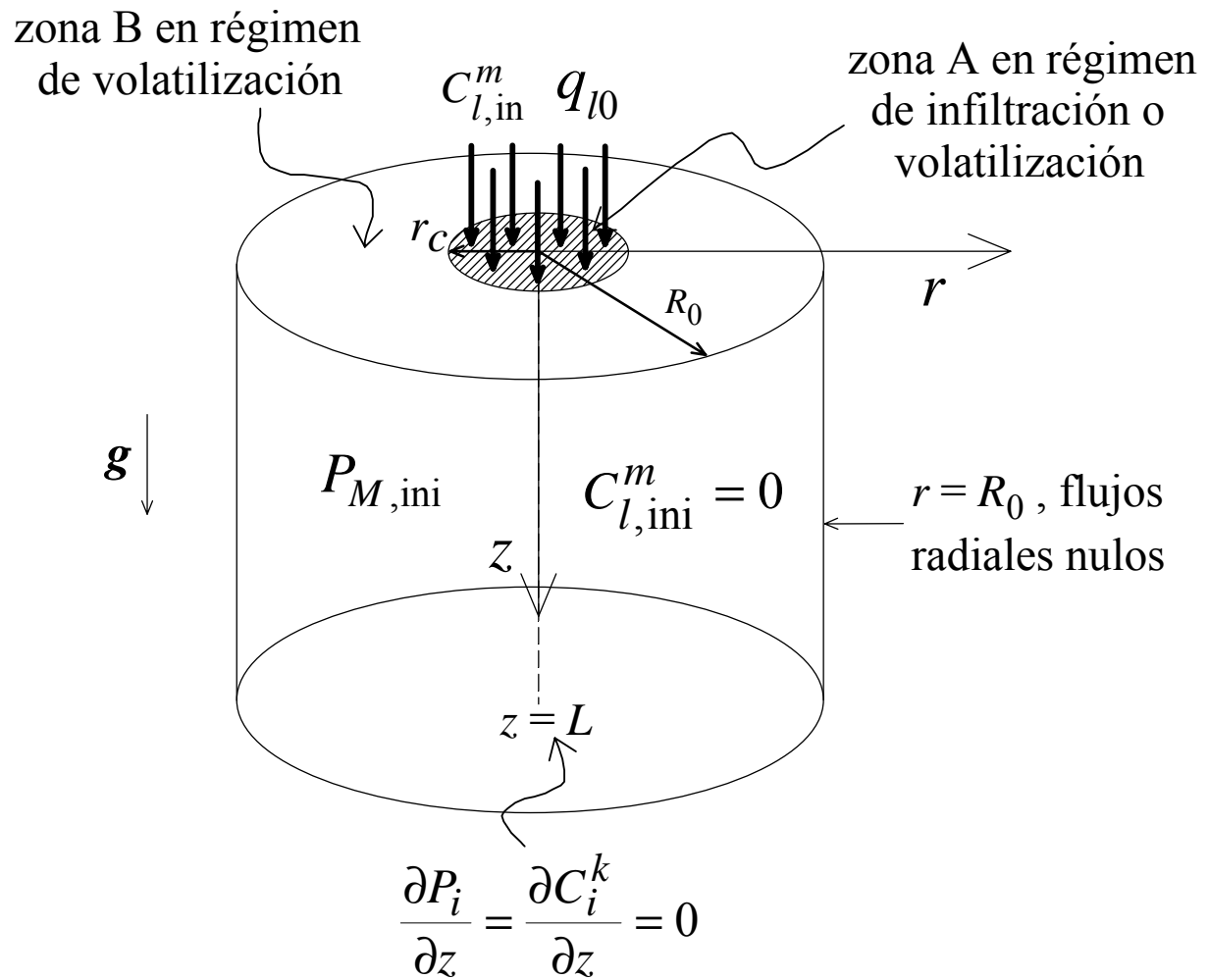


Figura 2.1. Condiciones de contorno para el problema de transporte no pasivo en 2D.

CAPÍTULO 2

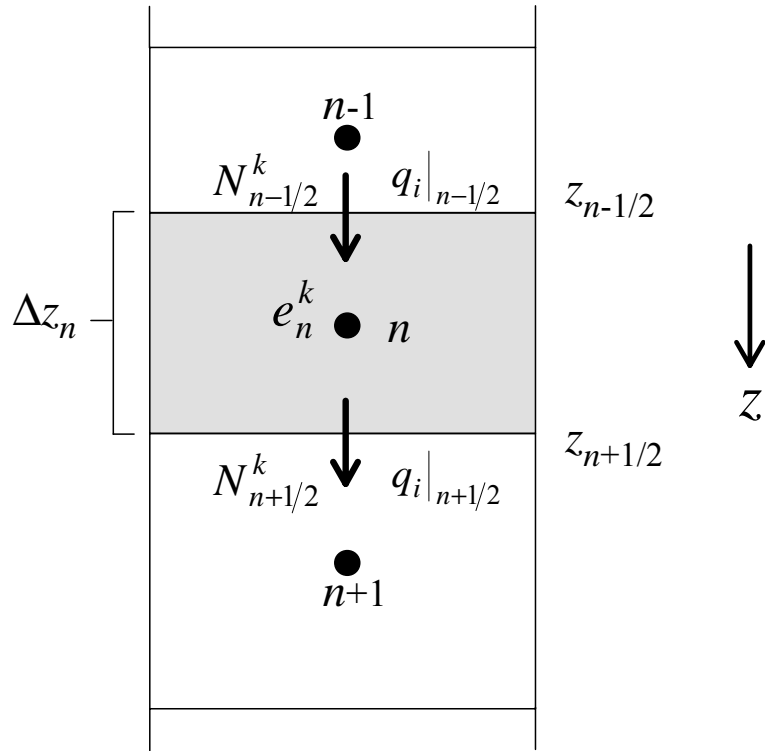


Figura 2.2. Flujos que intervienen en el balance 1D de masa discretizado de k -ésimo componente en el n -ésimo volumen de control del sistema.

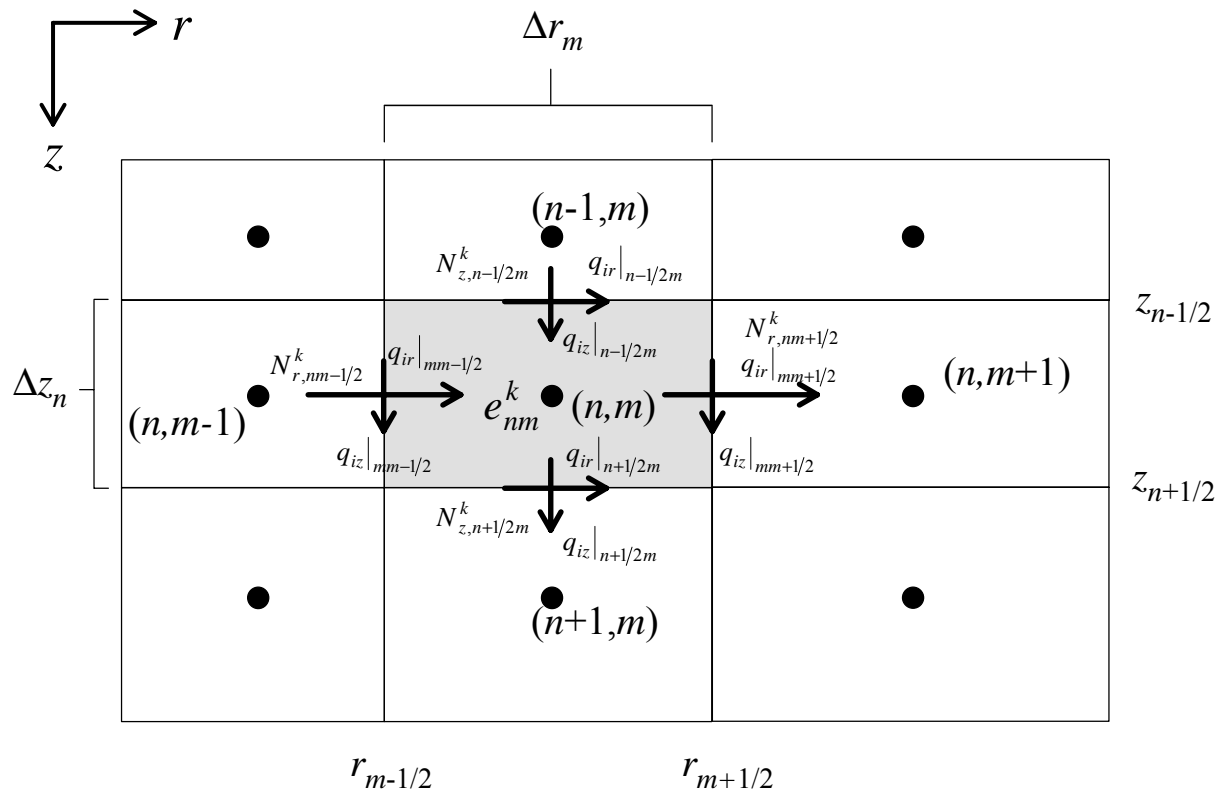


Figura 2.3. Plano de coordenadas r - z para el sistema cilíndrico 2D y flujos que intervienen en el balance de masa discretizado de k -ésimo componente en el nm -ésimo volumen de control.

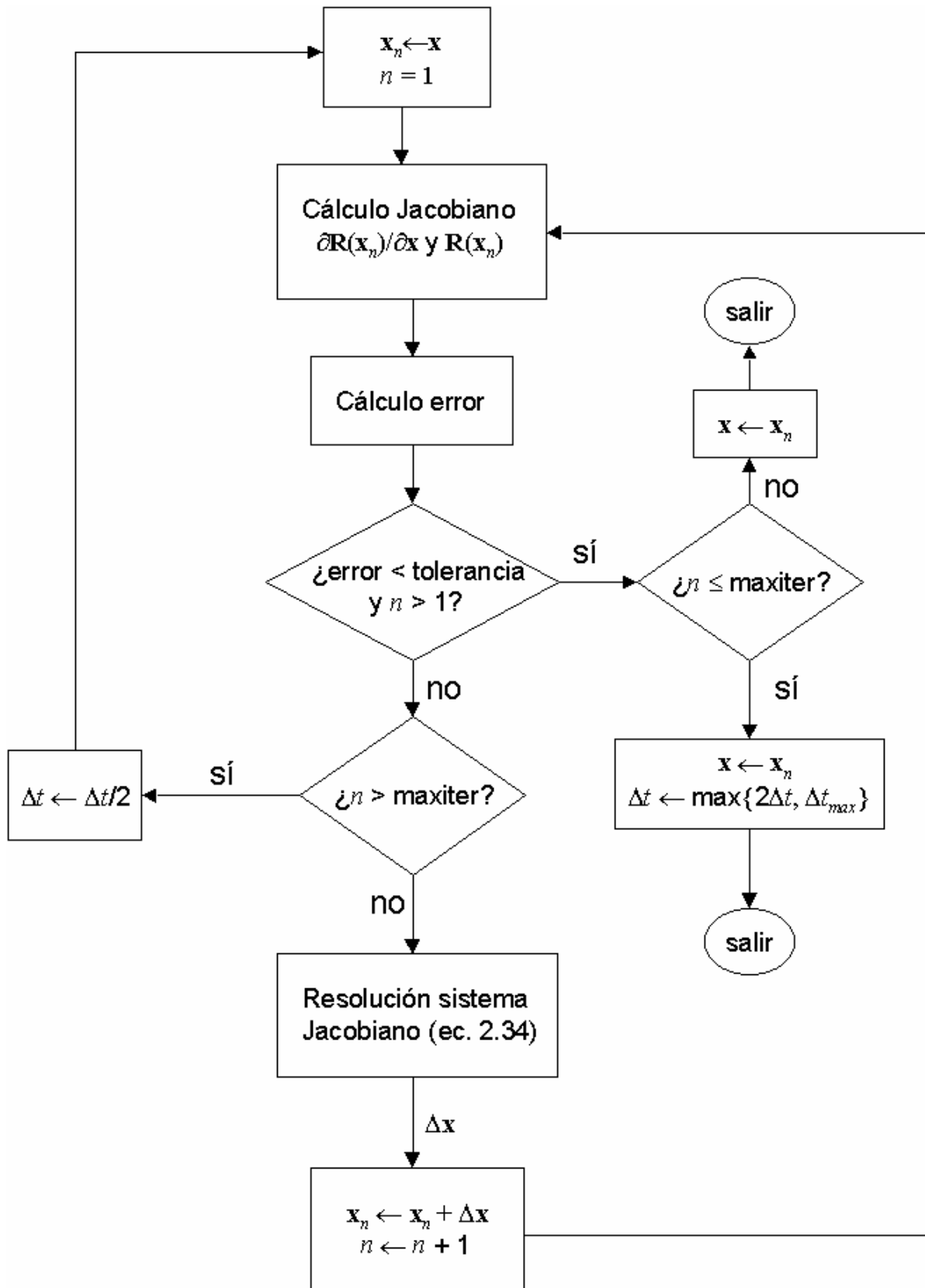


Figura 2.4. Diagrama de flujo para el algoritmo de Newton-Raphson que resuelve el transporte no pasivo de soluto desde t a $t + \Delta t$.

CAPÍTULO 2

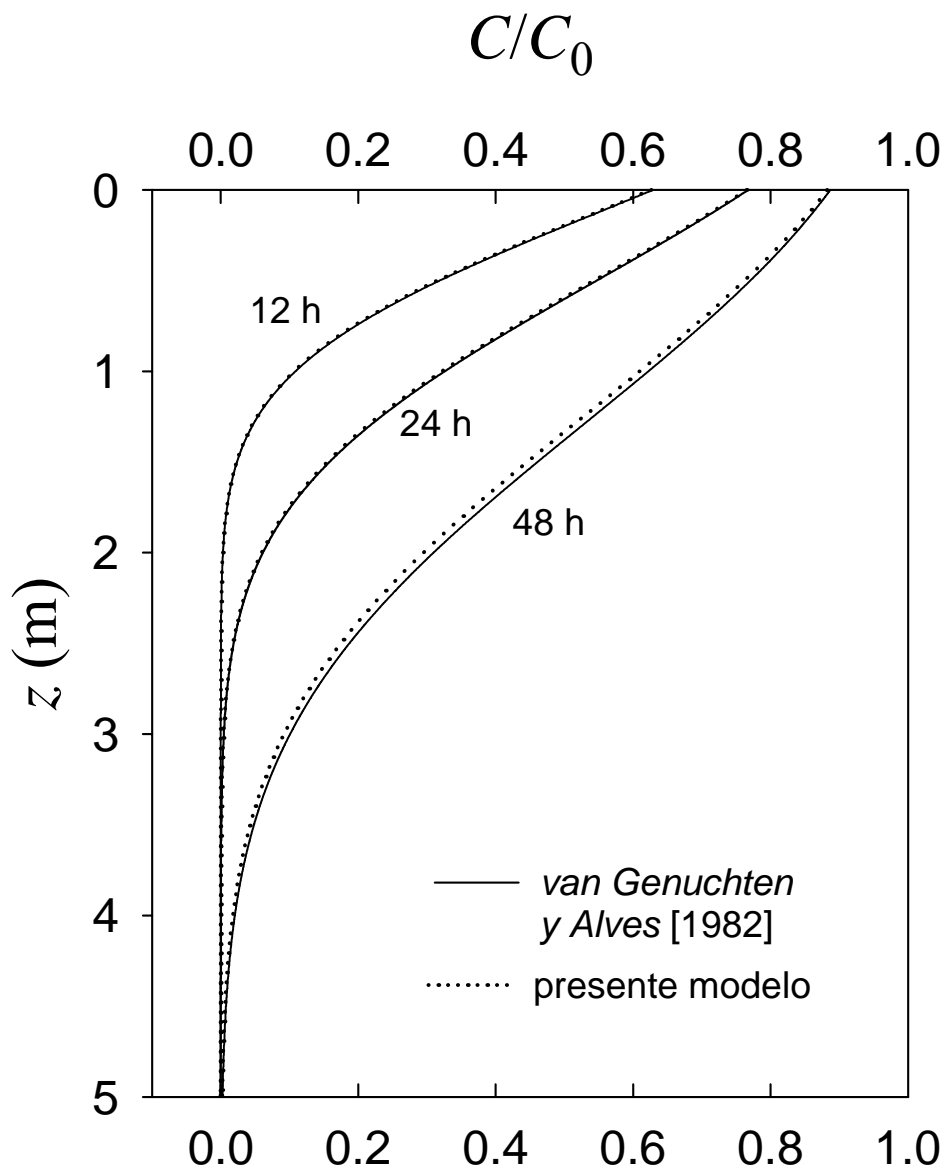


Figura 2.5. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución analítica reportada por *van Genuchten y Alves* [1982] para transporte 1D de soluto.

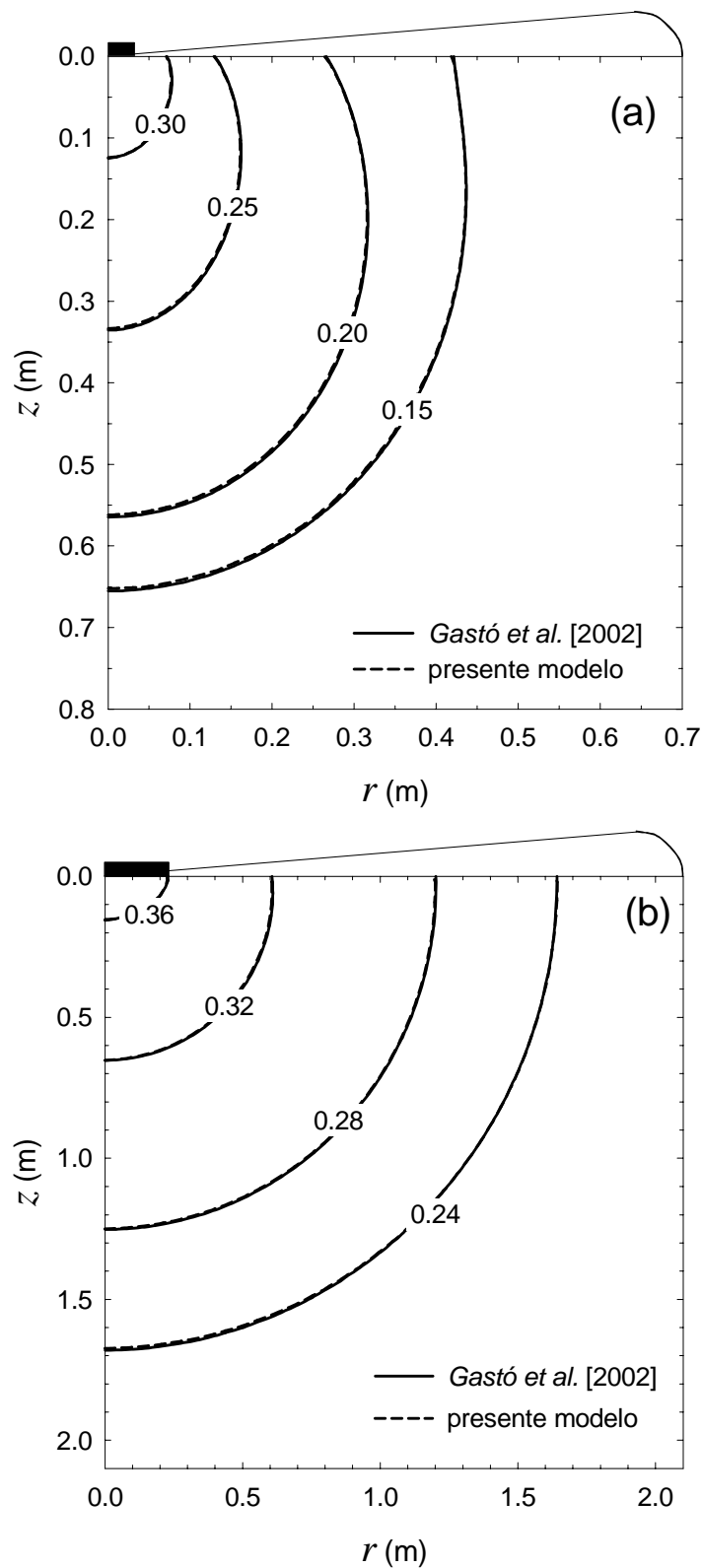


Figura 2.6. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución numérica reportada por *Gastó et al. [2002]*. (a) Infiltración 2D rápida de agua en un suelo de textura franco arenosa, (b) Infiltración 2D lenta de agua en un suelo de textura arcillo limosa.

CAPÍTULO 3

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA

3.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 2 se desarrolló un modelo para el transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada. Para describir este comportamiento no pasivo, el modelo incorpora la dependencia con la concentración de diversas propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad, tensión interfacial, coeficiente de difusión molecular en fase líquida y el coeficiente de partición gas-líquido). El modelo tiene en cuenta, además, la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas, de acuerdo a la ecuación de Kelvin (2.8) para mezclas multicomponentes. En este capítulo, los efectos de estas dependencias sobre el transporte se ilustran a través de distintas simulaciones numéricas de la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de alcoholes en suelos de diferente clase textural. En primer término, se presentan los resultados de la simulación unidimensional (1D) del transporte de soluciones acuosas de butanol y metanol, en suelos homogéneos no saturados. A continuación, se analizan los resultados obtenidos en la simulación bidimensional (2D) de la infiltración de mezclas metanol-agua desde una fuente en forma de disco situada en la superficie del suelo. En los escenarios de las simulaciones bidimensionales se han tenido en cuenta condiciones de contorno de infiltración y volatilización simultáneas, aplicadas sobre zonas distintas de la superficie del suelo. Para las simulaciones 2D, se distingue el caso en que el suelo es homogéneo del caso heterogéneo donde el suelo se considera que está compuesto por una estructura de textura fina inmersa dentro de una matriz de textura más gruesa.

En todas las simulaciones de este trabajo se ha asumido la condición de transporte isotérmico, a una temperatura de 25 °C para el sistema butanol-agua y de 20 °C para las mezclas acuosas de metanol.

CAPÍTULO 3

3.1.1 OBJETIVOS

- (1) Mediante la implementación numérica del modelo unidimensional, simular y caracterizar el transporte no pasivo de mezclas alcohol-agua, considerando un escenario de infiltración que afecta homogéneamente a una gran superficie y la posterior volatilización de los componentes de la mezcla a la atmósfera.
- (2) A través del código del modelo bidimensional, simular y caracterizar el transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol, considerando un escenario de infiltración desde una fuente con forma de disco ubicada en la superficie, su redistribución en el interior del suelo y su volatilización a la atmósfera.
- (3) Determinar y cuantificar las contribuciones de los diferentes mecanismos de flujo de líquido (flujos capilar y gravitacional; flujo capilar debido a variaciones en el contenido de líquido y en la composición).
- (4) Determinar y cuantificar la importancia de los diferentes mecanismos de transporte (difusión, dispersión y convección) en cada una de las fases.
- (5) Identificar las diferentes etapas que determinan la evolución de los flujos de evaporación de agua y volatilización de compuesto orgánico.
- (6) Determinar el efecto de reducción de los coeficientes de partición gas-líquido que predice la ecuación de Kelvin, sobre el transporte al interior del suelo y sobre los flujos de volatilización y evaporación.
- (7) Estudiar la influencia de la heterogeneidad del suelo sobre el transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en un dominio bidimensional.
- (8) Evaluar el impacto de la dispersión del soluto sobre el transporte no pasivo.

3.2 SIMULACIÓN UNIDIMENSIONAL

El modelo numérico descrito en el capítulo 2 ha sido utilizado para simular varios casos de estudio, con el objeto de investigar el comportamiento de transporte no pasivo unidimensional de compuestos orgánicos volátiles. El primer caso de estudio que se presenta corresponde a la infiltración de mezclas acuosas de butanol en arena, reportado por *Smith* y

Gillham [1999]. Con el fin de comprobar la validez del modelo que se desarrolla en esta tesis, los resultados experimentales y las simulaciones efectuadas por estos dos autores se compararon con los resultados obtenidos a partir del modelo de transporte no pasivo. Los otros dos casos de estudio comprenden el estudio de la infiltración de mezclas acuosas de metanol en suelos franco arcillo arenoso y arcillo limoso, respectivamente. Estos casos de estudio tienen como objetivo ilustrar cómo la dependencia de las propiedades físicas sobre la concentración afecta a un sistema en el cual un soluto es soluble en agua en cualquier proporción. En simulaciones iniciales de prueba se observó que, para los suelos y las condiciones estudiadas, la componente convectiva de la fase gaseosa no contribuye de manera efectiva al transporte de metanol y agua. La evolución de los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración de metanol no variaron en más de un 0.5% al incluir el mecanismo de convección en fase gaseosa, respecto de los resultados obtenidos despreciando este mecanismo. Al mismo tiempo, al incluir la convección de la fase gaseosa en las simulaciones, los tiempos de CPU aumentaron de manera excesiva, ya que los pasos de tiempo a emplear tenían que ser suficientemente pequeños para describir la dinámica de la fase gaseosa no saturada. Es importante notar que las diferencias de densidad de la fase gaseosa debidas a la saturación o ausencia de metanol no son lo suficientemente elevadas para inducir el fenómeno de convección como resultado de estas variaciones de densidad [*Lenhard et al.*, 1995]. Por otra parte, tal como lo establecen *Lenhard et al.* [1995], los efectos del flujo de vapor gobernado por diferencias de densidad de la fase gaseosa son más evidentes en medios porosos con permeabilidades $> 10^{-11} \text{ m}^2$. Por el contrario, las permeabilidades de los suelos estudiados en este trabajo son menores que $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2$. De este modo, los resultados que se presentan a continuación se obtuvieron despreciando la convección en fase gaseosa.

3.2.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA

Tal como se explica en el capítulo 2, sección 2.3.2, el sistema lineal de ecuaciones que resulta en el método de Newton-Raphson se resolvió por medio del método iterativo del Gradiente Biconjugado con Precondicionamiento [*Kelley*, 1995; *Press et al.*, 1986-1992]. La tolerancia empleada (definida en cada celda como la relación entre el valor residual y la suma de todos los flujos que afectan la celda) en todas las simulaciones fue igual a 10^{-7} , mientras que el número máximo de iteraciones del método de Newton-Raphson se estableció en 10. El paso de tiempo máximo considerado en las simulaciones fue $\Delta t_{max} = 60 \text{ s}$.

CAPÍTULO 3

Exceptuando el caso de infiltración de butanol disuelto, el sistema escogido para las diferentes simulaciones tiene una profundidad de medio metro. Para esta profundidad de suelo, se generó una malla unidimensional en donde se distinguen una zona irregular y una zona uniforme. En la primera región, que va desde la superficie hasta una profundidad $z = 0.135$ m y partiendo con $\Delta z_1 = 0.2$ mm, el tamaño de la malla aumenta en progresión geométrica con un factor igual a 1.008. En la segunda zona, desde $z = 0.135$ m hasta el fondo del sistema ($z = 0.5$ m), el tamaño de la malla es constante e igual a $\Delta z = 1.33$ mm. Para el *Caso de estudio I*, se analizó la sensibilidad de la solución numérica al paso de malla y al paso de tiempo, tal como se describe en la sección 3.2.3 sobre la infiltración de metanol. Para la malla estándar y el máximo paso de tiempo permitido, descritos anteriormente, se espera que las máximas discrepancias entre los resultados numéricos y los valores exactos sean menores que 1%. Con el objeto de chequear el algoritmo numérico, se comparó la solución del problema de transporte pasivo de mezclas metanol-agua en un suelo franco con la solución reportada por *Griffoll y Cohen* [1996]. La discrepancia máxima entre ambas soluciones fue menor que un 1%.

3.2.2 INFILTRACIÓN DE BUTANOL DISUELTO

Smith y Gillham [1999] estudiaron la infiltración de mezclas acuosas de 1-butanol en una columna rellena con arena y una profundidad de 2 metros. El procedimiento experimental seguido por estos autores consistió en infiltrar, a flujo constante, agua destilada hasta alcanzar el estado estacionario, reemplazando después el líquido de infiltración por una solución acuosa de 1-butanol al 7% p/p y la misma tasa de infiltración. Los resultados experimentales se compararon con los predichos por el modelo de transporte que habían desarrollado previamente [*Smith y Gillham*, 1994], y que modificaron para incluir las dependencias de la tensión interfacial y la viscosidad con la concentración de butanol. Para la presente simulación, estas dependencias, al igual que la curva de retención de agua, se tomaron tal cual se describen en el trabajo de *Smith y Gillham* [1999]. En el caso de la tensión interfacial, σ , se tiene que

$$\frac{\sigma(C_l)}{\sigma_0} = 1 - b \ln\left(\frac{C_l}{a} + 1\right) \quad (3.1)$$

donde a y b son constantes específicas para el 1-butanol, C_l (% p/p) es la concentración de 1-butanol en la fase líquida y σ_0 es la tensión interfacial a una concentración de referencia. Del mismo modo, se asumió que la viscosidad cinemática, ν , varía con la concentración C_l de acuerdo a una expresión similar para la tensión interfacial, es decir

$$\frac{\nu(C_l)}{\nu_0} = \left[1 - e \ln \left(\frac{C_l}{d} + 1 \right) \right]^{-1} \quad (3.2)$$

donde d y e son constantes empíricas y ν_0 es la viscosidad cinemática correspondiente a la concentración de referencia. Por otra parte, la densidad relativa de una solución de butanol al 7% p/p, medida por Smith y Gillham a 25 °C, fue igual a un 99% de la del agua pura. Por lo tanto, la densidad se consideró constante en las simulaciones. También se empleó una dispersividad longitudinal constante, cuyo valor estimado por estos autores fue $\alpha_{Li} = 0.00177$ m. Además, Smith y Gillham [1999] midieron la curva de retención tanto para agua pura como para la solución más concentrada de butanol (7% p/p), ajustando luego los datos experimentales a la función de van Genuchten (ecuación 2.15). Así mismo, midieron la permeabilidad relativa y ajustaron sus datos a la expresión propuesta por Mualem-van Genuchten (ecuación 2.20). En la Tabla 3.1 se resumen los parámetros de ajuste de las ecuaciones (3.1) y (3.2) para soluciones acuosas de butanol, junto con los parámetros ajustados de la curva de retención y la permeabilidad relativa. En la Figura 3.1 se muestra gráficamente las variaciones de la tensión interfacial y la viscosidad del líquido en función de la concentración de butanol.

En la Figura 3.2 se muestra la evolución de la carga de presión y el contenido de líquido medidos a una profundidad de 38 cm en la columna, los resultados de la simulación de Smith y Gillham [1999] y los cálculos numéricos obtenidos con el presente modelo. En esta figura se observa que tanto la carga de presión como el contenido de líquido se desvían del valor obtenido en estado estacionario después que se aplica la solución de butanol. Estas variaciones se debieron a la dependencia de la tensión interfacial y la viscosidad con la concentración de butanol. A medida que avanzó el frente de soluto, el contenido de líquido decreció significativamente hasta un mínimo, antes de aumentar a un valor levemente superior que el obtenido en el estado estacionario alcanzado previamente. El drenaje y la rehumectación altamente localizados fueron consecuencia de los gradientes hidráulicos inducidos por las variaciones de tensión interfacial asociados con el frente de soluto.

CAPÍTULO 3

La Figura 3.2 muestra que tanto el modelo de *Smith y Gillham* [1999] como el presente modelo son capaces de reproducir las características principales del experimento. Cabe notar que los parámetros del modelo usados por *Smith y Gillham* [1999] se estimaron independientemente de los resultados experimentales que aparecen en esta figura. Estos autores sugieren que cierta incertidumbre experimental podría haberse introducido en las medidas de dispersividad, ya que ésta se determinó usando una solución concentrada de NaCl que podría haber estado afectada por variaciones de la densidad. Además, las diferencias en la carga de presión y el contenido volumétrico de líquido que se establecen entre los resultados de ambas simulaciones fueron menores que un 4.8%, lo que nos indica que el presente modelo es capaz de describir adecuadamente el transporte no pasivo de soluto.

3.2.3 INFILTRACIÓN DE METANOL

El impacto que el comportamiento de transporte no pasivo pueda tener sobre la infiltración y redistribución 1D de mezclas de metanol-agua se ha ilustrado con dos casos de estudio en donde se examina el transporte de estas mezclas en dos suelos distintos. En ambos casos de estudio se simuló un escenario hipotético compuesto de un período inicial de infiltración seguido de un período de volatilización/evaporación. En este tipo de simulaciones se espera que el suelo alcance condiciones de contenido de líquido extremadamente bajo ($\theta < 0.10$), al menos cerca de la superficie donde se producen la volatilización y la evaporación. Para simular de manera realista estas situaciones, se empleó la curva de retención de agua propuesta por *Rossi y Nimmo* [1994] (ecuación 2.16) que se describe en la sección 2.2.2 del capítulo 2.

Las propiedades físicas de transporte de las mezclas acuosas de metanol dependen de la concentración de metanol. En este trabajo, cada una de estas dependencias se ha descrito por medio de una función polinomial

$$p(C_l) = \sum_j a_j (C_l)^j \quad (3.3)$$

donde p hace referencia a cualquiera de las propiedades que varían con la concentración (tensión interfacial, densidad, viscosidad y coeficiente de difusión molecular del metanol en fase líquida) y C_l (kg/m^3) es la concentración de metanol en la fase líquida. En la Tabla 3.2 se listan los coeficientes polinomiales a_j , obtenidos por ajuste de la ecuación (3.3) a los datos

experimentales disponibles en la literatura [Gammon *et al.*, 1993]. En la Figura 3.3 se muestran las gráficas de estas variaciones. Los coeficientes de difusión molecular en fase gaseosa para el metanol y el agua se consideraron constantes e iguales a $D_{0g}^m = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [Grifoll y Cohen, 1996] y $D_{0g}^w = 2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [Reid *et al.*, 1987], respectivamente.

De acuerdo a las ecuaciones (2.8) y (2.9), para el cálculo de los coeficientes de partición gas-líquido para el metanol y el agua, se requieren los volúmenes molares parciales de cada componente y de la mezcla líquida, además de los coeficientes de actividad respectivos. En el caso de transporte no pasivo estas propiedades varían con la composición. De esta manera, los coeficientes de actividad del agua y del metanol se calcularon por medio de la ecuación de Wilson [Kyle, 1999] con los parámetros ajustados por Gmehling *et al.* [1988] a datos experimentales disponibles. Los volúmenes molares se calcularon siguiendo el procedimiento descrito por Lide y Kihiaian [1994], quienes recomiendan la ecuación de Redlich-Kister para el cálculo de los volúmenes molares en exceso. En la Figura 3.4 se muestran los coeficientes de partición gas-líquido H_{gl}^* (o constante de Henry) calculados mediante este procedimiento. Para el agua, este coeficiente de partición aumenta monótonamente desde 1.73×10^{-5} , en ausencia de metanol, hasta 6.14×10^{-5} , valor límite establecido para la condición de metanol puro. El coeficiente de partición para el metanol alcanza un valor mínimo de 1.61×10^{-4} cuando $C_l = 405 \text{ kg/m}^3$, y luego aumenta progresivamente hasta 2.17×10^{-4} , valor correspondiente al metanol puro. Se ha asumido que la adsorción de metanol sobre la fase sólida está definida por un coeficiente de partición constante $H_{sl}^m = 3.7 \times 10^{-3}$, valor estimado para un suelo con un contenido de material orgánico de 2% [Grifoll y Cohen, 1996].

Para las pruebas experimentales en columnas, Smith y Gillham [1999] emplearon arena homogeneizada. Consecuentemente, los valores medidos de dispersividad fueron relativamente bajos. Por el contrario, en el caso de suelos naturales donde la heterogeneidad es una característica intrínseca del medio, es más probable que se observen dispersividades mayores. Por ejemplo, Jaynes [1991] obtuvo valores de dispersividad comprendidos entre 0.0453 y 0.25 m para una profundidad de 0.3 m. Por su parte, Abbasi *et al.* [2003] estimaron los parámetros hidráulicos del suelo y de transporte de soluto a partir de varios experimentos bidimensionales de riego en surcos, obteniendo valores de dispersividad longitudinal comprendidos entre 0.026 y 0.328 m para una profundidad de 1 m. En este trabajo, la dispersividad a saturación tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa se fijó en $\alpha_{Li}^0 = 0.078 \text{ m}$, valor estimado por Biggar y Nielsen [1976] para condiciones de suelo cercanas

a la saturación en un campo agrícola [Nielsen y Biggar, 1973]. En su trabajo, Biggar y Nielsen midieron dispersividades en suelos inundados (abarcando una amplia gama de texturas: franco, franco arcilloso, arcillo limoso, franco arcillo limoso) bajo condiciones de infiltración en estado estacionario, a profundidades comprendidas entre 30.5 y 182.9 cm, velocidades de infiltración de poro entre 1.3 y 105.4 cm/día, y conductividades hidráulicas a saturación entre 0.3 y 70 cm/día. En todos los casos de estudio presentados en esta tesis, los suelos escogidos y las condiciones de proceso estuvieron, por lo general, dentro del rango de valores descrito anteriormente.

Caso de estudio I: transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol

Condiciones de simulación. En el primer caso de estudio se efectuaron cinco simulaciones de la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de metanol en un suelo homogéneo del tipo franco arcillo arenoso, cada una de ellas con una concentración distinta de metanol en la mezcla de infiltración, $C_{l,in}$. Estas concentraciones abarcan todo el rango de solubilidad del metanol, partiendo desde $C_{l,in} = 0.001 \text{ kg/m}^3$, en donde el metanol se comporta como un escalar pasivo, hasta $C_{l,in} = 786.6 \text{ kg/m}^3$, que corresponde a la densidad del metanol puro. Como condición de contorno en la superficie se consideró un período inicial de infiltración de 15 horas a una tasa de 0.25 cm/hr, seguido por un período de 57 horas durante el cual se produce la volatilización del metanol y la evaporación del agua de acuerdo con la ecuación (2.24). La concentración de fondo de metanol en la atmósfera se asumió igual a cero, mientras que la concentración de fondo de agua en la atmósfera se calculó asumiendo una humedad relativa del 40%. La condición inicial se fijó en un contenido volumétrico de agua uniforme e igual a $0.128 \text{ m}^3/\text{m}^3$, correspondiente a un potencial matricial de -100 m . En la Tabla 3.3 se encuentran los parámetros hidráulicos que aparecen en las ecuaciones (2.16), (2.18) y (2.19), extraídos del trabajo de Rawls y Brakensiek [1989] como valores típicos para un suelo del tipo franco arcillo arenoso.

Selección del tamaño de malla y del paso de tiempo máximo. Al comparar los resultados de las simulaciones para diferentes tamaños de malla y pasos de tiempo, se observó que los valores de contenido volumétrico de líquido y concentración de metanol en la superficie del suelo son las variables más sensibles a estas variaciones. Se ejecutaron cinco simulaciones con diferente tamaño de malla para un paso de tiempo máximo $\Delta t_{max} = 60 \text{ s}$ y

$C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$. En la primera de estas simulaciones se empleó una malla gruesa con $N_c = 125$ volúmenes de control. En las siguientes, el número de volúmenes de control N_c se aumentó sucesivamente al doble dividiendo a la mitad el tamaño de malla. La concentración de metanol y el contenido volumétrico de líquido en superficie al final de estas simulaciones, se extrapolaron a un número infinito de volúmenes, $C_{l_0}^\infty$ y $\theta_{l_0}^\infty$. En la Figura 3.5a se muestra la variación del cociente entre C_{l_0} y θ_{l_0} , y sus valores extrapolados $C_{l_0}^\infty$ y $\theta_{l_0}^\infty$, en función del inverso del número de volúmenes de control. Las desviaciones del valor extrapolado fueron mayores en el caso de la concentración de metanol. Sin embargo, tanto para la concentración como para el contenido de líquido, y para todas las mallas evaluadas, las desviaciones relativas fueron menores que 0.6%. La sensibilidad de las simulaciones al paso de tiempo se evaluó para la malla que se describe en la sección 3.2.1 (500 volúmenes) y $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$. Se ejecutaron cinco simulaciones con $\Delta t_{max} = 240, 120, 60, 30$ y 15 s, y análogamente al análisis de malla, los valores en superficie se extrapolaron a paso de tiempo cero. En la Figura 3.5b se aprecia que la concentración de metanol en superficie es sensible al paso de tiempo, aunque para $\Delta t_{max} < 240$ s, las diferencias de concentración respecto del valor extrapolado fueron menores que 5%. Para las condiciones de simulación estándar ($N_c = 500, \Delta t_{max} = 60$ s), se pueden esperar desviaciones máximas menores que un 1%.

Perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada. En la Figura 3.6 se presentan los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada de metanol en fase líquida obtenidos al cabo de 48 horas de simulación, para cinco concentraciones de metanol en el líquido de infiltración. La normalización se ha hecho con respecto a $C_{l,in}$ con el objeto de detectar el comportamiento no pasivo ya que, en el caso de transporte pasivo, los perfiles de concentración normalizada que aparecen en la Figura 3.6b deberían ser independientes de la concentración, dado que la ecuación de transporte de soluto (2.3) es lineal cuando los coeficientes no dependen de la concentración.

Las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido para diferentes $C_{l,in}$, que se aprecian en la Figura 3.6a, se deben a tres factores: i) el efecto de disolución causado por el agua pura inicial del suelo sobre la mezcla infiltrada, ii) las diferencias en el flujo de la fase líquida causadas por variaciones de la viscosidad, la densidad y la tensión interfacial, y iii) la volatilización de la mezcla. Es importante señalar que la densidad relativa de esta mezcla varía de 1 para el agua pura, a 0.786 para el metanol puro. De esta manera, a medida que el metanol se diluye en agua, el volumen de la mezcla disminuye debido a los

CAPÍTULO 3

efectos de mezcla no ideal que resultan de la dependencia de la densidad con la concentración (ecuación 3.3 y Tabla 3.2). Este efecto es más pronunciado cuando la mezcla de infiltración es más concentrada en metanol. Durante la infiltración, las causas de las diferencias de contenido volumétrico de líquido son este efecto no ideal de mezcla y los cambios en el flujo de líquido originados por variaciones de la viscosidad y la tensión interfacial. Es posible determinar el efecto no ideal de mezcla mediante un balance entre los volúmenes inicial de agua, líquido infiltrado, líquido final en el suelo y líquido volatilizado. En el caso de metanol puro y al cabo de 48 horas de simulación (i.e., 33 horas de volatilización), el balance resulta en un efecto no ideal de mezcla de alrededor de 3.6% del volumen inicial de agua más el volumen infiltrado, mientras que el porcentaje de líquido volatilizado es aproximadamente 9.6%. La influencia relativa de los cambios en el flujo de líquido debidos a variaciones de la viscosidad y la tensión interfacial no pueden deducirse a partir de este balance, pero el porcentaje del volumen de líquido inicial más infiltrado que volatiliza a la atmósfera aumenta desde 5%, en el caso de agua pura, hasta un máximo de 10%, a una concentración de $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$, y luego disminuye hasta 9.6%, para el metanol puro. Es importante notar que la viscosidad del líquido es una función cóncava de la concentración de metanol, alcanzando un máximo alrededor de 392 kg/m^3 . Esto muestra que mezclas de infiltración más viscosas se mueven más lentamente y en consecuencia, al permanecer cerca de la superficie del suelo durante un período más prolongado, se produce una volatilización mayor. Debido al efecto combinado de la volatilización, el flujo dependiente de la viscosidad y la tensión interfacial, y el efecto de mezcla no ideal, la posición del frente para el caso de transporte pasivo ($C_{l,in} = 0.001 \text{ kg/m}^3$) se localiza a una profundidad 29.4% mayor que para el caso de metanol puro ($z = 0.34 \text{ m}$). Al mismo tiempo, el contenido de líquido cerca de la superficie del suelo también depende de $C_{l,in}$ ya que, como se explica más adelante, la velocidad de volatilización en superficie es menor a concentraciones menores de metanol, lo que controla significativamente la masa de líquido presente en la zona próxima a la superficie.

El coeficiente de partición gas-líquido para el metanol es, aproximadamente, entre 6 y 10 veces mayor que el del agua (ver Figura 3.4). Por lo tanto, en la infiltración de mezclas más concentradas en metanol se observarán velocidades globales de volatilización mayores. Las diferencias en los perfiles de concentración normalizada de metanol desarrolladas en la parte superior del suelo (Figura 3.6b) se deben en gran medida a las limitaciones a la transferencia de metanol desde el interior del suelo hacia la superficie, que son mayores para las mezclas más diluidas. Esto último puede observarse en la Figura 3.6b, donde se aprecia

que se han desarrollado unas diferencias progresivamente mayores entre los perfiles de concentración a lo largo de los primeros 10 cm adyacentes a la superficie del suelo, especialmente cuando $C_{l,in} > 400 \text{ kg/m}^3$.

Flujos de volatilización de metanol y evaporación de agua. En la Figura 3.7a se muestra el flujo de volatilización de metanol N_0^m ($\text{kg/m}^2 \text{ s}$), normalizado por el flujo respectivo al comienzo del período de volatilización $N_{0,ini}^m$ ($\text{kg/m}^2 \text{ s}$), para los cinco experimentos numéricos. Como se aprecia en esta figura, la volatilización decrece a medida que la concentración de metanol y el contenido de líquido en superficie disminuyen. Estos flujos de volatilización experimentan un cambio de régimen repentino que acelera su disminución, debido al desarrollo de presiones capilares elevadas cerca de la superficie, y que provocan una reducción en el coeficiente de partición gas-líquido de acuerdo al término exponencial de la ecuación (2.8) (efecto Kelvin). Este comportamiento es muy similar a la disminución experimentada por la velocidad de evaporación de agua pura que se produce al pasar de la primera a la segunda etapa de evaporación [Salvucci, 1997]. Para las mezclas de infiltración más concentradas las velocidades de volatilización son mayores. En esta situación el suelo se seca más rápido, produciéndose un aumento más temprano de la presión capilar y, de este modo, del cambio de régimen que se observa en el flujo de volatilización. Existen algunos trabajos donde se ha observado experimentalmente un comportamiento similar en el caso de compuestos no polares y altamente adsorbibles en sedimentos. Al respecto, cabe mencionar los trabajos de Valsaraj *et al.* [1997] y Ravikrishna *et al.* [1998], quienes estudiaron las emisiones a la atmósfera de naftaleno, fenantreno, pireno y dibenzofurano provenientes de sedimentos. Estos autores mostraron que en sedimentos muy húmedos el flujo de volatilización se mantuvo alto, mientras que en condiciones de baja humedad se observó una disminución pronunciada del flujo debida al secado de la superficie del sedimento. Este efecto también ha sido reportado por Choy *et al.* [2001], quienes compararon las velocidades experimentales de volatilización de dibenzofurano desde sedimentos dragados, con los flujos obtenidos a través de soluciones analíticas del problema de emisiones de contaminantes volátiles. Dentro de sus resultados, estos autores obtuvieron una disminución drástica de la velocidad de vaporización a medida que se seca la capa de suelo contaminada, atribuyendo este comportamiento al aumento del coeficiente de partición suelo-aire como consecuencia de una disminución de la humedad del suelo. También puede encontrarse evidencia de este cambio en el régimen de volatilización en el trabajo de Chen *et*

CAPÍTULO 3

al. [2000a], quienes generalizaron la noción de coeficiente de partición de un vapor orgánico considerando una región húmeda donde domina la ley de Henry y un rango seco donde esta ley ya no es válida. Con esta aproximación, y por comparación con los datos experimentales, estos autores encontraron que la concentración de vapor en equilibrio de diazinona en el suelo disminuyó cerca de dos órdenes de magnitud al disminuir el contenido de agua desde 11% a 3% (g/g). A través de experimentos similares, *Chen y Rolston* [2000] midieron la volatilización de diazinona desde un suelo franco limoso para distintos contenidos iniciales de agua y distintas condiciones de evaporación. Comparando sus mediciones con las simulaciones numéricas efectuadas con un modelo de transporte isotérmico de pesticidas en suelos no saturados, estos autores encontraron que en el rango de bajos contenidos de agua se produce un cambio drástico en la volatilización de diazinona, atribuyéndolo a la relación entre el contenido de agua y la presión de vapor en equilibrio del pesticida. Aunque el modelo de transporte no pasivo desarrollado en esta tesis no considera explícitamente la adsorción de vapor sobre la fase sólida, este fenómeno se ha incluido de manera implícita a través del factor exponencial de Kelvin (ecuación 2.8), el cual predice una reducción sustancial del equilibrio gas-líquido a medida que el suelo alcanza un nivel importante de sequedad.

El flujo de evaporación de agua N_0^w (kg/m² s) experimenta un cambio repentino de régimen similar. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 3.7b donde se muestra el flujo de evaporación de agua normalizado por el flujo respectivo al comienzo de la evaporación $N_{0,ini}^w$ (kg/m² s), al finalizar el período de infiltración la tasa de evaporación de agua aumenta debido a las pérdidas de metanol hacia la atmósfera, lo que ayuda a elevar la concentración de agua en la superficie del suelo. Este período inicial de evaporación en aumento se extiende hasta que el efecto Kelvin comienza a actuar de manera significativa. Durante esta primera etapa, la evaporación normalizada es mayor mientras mayor es la concentración de metanol en la mezcla infiltrada. *Chen et al.* [2000b] observaron experimental y numéricamente un comportamiento parecido en la variación temporal del flujo de evaporación de agua. Es importante notar que cuando estos autores no incluyeron en su modelo de transporte la ecuación de Kelvin y la difusión del vapor de agua, las simulaciones se desviaron apreciablemente de los resultados experimentales.

Mecanismos de flujo capilar. La importancia relativa de cada uno de los factores que contribuyen en el movimiento total de líquido, puede ilustrarse examinando los flujos

parciales individuales debidos a la componente capilar y a la componente gravitacional. Estos flujos parciales pueden definirse, de acuerdo a la ecuación (2.5), como

$$q_{l,cap} = -\frac{kk_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial P_l}{\partial z} \quad (3.4a)$$

$$q_{l,grav} = \frac{kk_{rl}}{\mu_l} \rho_l g \quad (3.4b)$$

donde $q_{l,cap}$ y $q_{l,grav}$ son la componente capilar y gravitacional del flujo, respectivamente, cuya suma corresponde al flujo total, q_l . En la Figura 3.8 se muestra los perfiles de cada una de estas contribuciones al cabo de 48 horas de simulación y para cada una de las composiciones de la mezcla de infiltración consideradas. En todos los casos, la contribución principal fue la del flujo capilar, con un aporte despreciable de la componente gravitacional. Se establecieron diferencias significativas en el flujo de líquido por capilaridad, debidas fundamentalmente a las diferencias relativas de sequedad cerca de la superficie del suelo y a los diferentes perfiles de viscosidad que resultan de la infiltración de mezclas acuosas de metanol de distinta composición. Es interesante notar que, para $C_{l,in} \geq 400 \text{ kg/m}^3$ y muy cerca de la superficie, el flujo de líquido se reduce casi hasta anularse como consecuencia del bajo contenido de líquido en esta zona (ver Figura 3.6a), lo cual hace que la permeabilidad relativa sea despreciable. Por otro lado, la presión matricial depende tanto del contenido de líquido como de la concentración de soluto (ecuación 2.17). De esta manera, al igual que se hizo con el flujo total de líquido, se puede dividir el flujo capilar en dos componentes: una debido a cambios en el contenido volumétrico de líquido y otra a cambios en la composición de la mezcla líquida. Estas componentes se definen de la siguiente manera

$$q_{l,cap}^C = -\frac{kk_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial P_l}{\partial C_l} \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (3.5a)$$

$$q_{l,cap}^\theta = -\frac{kk_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial P_l}{\partial \theta_l} \frac{\partial \theta_l}{\partial z} \quad (3.5b)$$

donde $q_{l,cap}^C$ representa el flujo capilar de líquido debido a variaciones de la concentración de metanol y $q_{l,cap}^\theta$ es el flujo correspondiente que da cuenta de los cambios en el contenido de líquido. En la Figura 3.9 se muestran las contribuciones de estas dos componentes para las 5

CAPÍTULO 3

mezclas estudiadas, obtenidas después de 48 horas de simulación. Los perfiles de flujo capilar que resultan con la mezcla de composición $C_{l,in} = 0.001 \text{ kg/m}^3$ claramente muestran que bajo condiciones de transporte pasivo los gradientes de concentración no contribuyen al flujo. A excepción de este caso, los perfiles de flujo capilar obtenidos para las demás mezclas (definidas por $C_{l,in}$) son muy similares en su forma. Las diferencias en la magnitud del flujo y de ambas contribuciones son debidas al grado de secado del suelo, sobretodo en la parte superior, donde se aprecia que para $C_{l,in} \geq 400 \text{ kg/m}^3$ el flujo capilar de líquido se reduce casi hasta anularse. En la Figura 3.9b-e se puede ver que $q_{l,cap}^\theta$ es la principal componente del flujo líquido por capilaridad, con una contribución menor de $q_{l,cap}^C$ entre $z = 0.15 \text{ m}$ y la posición del frente. Lo anterior indica que en los casos estudiados, el principal mecanismo de flujo en la infiltración 1D de metanol fue la componente capilar debida a variaciones en el contenido de líquido.

Mecanismos de transporte predominantes. La magnitud relativa de los diversos mecanismos involucrados en el transporte de un componente a través del suelo, puede ilustrarse por inspección de los flujos parciales individuales debidos a la difusión, la dispersión y la convección de dicho componente. Los flujos parciales del k -ésimo componente se definen para cada fase fluida $i = l, g$ como

$$J_{dif,i}^k = -\theta_i \frac{D_{0i}^k}{\tau_i} \frac{\partial C_i^k}{\partial z} \quad (3.6a)$$

$$J_{disp,i}^k = -\theta_i D_{Li} \frac{\partial C_i^k}{\partial z} \quad (3.6b)$$

$$J_{conv,i}^k = q_i C_i^k \quad (3.6c)$$

En todos los casos considerados, el transporte de metanol y agua por difusión en fase líquida fue despreciable. En la Figura 3.10 se representa el perfil de los flujos parciales de metanol para los mecanismos relevantes, obtenidos al cabo de 48 horas de simulación desde el inicio del experimento numérico. Los mecanismos relevantes de transporte fueron la difusión en fase gaseosa, $J_{dif,g}^m$, y la dispersión, $J_{disp,l}^m$, y convección, $J_{conv,l}^m$, en fase líquida. Todos los flujos se han normalizado con respecto al flujo de volatilización de metanol obtenido a $t = 48$ horas, N_0^m . Como se aprecia en la Figura 3.10a, la difusión en fase gaseosa

no es un mecanismo activo para el transporte de metanol, excepto en una zona muy cercana a la superficie y cuando $C_{l,in} \geq 400 \text{ kg/m}^3$. En estas condiciones, el suelo se ha secado mucho cerca de la superficie (ver Figura 3.6a), y al mismo tiempo no hay ningún mecanismo disponible para el transporte de metanol en fase líquida que compense el déficit de humedad en esta zona. De este modo, la difusión en fase gaseosa es el único mecanismo activo en esta capa delgada adyacente a la superficie. A medida que el suelo se vuelve más seco, el gradiente de concentración de metanol que gobierna la difusión gaseosa se ve magnificado por el efecto Kelvin que disminuye la concentración de metanol en superficie. Las simulaciones numéricas para valores elevados de $C_{l,in}$ condujeron a una disminución en la saturación de líquido, produciéndose así, flujos difusivos en fase gaseosa mayores. Para $C_{l,in} < 400 \text{ kg/m}^3$, la parte superior del suelo no se seca tanto, ya que el flujo de volatilización es menor cuanto menor es la concentración de metanol en superficie. Para estas concentraciones bajas de infiltración, por lo tanto, la dispersión en fase líquida (ver Figura 3.10b) es el mecanismo más activo, responsable del 90% del transporte en la superficie.

Conviene aquí notar la estrecha relación que se establece entre los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración representados en la Figura 3.6, las velocidades de la fase líquida que se muestran en la Figura 3.8 y los flujos máscos parciales que aparecen en la Figura 3.10. Por ejemplo, a una profundidad correspondiente a la posición del frente líquido, para cada simulación, la viscosidad aumenta a medida que la mezcla de infiltración es más concentrada en metanol. Con este aumento de viscosidad baja la velocidad del líquido y, consecuentemente, se podría esperar una disminución de la dispersión en fase líquida. Sin embargo, mientras mayor es la concentración de infiltración, menor es el contenido volumétrico de líquido y mayor el gradiente de concentración en esta zona, lo cual lleva a que se desarrollen unos flujos dispersivos parciales mayores con las mezclas de infiltración más concentradas (ver Figura 3.10b). Un análisis similar explica la interacción entre la velocidad de la fase líquida, los diferentes mecanismos de transporte y los perfiles de contenido de líquido y concentración en la parte superior del suelo ($z \leq 0.15 \text{ m}$).

Análisis de sensibilidad a la dispersión. Los resultados de las simulaciones descritas hasta ahora parecen ser inconsistentes con las observaciones experimentales y los resultados de la modelización obtenidos por *Smith y Gillham* [1999]. A diferencia de las simulaciones que se han presentado hasta ahora, y que predicen que el principal mecanismo de flujo viene dado por la componente capilar debida a variaciones en el contenido de líquido (ver Figura

CAPÍTULO 3

3.9), *Smith y Gillham* [1999] observaron que hay un impacto significativo de la concentración de soluto sobre el flujo no saturado. Esta discrepancia en principio puede deberse al uso de un valor elevado de dispersividad, lo cual reduce el gradiente de concentración y de esta manera lleva a una reducción de la magnitud del efecto del soluto sobre el flujo no saturado de líquido. Sin embargo, cabe señalar que el aumento en la presión matricial provocado por la reducción de la tensión interfacial, de acuerdo al escalamiento propuesto por *Leverett* [1941] (ecuación 2.16), es más pronunciado en el caso de soluciones acuosas de butanol que con mezclas acuosas de metanol. Citando textualmente a *Smith y Gillham* [1994]: *butanol, 0-7% by weight at 25 °C, causes a nonlinear and relatively large change in surface tension with concentration. Methanol, 0-7% by weight at 25 °C, causes a near linear and relatively small change in surface tension.* Un cálculo sencillo muestra que, en el caso del 1-butanol, la reducción es aproximadamente de 70% en el rango de concentraciones de 0-7% p/p. Merece la pena mencionar aquí que los experimentos y simulaciones efectuados por *Smith y Gillham* [1994, 1999] involucraron escenarios de infiltración pura, a diferencia de las simulaciones que se presentan en esta tesis, donde se considera también volatilización de la mezcla infiltrada. Para soluciones acuosas de metanol y en el rango completo de solubilidad, la reducción de la tensión interfacial también es del 70%. A pesar de ello, durante la volatilización y para una mezcla intermedia de composición $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$, la concentración de metanol dentro del suelo se redujo hasta menos del 40% de la concentración de entrada, lo cual implica una reducción de 32% en la tensión interfacial. De este modo, con el objeto de demostrar la sensibilidad de los resultados a la dispersión, las simulaciones del *Caso de estudio I* se repitieron con un valor de dispersividad a saturación igual a 0.2 cm. Tal como se muestra en la Figura 3.11, la variabilidad en los perfiles de concentración disminuyó, en comparación con los resultados obtenidos con una dispersividad de 7.8 cm (ver Figura 3.6b), mientras que las diferencias en contenido volumétrico de líquido cerca de la superficie prevalecieron, debido a la volatilización. Como era de esperar, con una dispersividad de 0.2 cm el frente de soluto no se dispersa tanto como en el caso de una dispersividad de 7.8 cm (Figura 3.11b) En efecto, para una dispersividad de 0.2 cm el frente de soluto se localiza a una profundidad igual a la mitad de la posición del frente de líquido. Adicionalmente, el contenido volumétrico de líquido presenta una irregularidad en forma de protuberancia a una profundidad que coincide con la posición del frente de soluto. Esta irregularidad o protuberancia en el perfil de contenido de líquido no fue tan aparente para una dispersividad de 7.8 cm (Figura 3.6a), pero con una dispersividad de 0.2 cm se hace más evidente, en especial en el caso de mezclas más

concentradas. *Allred y Brown* [1996a, 1996b] observaron en sus experimentos una protuberancia parecida, y concluyeron que dicha irregularidad se origina por una modificación de la relación de retención de agua, que se da en la zona de transición del suelo entre concentraciones bajas y elevadas. En la Figura 3.12 se muestra el flujo de líquido por capilaridad y sus componentes ($q_{l, cap}^{\theta}$ y $q_{l, cap}^C$), obtenido a $t = 48$ horas (durante volatilización), para una dispersividad de 0.2 cm y $C_{l, in} = 400 \text{ kg/m}^3$. Puede verse que ahora, la componente capilar del flujo de líquido debida a cambios en la composición es el mecanismo predominante del flujo de líquido en la región que delimita el frente de soluto. El análisis de sensibilidad del modelo a la dispersión demuestra así que, para soluciones acuosas de metanol y dispersividades bajas, los cambios en la tensión interfacial provocados por variaciones en la composición de la mezcla pueden inducir un flujo de líquido importante. Este resultado concuerda con las simulaciones y los resultados experimentales obtenidos por otros autores [*Smith y Gillham*, 1999; *Henry et al.*, 2001; *Henry y Smith*, 2002; *Henry et al.*, 2002; *Henry y Smith*, 2006].

A la luz de los resultados previamente descritos, puede concluirse que el transporte no pasivo acoplado de líquido y soluto a través de la zona no saturada es un fenómeno altamente interactivo, en donde los gradientes de presión matricial pueden inducir transporte de soluto y, recíprocamente, la composición de la mezcla puede conducir a variaciones de las propiedades de transporte y provocar un patrón de flujo determinado.

Caso de estudio II: efecto Kelvin

Se realizó un segundo caso de estudio con el objeto de ilustrar el impacto del efecto Kelvin sobre el transporte no pasivo de soluto en la zona no saturada y su influencia sobre la volatilización de metanol y la evaporación de agua. A tal efecto, en este caso de estudio se realizaron algunas simulaciones despreciando el factor exponencial de Kelvin de la ecuación (2.8) excepto en la superficie, y los resultados se compararon con aquellas simulaciones en las cuales se consideró que dicho factor actúa en todo el sistema. En este punto es importante señalar que, si la mezcla acuosa de metanol se volatilizara a una tasa independiente del contenido de líquido en superficie, esto es, ignorando el factor de Kelvin en dicho punto, no habría una reducción en las tasas de volatilización y evaporación como la que se observó en el *Caso de estudio I* (ver Figura 3.7). Por lo tanto, no se alcanzaría un régimen parecido al de la segunda etapa de evaporación [*Salvucci*, 1997]. Si los flujos de volatilización/evaporación

CAPÍTULO 3

parecidos al de la primera etapa actuaran indefinidamente, el sistema evolucionaría hasta alcanzar una situación físicamente imposible, en la cual no habría ningún mecanismo para el transporte de los componentes desde el interior hacia la superficie del suelo que fuese capaz de mantener estos flujos relativamente elevados de volatilización/evaporación, y que son controlados por las limitaciones a la transferencia de masa del lado de la atmósfera. Por lo tanto, con el objeto de obtener situaciones físicamente factibles, en todas las simulaciones realizadas en este caso de estudio se asumió que el efecto Kelvin actúa en la superficie del suelo.

Condiciones de simulación. En este segundo caso de estudio se simuló la infiltración y redistribución de una mezcla acuosa de metanol en un suelo arcillo limoso. La concentración de infiltración fue $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ mientras que la tasa de infiltración se fijó en 0.075 cm/hr aplicada durante un período inicial de 20 horas, seguidas de 148 horas durante las cuales se produjo la redistribución y volatilización del metanol y el agua. Al igual que en el *Caso de estudio I*, la concentración de fondo de metanol en la atmósfera se asumió igual a cero y la concentración de fondo de agua en la atmósfera se calculó asumiendo una humedad relativa del 40%. Las propiedades hidráulicas típicas de un suelo arcillo arenoso se escogieron de acuerdo con *Rawls y Brakensiek* [1989] y se listan en la Tabla 3.3. Las características hidráulicas de este tipo de suelo facilitan el desarrollo de presiones capilares elevadas a contenidos de líquido relativamente altos, condición para la cual se espera que el efecto Kelvin tenga un impacto mayor. La condición inicial consistió en un contenido volumétrico constante igual a $0.169 \text{ m}^3/\text{m}^3$, correspondiente a una carga matricial de -500 m .

Efecto Kelvin sobre la difusión en fase gaseosa. En la Figura 3.13 se muestran los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada al cabo de 48 y 168 horas del inicio de la simulación (28 y 148 horas de volatilización/evaporación, respectivamente). La línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo. Tanto a las 48 como 168 horas, y a lo largo de los primeros 5 cm, el contenido volumétrico de líquido es inferior cuando el factor de Kelvin actúa dentro del suelo. Como se aprecia en la Figura 3.13a, esta diferencia aumenta con el tiempo a medida que el suelo se seca. La máxima diferencia en el contenido volumétrico de líquido se localiza dentro de los primeros 5 cm adyacentes a la superficie del suelo, aumentando desde 122.4% a $t = 48 \text{ h}$, hasta 129.8% a $t = 168 \text{ h}$. Para la concentración normalizada de metanol esta diferencia aumenta de 32.8 a 42.8%, en el mismo intervalo de tiempo.

Con el objeto de evaluar el impacto de incluir o no el efecto Kelvin en las simulaciones, es importante notar que el principal mecanismo de transporte afectado es la difusión en fase gaseosa. Esto puede deducirse fácilmente a partir de la definición del coeficiente de partición gas-líquido y la ecuación (3.6). Merece la pena analizar aquí el caso particular de transporte de agua pura. En dicha situación, los únicos gradientes de concentración de vapor de agua dentro del suelo, son aquellos que se desarrollan como resultado de la reducción de la presión de vapor de acuerdo a la ecuación de Kelvin. Consecuentemente, el transporte de agua por difusión en fase gaseosa desaparece cuando el factor de reducción de Kelvin se ignora dentro del suelo y, por lo tanto, el suelo se seca más lentamente que cuando se considera que este efecto actúa en el interior. En efecto, ignorar o incluir el efecto Kelvin dentro del suelo es equivalente a considerar o no el transporte de agua por difusión en la fase gaseosa. Este problema ha sido estudiado por *Chen et al.* [2000b], quienes encontraron que el hecho de incluir la contribución de la difusión del vapor de agua en el transporte es importante para mejorar la exactitud de las predicciones de flujo y contenido de agua. Cabe destacar que estos autores obtuvieron diferencias importantes en el perfil de contenido de agua cerca de la superficie del suelo al incluir y despreciar la difusión del vapor de agua en las simulaciones del transporte de agua. Tales diferencias son similares a las diferencias en contenido volumétrico de agua que se muestran en la Figura 3.13a, obtenidas al incluir o ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo. El impacto del efecto Kelvin sobre los perfiles de flujos difusivos de metanol y agua en fase gaseosa se muestran en la Figura 3.14. Estos flujos se han normalizado por los flujos de volatilización y evaporación correspondientes al comienzo del período de volatilización (20 h desde el inicio del experimento). Como se puede observar en la Figura 3.14, la difusión en fase gaseosa se reduce significativamente cuando el efecto Kelvin se ignora en el modelo. Si el efecto Kelvin se considera a través de todo el suelo, el proceso de secado cerca de la superficie reduce de manera sustancial el flujo de la fase líquida y, de esta manera, el transporte por convección y dispersión en dicha fase. Esta reducción de la dispersión en fase líquida a lo largo de los primeros 2 cm, es compensada por un aumento de la difusión en fase gaseosa que se produce dentro de esta región. Por el contrario, cuando el efecto Kelvin sólo actúa en la superficie del suelo, las variaciones de la presión matricial no afectan la concentración de metanol en fase gaseosa, mientras que los cambios de concentración en fase líquida son insuficientes para compensar el déficit de difusión en fase gaseosa. Puesto que en esta situación el contenido de líquido es mayor, con unos gradientes de concentración en fase líquida relativamente

CAPÍTULO 3

pronunciados, se desarrollan unos flujos dispersivos en fase líquida relativamente elevados que compensan, al menos parcialmente, las deficiencias del transporte por difusión en fase gaseosa. De un modo similar, el efecto Kelvin afecta al transporte de agua por dispersión en fase líquida y difusión en fase gaseosa.

Flujos de volatilización y evaporación. Debido a que tanto la difusión de metanol como de agua en fase gaseosa se reducen cuando se ignora el efecto Kelvin al interior del suelo, las tasas de volatilización y evaporación son menores que los respectivos flujos obtenidos al considerar dicho efecto. Esta situación se ilustra en la Figura 3.15, donde se muestran la evolución de los flujos de volatilización de metanol y de evaporación de agua en la superficie, normalizados por los flujos respectivos que hay al comienzo del período de volatilización/evaporación (20 h). Aquí, es posible ver que durante todo este período se establece una diferencia pequeña en el flujo de volatilización de metanol asociado a una condición u otra, al mismo tiempo que se observa una diferencia importante en el flujo de evaporación de agua. De este modo, bajo ciertas condiciones (suelo arcilloso, suelo seco) podría haber una diferencia sustancial entre los resultados obtenidos cuando se considera que el efecto Kelvin actúa dentro del suelo y cuando se ignora. Esta diferencia se ve reflejada en los flujos que transportan los componentes hacia la superficie y afecta principalmente al compuesto menos volátil (agua, en este caso).

A partir de este caso de estudio, puede concluirse que el efecto Kelvin juega un papel crucial para describir apropiadamente el comportamiento dinámico de la volatilización de soluto y la evaporación de agua bajo condiciones de presiones capilares elevadas.

3.3 SIMULACIÓN BIDIMENSIONAL

La simulación 1D del transporte de soluto y flujo en la zona no saturada es apropiada para describir casos en que una gran superficie de suelo uniforme se ve sometida a los mismos procesos de infiltración y volatilización. Sin embargo, esta aproximación es incapaz de describir ciertos fenómenos que son inherentes a la naturaleza tridimensional del suelo. No hay duda de que algunos sistemas y procesos de flujo requieren de una aproximación más completa, como la modelización bidimensional (2D) [ver, e.g., *Smith y Gillham, 1999; Henry y Smith, 2002; Henry et al., 2002; Henry y Smith, 2006*]. Particularmente, la modelización

multidimensional puede ser más apropiada en sistemas heterogéneos, ya que estos sistemas involucran ciertas características que, a excepción del caso de suelos uniformes formados por capas, no pueden ser capturadas por las simulaciones 1D.

Aunque es posible encontrar en la literatura algunos estudios sobre la modelización del flujo y transporte bidimensional con densidad, viscosidad y/o tensión interfacial variable [Ouyang y Zheng, 1999; Rathfelder et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Henry et al., 2002; Henry y Smith, 2006], no abundan las simulaciones 2D del transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada, que incluyan, simultáneamente, la dependencia con la concentración de varias propiedades de transporte. En particular, a excepción del trabajo de Henry y Smith [2006], no hay constancia de estudios numéricos o experimentales que tomen en cuenta los efectos no pasivos de transporte sobre la infiltración desde una fuente bidimensional, ubicada en la superficie del suelo. Más aún, en lugar de especificar flujos de volatilización/evaporación, se imponen condiciones de contorno de no-flujo en la superficie del suelo, ya que éstas conllevan una complejidad menor en la resolución numérica del problema de transporte en el subsuelo. Sin embargo, la combinación de condiciones de contorno de infiltración desde una fuente lineal o en forma de disco y volatilización en la superficie, debe proporcionar una descripción más realista de los procesos que ocurren, por ejemplo, en derrames a escala de campo.

Por lo tanto, en esta sección se aplica el modelo de transporte no pasivo de compuestos orgánicos solubles en agua desarrollado en el capítulo 2, para simular la infiltración desde una fuente en forma de disco situada en la superficie del suelo, de mezclas acuosas de metanol en suelo homogéneo y heterogéneo, su redistribución al interior del suelo y su volatilización a la atmósfera.

3.3.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA

Al igual que en 1D, la tolerancia empleada en todas las simulaciones 2D fue igual a 10^{-7} , mientras que el número máximo de iteraciones del método de Newton-Raphson se estableció en 50. El paso de tiempo máximo se fijó en $\Delta t_{max} = 120$ s.

La profundidad total del dominio de solución (Figura 2.1) fue de $L = 0.5$ m, mientras que el radio se fijó en $R_0 = 0.5$ m. En la discretización de este dominio cilíndrico se consideró un tamaño de malla uniforme de 0.005 m en dirección axial, y un tamaño de malla uniforme de 0.0116 m en dirección radial. La malla así construida contiene $N_z \times N_r = 100 \times 43 = 4300$

CAPÍTULO 3

celdas o volúmenes de control. La sensibilidad de la solución numérica al tamaño de malla y al paso de tiempo se analizó para el *Caso de estudio III*, tal como se describe en la sección 3.3.2. Para la malla estándar y el máximo paso de tiempo anteriormente descritos, se espera que las discrepancias máximas entre los resultados numéricos y los valores exactos sean menores que 0.2% en contenido volumétrico de líquido y menores que 2% en concentración de metanol.

Para chequear el algoritmo numérico, se simuló la infiltración, redistribución y volatilización de una mezcla acuosa de metanol en un suelo franco arcillo arenoso, imitando una situación 1D al fijar la misma condición de contorno sobre toda la superficie. Los resultados de esta simulación se compararon con la solución del transporte no pasivo en 1D reportada por *Silva y Grifoll [2007]*, obteniendo una discrepancia máxima menor que 1%. Lo anterior se complementa con la validación del modelo en 2D que se detalla en la sección 2.4 del capítulo 2.

3.3.2 INFILTRACIÓN DE METANOL DESDE UNA FUENTE EN FORMA DE DISCO, REDISTRIBUCIÓN Y VOLATILIZACIÓN

El impacto del comportamiento no pasivo sobre la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de metanol en un sistema bidimensional con simetría cilíndrica, se ilustra por medio de dos casos de estudio en donde se han considerado suelos distintos. Para cada caso de estudio se efectuaron tres experimentos numéricos, en donde cada uno involucra una concentración distinta de metanol en la mezcla de infiltración. La composición de estas mezclas fue de $C_{l,in}^m = 5, 50$ y 90% p/p, escogidas para cubrir todo el rango de concentraciones de metanol, desde mezclas diluidas a mezclas altamente concentradas.

El primer caso de estudio 2D (*Caso de estudio III*) consistió en la infiltración en un suelo homogéneo de textura franco arcillo arenosa (Figura 3.16a). En el segundo caso de estudio 2D (*Caso de estudio IV*), se asumió que el suelo es heterogéneo y está compuesto por un bloque cilíndrico de textura arcillosa embebido dentro de una matriz de textura franco arcillo arenosa, tal como se muestra en la Figura 3.16b.

Silva y Grifoll [2007] mostraron que la componente convectiva de la fase gaseosa no contribuye de manera efectiva al transporte de metanol y agua en suelos de textura franco arcillo arenosa y arcillo limosa. Puesto que en las simulaciones 2D el tiempo de CPU es considerablemente mayor, al igual que en las simulaciones 1D, los resultados que se

presentan en las siguientes secciones se obtuvieron sin incorporar la convección en fase gaseosa.

En todas las simulaciones numéricas, la condición de contorno superior para un primer período de $t_c = 72$ horas se fijó en una tasa de infiltración de $q_{I0} = 0.3$ cm/h en la zona A ($r_c = 0.1$ m) y volatilización en la zona B (ver Figura 2.1), seguido de 96 horas durante las cuales el metanol y el agua se volatilizan a lo largo de toda la superficie del suelo (zonas A y B) (ecuación 10). La concentración de fondo en la atmósfera para el metanol se consideró igual a cero, mientras que la concentración de fondo en la atmósfera para el agua se calculó suponiendo una humedad relativa constante de 40%. Las condiciones iniciales fueron un contenido volumétrico de líquido igual a $0.128 \text{ m}^3/\text{m}^3$ y una concentración nula de metanol en todo el dominio. Este contenido de líquido se obtiene fijando un potencial matricial de -100 m en la matriz principal de textura franco arcillo arenosa, y de -1490 m en el elemento arcilloso (ver Figura 3.16). En la Tabla 3.4 se dan los parámetros hidráulicos que aparecen en las ecuaciones (2.16), (2.18) y (2.19), extraídos del trabajo de *Rawls y Brakensiek* [1989] como valores típicos para un suelo del tipo franco arcillo arenoso y un suelo de textura arcillosa.

Caso de estudio III: suelo homogéneo

El primer caso de estudio 2D comprende tres simulaciones de la infiltración de una mezcla acuosa de metanol en un suelo homogéneo de textura franco arcillo arenosa (Figura 3.16a). Las concentraciones de metanol en la mezcla de infiltración asumidas en estas simulaciones fueron $C_{I,in}^m = 39.3 \text{ kg/m}^3$ (5% p/p), 393.3 kg/m^3 (50% p/p) y 707.9 kg/m^3 (90% p/p).

Sensibilidad de la solución numérica al tamaño de malla y al paso de tiempo. Para efectos de análisis de malla, se ejecutaron seis simulaciones con diferentes mallas, un paso máximo de tiempo $\Delta t_{max} = 120$ s y la mezcla a 90% p/p, para la cual se esperan mayores efectos no pasivos. Una de estas simulaciones corresponde a la malla seleccionada que se describe en la sección 3.3.1, y que contiene $N_z \times N_r = 100 \times 43$ celdas. Las otras cinco simulaciones se ejecutaron también con una malla uniforme, construidas dividiendo a la mitad o aumentando al doble el tamaño de la malla en las direcciones radial (Δr) y axial (Δz). Estas mallas contienen $N_z \times N_r = 25 \times 43$, 33×43 , 50×43 , 25×86 y 50×86 celdas, lo cual permite

CAPÍTULO 3

disponer de dos conjuntos de datos para análisis de tamaño de malla en dirección axial, y dos conjuntos de simulaciones para análisis de tamaño de malla en dirección radial. Estas dos últimos conjuntos de datos mostraron una variación insignificante de los resultados con respecto a Δr . Al igual que en las simulaciones 1D de la sección 3.2.3, en el análisis del tamaño de malla Δz se observó que, al final de la simulación ($t = 168$ h), las mayores discrepancias en contenido volumétrico de líquido y concentración se localizan a lo largo de la superficie del suelo (zona A). El contenido volumétrico de líquido y la concentración de metanol en la superficie ($z = 0$), tanto en $r = 0$ como en $r = r_c$, obtenidos al final de las simulaciones, se extrapolaron a un número infinito de volúmenes de control, θ_{l0}^∞ y C_{l0}^∞ . Esto se hizo empleando los resultados disponibles para $N_z = 25, 34, 50$ y 100 , y $N_r = 43$ constante. En la Figura 3.17 se muestra el cociente entre θ_{l0} y C_{l0} , y sus valores extrapolados, θ_{l0}^∞ y C_{l0}^∞ , como función del inverso del número de volúmenes de control, $1/N_z$. Las desviaciones del contenido volumétrico de líquido extrapolado que se obtienen con la malla seleccionada fueron menores que 0.2% (Figura 3.17a). Las desviaciones fueron mayores en el caso de la concentración de metanol. Sin embargo, para la malla seleccionada, la desviación relativa fue menor que un 2% (Figura 3.17b). Se ejecutaron además, dos simulaciones con un paso de tiempo máximo de 30 y 60 s, respectivamente, pero las diferencias en C_{l0} respecto de los resultados obtenidos con $\Delta t_{max} = 120$ s también fueron menores que 2%. Esto indica que la selección del paso de tiempo máximo fue adecuada.

Movimiento y redistribución de la mezcla líquida. En la Figura 3.18 se muestran los perfiles de contenido volumétrico de líquido (Figuras 3.18a-c) y de concentración normalizada de metanol, obtenidos al final de la simulación ($t = 168$ h) para las tres mezclas de infiltración. La normalización de la concentración se ha hecho con respecto a $C_{l,in}^m$, y de esta manera realzar el comportamiento no pasivo. En caso de transporte pasivo, los perfiles de concentración normalizados de la Figura 3.18d-f deberían ser independientes de la composición de la mezcla infiltrada, coincidiendo en una única figura, ya que la ecuación de transporte de soluto (2.3) es lineal cuando los coeficientes no dependen de la concentración [Silva y Grifoll, 2007].

En las simulaciones del transporte no pasivo efectuadas en este trabajo, diferentes mezclas acuosas de metanol infiltradas evolucionan de modo que se alcanzan distintas distribuciones de contenido de la fase líquida y de concentración normalizada. Esto pone en

evidencia las desviaciones que cabría esperar cuando no se toman en cuenta las dependencias de las propiedades físicas con la composición. Como se aprecia en la Figura 3.18a-c, al final de las simulaciones ($t = 168$ h) se han desarrollado unas diferencias relativamente significativas en contenido volumétrico de líquido, alrededor del centro de masa del perfil ($z = 0.2$ m), o región con forma de burbuja. Diferencias menores se observan cerca de la superficie del suelo y en el avance del frente líquido. Tal como se ha visto en las simulaciones 1D de transporte no-pasivo [Silva y Grifoll, 2007], las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido para diferentes valores de $C_{l,in}^m$, se originan por una combinación de tres factores: i) el efecto de dilución causado por el agua inicial presente en el suelo sobre la mezcla de infiltración, ii) diferencias en el movimiento de la fase líquida debidas a las variaciones de la viscosidad, la densidad y la tensión interfacial, y iii) la volatilización de la mezcla.

De acuerdo al principio de no aditividad de volúmenes y a la dependencia de la densidad con la concentración, el efecto de mezcla no ideal descrito en el *Caso de estudio I* de la sección 3.2.1, expresado como porcentaje del volumen de líquido infiltrado que desaparece debido a esta no-idealidad, no puede exceder al 3.8% para cualquier mezcla acuosa de infiltración. Por otra parte, el volumen volatilizado de líquido se calculó por integración de los flujos de volatilización y evaporación dados por la ecuación (2.24), divididos por la densidad de la mezcla en la superficie del suelo. Con el objeto de comparar el volumen de líquido volatilizado que resulta en las simulaciones con distintas $C_{l,in}^m$, conviene restar del volumen volatilizado de líquido el volumen de agua que se evaporaría en ausencia de infiltración. De esta manera las comparaciones son independientes de las dimensiones del dominio de solución. Esta diferencia de volúmenes, expresada como porcentaje del volumen infiltrado de líquido fue de 38.8%, 31.1% y 34.1% para las mezclas 5, 50 y 90% p/p, respectivamente. Aparentemente, estos porcentajes son inconsistentes con el grado de secado de la parte superior del suelo que se observa en la Figura 3.18a-c, donde es evidente que la infiltración de la mezcla 90% p/p llevó a un secado mayor en esta zona. Sin embargo, dichos porcentajes responden a la acción combinada de los flujos de volatilización/evaporación (ecuación 2.24) y del efecto de la viscosidad variable sobre el flujo de líquido. En primer lugar, más de la mitad del volumen de líquido volatilizado se liberó a la atmósfera durante el período de infiltración (primeras 72 horas), y esta cantidad fue mayor para las mezclas más concentradas. Durante este período, las mezclas intermedia y más concentrada se movieron más lentamente a causa de su viscosidad elevada y, consecuentemente, al permanecer cerca de la superficie por un

CAPÍTULO 3

período más prolongado, experimentaron una mayor volatilización cerca de $r = r_c$ dentro de la zona B. Por otra parte, el volumen de líquido volatilizado después de la infiltración (siguientes 96 horas) fue menor para la mezcla más concentrada, principalmente debido a los efectos de viscosidad. Acabada la infiltración, y una vez que la parte superior del suelo se ha secado suficientemente a lo largo de la zona A, la mezcla más concentrada no puede subir tan rápido como lo hace la mezcla más diluida por causa de su viscosidad elevada. Consecuentemente, ya que las velocidades de volatilización y evaporación en superficie son menores cuanto menores son la concentración de metanol y agua, respectivamente, el volumen de líquido volatilizado decrece.

Los perfiles de la Figura 3.18a-c muestran también que la región con forma de burbuja y contenido de líquido relativamente alto ($0.15 < \theta_l < 0.17$), ubicada aproximadamente a una profundidad de 2 cm, crece y se hace menos profunda cuanto más concentrada en metanol es la mezcla de infiltración. Estas diferencias de comportamiento son causadas por la dependencia de la viscosidad dinámica del líquido con la concentración. Para ilustrar este efecto viscoso, en la Figura 3.19 se presentan las gráficas de contorno de la viscosidad dinámica de la fase líquida obtenidas en cada uno de los tres experimentos, normalizadas respecto de la viscosidad del agua pura. Mientras que al final del primer experimento esta viscosidad es casi igual a la del agua pura en todo el dominio (Figura 3.19a), aumenta apreciablemente dentro de un volumen pequeño ubicado a una profundidad cercana a los 0.15 m en el segundo experimento (Figura 3.19b), y es más de 1.8 veces la viscosidad del agua pura dentro de un volumen mayor que va desde unos pocos centímetros por debajo de la superficie hasta una profundidad de 0.15 m, en el tercer experimento (Figura 3.19c). Con el propósito de mostrar que el efecto de la concentración sobre la viscosidad fue el principal factor responsable de las diferencias en contenido volumétrico de líquido que se observan en la Figura 3.18a-c, se realizó una nueva simulación con una viscosidad constante e igual a la viscosidad del agua pura, para el experimento con una mezcla de infiltración al 90% p/p. La distribución de contenido de líquido obtenida al final de este experimento se muestra en la Figura 3.20. Esta distribución debe compararse con el perfil de contenido volumétrico de líquido obtenido en el caso de transporte no pasivo que se muestra en la Figura 3.18c. Como se aprecia en la Figura 3.20, el supuesto de viscosidad constante origina menores contenidos volumétricos de líquido, y produce un perfil muy similar a la distribución de contenido de líquido obtenida con viscosidad variable al final del experimento realizado con la mezcla de infiltración al 50% p/p (ver Figura 3.18b). Esto demuestra que las viscosidades altas aún

disponibles al final del experimento con la mezcla al 90% p/p, contribuyen a mantener la extensa región de contenido de líquido elevado que se aprecia en la Figura 3.18c. Aunque para la mezcla de infiltración más diluida la cantidad total de líquido dentro del suelo fue mayor, la infiltración de la mezcla más concentrada (90% p/p) produjo contenidos volumétricos de líquido localmente mayores. Cabe mencionar que, para todas las mezclas, la zona de máximo contenido de líquido (Figura 3.18a-c) estuvo localizada por debajo de la posición del máximo nivel de concentración (Figura 3.18d-f). En efecto, la distancia que separa los centros de masa de los perfiles de contenido de líquido y concentración, aumentó de 3.6 cm para la mezcla al 5% p/p, a 7.4 cm para la mezcla al 90% p/p. Podría suponerse que los contenidos de líquido elevados que resultan durante la infiltración de la mezcla más concentrada, se deben a un aumento del flujo de líquido inducido por una reducción mayor de la tensión interfacial [Smith y Gillham, 1994, 1999]. Sin embargo, las simulaciones 1D del transporte no pasivo de mezclas metanol-agua realizadas con una dispersividad de 7.8 cm (apartado 3.2.2) y los resultados obtenidos por Silva y Grifoll [2007], muestran que la componente del gradiente de presión matricial causada por cambios de la composición de la mezcla a través de su impacto sobre la tensión interfacial, es pequeña. Esto último confirma una vez más que, el principal responsable de que los contenidos volumétricos de líquido sean localmente mayores en el caso de la mezcla al 90% p/p, es el efecto que tiene una viscosidad mayor sobre la conductividad hidráulica no saturada (ecuación 2.5), produciendo un movimiento del líquido más lento en ambas direcciones.

La máxima diferencia relativa de contenido volumétrico de líquido, entre los perfiles obtenidos para las mezclas al 5 y al 90% p/p, fue aproximadamente de 155%, y se localizó en $z = 1.25$ cm, $r = 22.2$ cm. Adicionalmente, debido al efecto combinado de la volatilización, del flujo dependiente de la viscosidad y la tensión interfacial, y del efecto de mezcla no ideal, el frente de líquido (definido por una curva isovolumétrica correspondiente al contenido de líquido inicial) obtenido para la mezcla más diluida (5% p/p) avanzó casi un 7% más que en la infiltración de la mezcla más concentrada.

Distribución de concentraciones y mecanismos de transporte. Para analizar las diferencias que se muestran en la Figura 3.18d-f, es importante tener en cuenta que el coeficiente de partición gas-líquido para el metanol es entre 6 y 10 veces mayor que el del agua pura (ver Figura 3.4) [Silva y Grifoll, 2007]. De esta manera, las velocidades globales de volatilización serán mayores en la infiltración de mezclas más concentradas. Las diferencias en los perfiles de concentración normalizada de metanol, desarrolladas cerca de la superficie

CAPÍTULO 3

del suelo por debajo de la zona A, se deben en gran medida a las limitaciones en el transporte de metanol desde dentro del suelo hacia la superficie, que son mayores para la mezcla más diluida (5% p/p). En la Figura 3.18d-f, esto se traduce en una diferencia grande entre los tres perfiles, que se ubica dentro de los primeros 5 cm adyacentes a la superficie del suelo. La máxima diferencia relativa en concentración normalizada de metanol entre los perfiles obtenidos con las mezclas al 5 y 90% p/p fue alrededor de 173%, y se localizó en $z = 2.75$ cm, $r = 29.8$ cm. Merece la pena recordar aquí que, en las simulaciones 1D del transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol con el mismo tipo de suelo y similares condiciones de contorno (sección 3.2.3) [Silva y Grifoll, 2007], se encontró que para una dispersividad a saturación de 7.8 cm, el mecanismo predominante en el transporte de metanol fue la dispersión en fase líquida, con una contribución más importante de la difusión en fase gaseosa cerca de la superficie durante el período de volatilización. Como era de esperar, por similitud con el experimento numérico no pasivo realizado en 1D, a $t = 168$ h, el mecanismo predominante en el transporte de metanol en las presentes simulaciones 2D con suelo homogéneo y una dispersividad saturada de 7.8 cm, fue nuevamente la dispersión en fase líquida. La convección en fase líquida tuvo una contribución menor en el transporte de la mezcla más concentrada (90% p/p). Análogamente, la difusión en fase gaseosa no es un mecanismo activo en el transporte de metanol, excepto en una zona muy cercana a la superficie del suelo y cuando la composición de la mezcla de infiltración es mayor que 50% p/p. Para estas condiciones, el suelo cerca de la superficie se seca mucho (ver Figura 3.18b-c), de manera que en esta región no hay mecanismo en fase líquida que sea capaz de transportar el metanol. La difusión en fase gaseosa es, por lo tanto, el único mecanismo activo en esta delgada capa adyacente a la superficie (primeros 2 cm). El gradiente de concentración de metanol, que gobierna la difusión en fase gaseosa, se ve magnificado por el efecto Kelvin que hace decrecer la concentración de metanol cerca de la superficie, conforme el suelo se seca más. En los experimentos numéricos efectuados con las mezclas al 50 y 90% p/p se obtuvieron menores saturaciones líquidas cerca de la superficie, lo cual indujo flujos difusivos en fase gaseosa más elevados. Para la mezcla de infiltración al 5% p/p, la parte superior del suelo se secó menos, puesto que la volatilización es menor mientras menores son las concentraciones de metanol que se encuentran en dicha zona. De este modo, para esta mezcla, la dispersión en fase líquida fue el mecanismo más activo en el transporte de metanol en la región cercana a la superficie del suelo. Es importante destacar que los diversos flujos de

masa involucrados en el transporte de metanol, fueron mayores en magnitud para la mezcla de infiltración más concentrada.

Al mismo tiempo, se produjeron diferencias en la forma del penacho normalizado de metanol, que consisten en la formación de una protuberancia a una profundidad que coincide con la posición del centro de masa de la distribución de concentración (entre $z = 10$ cm y $z = 15$ cm). Esta protuberancia se extiende en dirección radial y fue mucho más pronunciada para la mezcla más concentrada (ver Figura 3.18f). Se ha demostrado que la mezcla más concentrada se movió más lentamente que las otras mezclas debido a su mayor viscosidad. Esto produjo un aumento de la cantidad de metanol cerca de la superficie del suelo, que aporta la masa necesaria para la volatilización durante el período de infiltración. Puesto que además, en el experimento con la mezcla al 90% p/p, al interior del suelo se disponen de concentraciones de metanol más elevadas, el transporte de metanol por dispersión y convección en fase líquida tanto en dirección axial como radial fue también mayor. Consecuentemente, la protuberancia de concentración se genera durante el período de infiltración como resultado del balance entre los mecanismos que transportan el líquido y el metanol hacia la superficie, debido a los procesos de volatilización/evaporación, y los mecanismos de transporte de metanol al interior del suelo. Análogamente a lo que ocurre en 1D para dispersividades bajas [Silva y Grifoll, 2007], la localización de esta protuberancia de concentración (alrededor de $z = 0.1$ m y $r = 0.3$ m, en la Figura 3.18f), coincidió con la ubicación de una irregularidad en las líneas de contorno del contenido de líquido que se obtiene en el caso de la mezcla más concentrada (ver Figura 3.18c). Este comportamiento es similar a la protuberancia observada por Allred y Brown [1996a, 1996b] en sus experimentos de transporte 1D con dos tipos de surfactantes aniónicos en columnas no saturadas. Por lo tanto, las Figuras 3.18c y 3.18f muestran que en 2D y para una dispersividad saturada de 7.8 cm, los efectos que originan las variaciones de la tensión interfacial debidas a cambios en la composición de la mezcla sobre la curva de retención de líquido, y que se desarrollan en la zona de transición del suelo entre concentraciones elevadas y bajas, pueden ser importantes, siempre que haya gradientes de concentración suficientemente elevados.

Campo de velocidad de la fase líquida. En la Figura 3.21 se presentan los campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación para las tres mezclas de infiltración. Esta figura muestra que el flujo de líquido es significativamente mayor en el caso de la mezcla más diluida (5% p/p) y decrece conforme aumenta la concentración de metanol en la mezcla de infiltración. La extensión del campo de velocidad claramente coincide con el

CAPÍTULO 3

avance del frente de líquido (Figura 3.18a-c), previamente definido por una curva isovolumétrica a un valor igual al contenido de líquido inicial ($\theta_i = 0.128 \text{ m}^3/\text{m}^3$). Las diferencias en el flujo de líquido se debieron principalmente a los distintos perfiles de viscosidad asociados con las diferentes composiciones de la mezcla de infiltración (ver Figura 3.19). De acuerdo a la ecuación (2.5), viscosidades elevadas hacen que la conductividad hidráulica disminuya, induciendo así un movimiento más lento de líquido en las direcciones vertical y lateral. En segundo lugar, a medida que la concentración de metanol en la mezcla de infiltración es mayor, la descarga específica de la fase líquida cerca de la superficie del suelo decrece. Puesto que el proceso de secado del suelo es más severo en esta zona cuando la mezcla infiltrada es más concentrada en metanol, la conductividad hidráulica relativa es menor, reduciéndose de esta manera el movimiento de la fase líquida. Estos resultados son muy similares a los que se obtuvieron en el *Caso de estudio I* (sección 3.2.3), donde se simuló el transporte no pasivo 1D de mezclas metanol-agua en un suelo franco arcillo arenoso [Silva y Grifoll, 2007]. En efecto, en las presentes simulaciones 2D la principal contribución a la descarga específica de líquido nuevamente fue el flujo capilar, mientras que la componente gravitacional resultó ser despreciable. A priori, podría esperarse que las velocidades hubiesen sido mayores en el caso de la mezcla al 90% p/p, ya que concentraciones de metanol más elevadas causan una reducción mayor de la presión capilar (ecuación 2.17), induciendo así un flujo importante de líquido [Smith y Gillham, 1994, 1999]. Sin embargo, análogamente a lo ocurrido en 1D [Silva y Grifoll, 2007], con una dispersividad longitudinal a saturación de 7.8 cm los gradientes de concentración no fueron muy severos. Esto mitigó el impacto de la concentración a través de la tensión interfacial sobre el campo de velocidades de la fase líquida. De esta manera, el principal mecanismo de flujo en la infiltración 2D de metanol fue la componente capilar debida a variaciones en el contenido de líquido.

Es importante, además, notar la estrecha relación que hay entre los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración de la Figura 3.18, las velocidades de la fase líquida de la Figura 3.21 y los flujos de masa parciales involucrados en el transporte no pasivo de metanol. Recordemos que la redistribución de la mezcla inicial más concentrada generó mayores viscosidades dentro del suelo (Figura 3.19). Conforme la viscosidad del líquido aumenta, las velocidades disminuyen (Figura 3.21c), lo cual conduciría a una reducción de la dispersión en fase líquida para la mezcla al 90% p/p en una región que está justo por encima del frente de líquido en los distintos experimentos numéricos (por ejemplo, $z = 0.4 \text{ m}$, $r = 0$). Sin embargo, cuanto mayor es la concentración en la mezcla inicial, menor es el contenido

volumétrico de líquido y mayores son los gradientes de concentración en dicha región. Esto hace que, en el caso de la mezcla de infiltración más concentrada, el flujo dispersivo sea mayor alrededor de esta zona ($z \sim 0.4$ m). Un análisis similar daría cuenta de la interacción entre la velocidad de la fase líquida, los diferentes mecanismos de transporte y los perfiles de contenido de líquido y concentración en la parte superior del suelo ($z \leq 0.15$ m).

Volatilización de metanol. Como se ha discutido anteriormente, la no-pasividad del transporte de mezclas acuosas de metanol afectó al volumen de líquido volatilizado a la atmósfera. Esto se debe a que la no-pasividad tiene una influencia directa sobre las tasas de volatilización y evaporación (ecuación 2.24), a través de la dependencia de los coeficientes de partición gas-líquido con la concentración (ecuaciones 2.8 y 2.9). El flujo medio de volatilización para el componente k (agua o metanol), \bar{N}_0^k ($\text{kg/m}^2 \text{ s}$), puede calcularse como

$$\bar{N}_0^k = \frac{1}{S} \int_S N_0^k ds \quad (3.7)$$

donde S es el área del suelo sujeta a la condición de contorno de volatilización. Esta área es igual a $\pi(R_0^2 - r_c^2)$ (zona B) durante el período de infiltración (primeras 72 h), e igual a πR_0^2 (zonas A y B) después de la infiltración (siguientes 96 h). La masa de componente k que se volatiliza a la atmósfera, acumulada desde el comienzo del experimento hasta el instante t , puede calcularse como

$$M^k(t) = S \int_0^t \bar{N}_0^k dt \quad (3.8)$$

Por otro lado, la masa infiltrada de componente k es igual a $M_{\text{inf}}^k = \pi r_c^2 q_{l0} C_{l,\text{in}}^k t_c$, donde $t_c = 72$ h es el tiempo de infiltración. En la Figura 3.22 se muestra la masa acumulada de metanol que se libera a la atmósfera $M^m(t)$ (kg), normalizada por la respectiva masa infiltrada M_{inf}^m (kg), para los tres experimentos numéricos ($C_{l,\text{in}}^m = 5\%$, 50% y 90% p/p). Esta figura sugiere que el porcentaje de masa volatilizada no sigue una tendencia definida en función de la composición de la mezcla infiltrada. De hecho, la curva correspondiente a la mezcla más diluida discurre entre las otras dos curvas. Más aún, el porcentaje de metanol

CAPÍTULO 3

volatilizado a la atmósfera que se obtiene de la infiltración de la mezcla al 90% p/p es inferior que en los otros dos casos, prácticamente durante todo el período de volatilización pura (después de las 72 h). Este resultado aparentemente contradictorio se explica por la influencia del efecto Kelvin (ecuación 2.8) sobre los flujos locales de volatilización de metanol y, consecuentemente, sobre el flujo medio de volatilización (ecuación 3.7). En el *Caso de estudio II*, se demostró que la ecuación de Kelvin (2.8) juega un papel importante en el transporte de soluto cerca de la superficie, especialmente bajo condiciones de contenido de líquido muy bajo [Silva y Grifoll, 2007]. Cabe recordar que el flujo local de volatilización, N_0^m , decrece a medida que la concentración de metanol y el contenido de líquido en superficie disminuyen. Las simulaciones 1D efectuadas en el *Caso de estudio II*, mostraron que el flujo local de volatilización experimenta una disminución repentina en respuesta a las presiones capilares elevadas que se desarrollan cerca de la superficie, que hacen que el coeficiente de partición gas-líquido disminuya de acuerdo al término exponencial que aparece en la ecuación (2.8) (efecto Kelvin). Un comportamiento similar se observa en la presente situación 2D. Primero, para $t < t_c$, el metanol se volatiliza en la zona B cerca de $r = r_c$. Durante este período, en el cual la zona A se encuentra bajo infiltración, el líquido infiltrado se mueve fácilmente en dirección radial hacia la zona B, cerca de la superficie, donde los contenidos de líquido elevados (ausencia del efecto Kelvin) y las altas concentraciones de metanol originan tasas de volatilización elevadas, como se aprecia en la Figura 3.22 para $t < t_c$. Podría esperarse que la tasa de volatilización relativa de metanol aumentase conforme aumenta la concentración de metanol en la mezcla de infiltración, tal como se ilustra en la Figura 3.22 para $C_{l,in}^m = 5$ y 50% p/p. Sin embargo, esta tendencia se rompe para $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p, en donde se observan tasas de volatilización relativas cercanas a las que se obtienen con $C_{l,in}^m = 5\%$ p/p cuando $t < t_c$. Esta reducción en la tasa de volatilización es debida al efecto viscoso asociado con la mezcla más concentrada, que reduce la capacidad del líquido de propagarse radialmente y alcanzar la superficie en la zona B donde se volatiliza. Una vez terminado el período de infiltración ($t > t_c$), hay un período de tiempo corto (aproximadamente de $t = 72$ a $t = 76$ h) durante el cual las tasas de volatilización aumentan en todos los experimentos debido a la disponibilidad de la zona A para volatilización/evaporación, la cual estuvo previamente bajo infiltración. Luego de este corto período, la tasa de volatilización decrece gradualmente, dado que el metanol debe alcanzar la superficie del suelo desde una profundidad progresivamente mayor. La tasa de volatilización relativa más baja corresponde nuevamente al experimento con $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p,

ya que la viscosidad elevada de esta mezcla reduce la movilidad del líquido. Al final de la simulación, los porcentajes de masa de metanol infiltrado que se liberan a la atmósfera son aproximadamente 56%, 60% y 51% para $C_{l,in}^m = 5\%$ p/p, 50% p/p y 90% p/p, respectivamente.

Caso de estudio IV: suelo heterogéneo

Se ejecutaron también tres simulaciones adicionales con el objeto de investigar el comportamiento del transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en un suelo heterogéneo. En este caso de estudio, se consideraron las mismas mezclas acuosas de metanol (5%, 50% y 90% p/p), y las simulaciones se repitieron considerando el mismo evento de infiltración/volatilización que se describe en el *Caso de estudio III* para un suelo homogéneo. En el presente caso, se asumió que el suelo se compone de una matriz principal de textura franco arcillo arenosa con un bloque arcilloso incrustado dentro. Esta estructura es similar a otras configuraciones estudiadas experimental y teóricamente por otros autores [Walker et al., 1998; Hofstee et al., 1998; Taylor et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Oostrom et al., 2003; Taylor et al., 2004; Braun et al., 2005]. El bloque arcilloso es un cilindro de 0.25 m de radio y 0.1 m de espesor. Este bloque se ubicó en el centro del dominio, 0.1 m por debajo de la superficie del suelo, tal como se muestra en la Figura 3.16b. Con el objeto de describir apropiadamente el movimiento del líquido dentro de esta configuración heterogénea particular, las funciones de retención de agua y conductividad hidráulica (ecuaciones 2.16, 2.18a y 2.19) se aplicaron con los parámetros en función del tipo de suelo, de acuerdo con la Tabla 3.4.

Con el objeto de hacer comparaciones sobre la misma base, se ha impuesto que la masa inicial de agua en el suelo es igual a la del caso de suelo homogéneo. De este modo, en el presente caso de estudio para suelo heterogéneo, en lugar de una distribución inicial de presión matricial, como condición inicial se asumió que el contenido volumétrico de líquido es uniforme en todo el suelo. Esto se obtiene imponiendo diferentes presiones matriciales en la matriz principal franco arcillo arenosa (-100 m) y en el bloque arcilloso (-1490 m). Por otra parte, en las simulaciones con suelo heterogéneo, se ha especificado la continuidad de la presión matricial en las caras de celdas adyacentes de distinta textura. Esta condición permite asegurar además, la continuidad del flujo de la fase líquida en estas interfaces.

En la Figura 3.23 se muestran los perfiles contenido volumétrico de líquido (Figura 3.23a-c) y concentración normalizada (Figura 3.23d-f) obtenidos al final del experimento

CAPÍTULO 3

($t = 168$ h) para las tres mezclas de infiltración estudiadas. Al igual que en el *Caso de estudio III*, la concentración de metanol se normalizó con respecto a $C_{l,in}^m$, para realzar las situaciones de transporte no pasivo [Silva y Grifoll, 2007]. En primer lugar, esta figura muestra que el transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en un suelo heterogéneo, conduce a diferencias notablemente mayores en los perfiles de contenido de líquido y de concentración normalizada, comparado a los resultados que se obtuvieron para el caso de suelo homogéneo. A priori esto es un resultado esperable, ya que la geometría considerada en el caso de suelo heterogéneo permite una variabilidad mayor de velocidad de la fase líquida, la cual, a un mismo tiempo, está influenciada por la no-pasividad y es responsable de ella.

Es bien sabido que las estructuras de pequeña escala, tales como bloques pequeños de arena, pueden afectar de manera significativa al flujo y transporte multifásico [Walker et al., 1998; Hofstee et al., 1998; Taylor et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Oostrom et al., 2003; Taylor et al., 2004; Braun et al., 2005]. Varios experimentos de laboratorio sugieren que las fuerzas capilares tienen un impacto considerable sobre el comportamiento del transporte bifásico, en prácticamente todas las escalas del medio poroso [Illangasekare et al., 1995; Eichel et al., 2005]. Estos estudios han mostrado que los NAPL no pueden penetrar dentro de una región de material fino, siempre y cuando la presión capilar no exceda el valor correspondiente a la presión de entrada [Braun et al., 2005; Eichel et al., 2005]. Por el contrario, las simulaciones del presente trabajo muestran que un soluto miscible como el metanol penetra el bloque arcilloso, tal como se aprecia en la Figura 3.23d-f. Sin embargo, hasta cierto punto, las distribuciones de contenido de líquido y concentración de la Figura 3.23 representan “saturaciones residuales” de líquido y metanol que resultan al final de la simulación, como consecuencia de los procesos de infiltración, redistribución y volatilización. Durante la infiltración, la mezcla líquida se encharca en la parte superior del bloque arcilloso y fluye por arriba de éste. Esto se debe a que, durante la infiltración, la baja permeabilidad intrínseca del bloque arcilloso origina unas velocidades de flujo menores que las velocidades dentro del material franco arcillo arenoso. De esta manera, la dirección principal de flujo cambia de vertical a horizontal, si se compara esta situación con el transporte en suelo homogéneo que se analiza en el *Caso de estudio III*. Por lo tanto, en muchos aspectos, durante la infiltración el comportamiento de transporte no pasivo de las mezclas metanol-agua causado por la presencia de una estructura arcillosa de baja permeabilidad, es similar a las características que se han observado en el transporte de NAPL en suelos heterogéneos [Braun et al., 2005].

Movimiento y redistribución de la mezcla líquida. El mismo análisis efectuado en el *Caso de estudio III* puede usarse para describir el comportamiento de transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en el caso de suelo heterogéneo. A conclusiones similares se llega sobre los efectos de la no-pasividad provocados sobre cada una de las escalas del suelo, esto es, las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada que se desarrollan por separado dentro del bloque arcilloso y en la matriz principal franco arcillo arenosa.

Las simulaciones efectuadas en este caso de estudio, muestran que la volatilización de metanol fue superior en el transporte no pasivo a través de un suelo no saturado heterogéneo. Al igual que en el caso de suelo homogéneo, la infiltración de la mezcla al 90% p/p resultó en concentraciones mayores de metanol dentro del suelo, produciendo una mezcla líquida más viscosa. Esta mezcla inicial más concentrada se movió más lento y, consecuentemente, al permanecer cerca de la superficie un período más prolongado de tiempo durante la infiltración ($t < 72$ h), experimentó una volatilización mayor. En los tres experimentos la volatilización fue mayor que en el caso de suelo homogéneo, puesto que durante la infiltración el bloque arcilloso actuó como una barrera capilar que mantuvo al metanol más cerca de la superficie. Al mismo tiempo, el bloque arcilloso promovió un aumento del flujo lateral, causando un aumento de la evaporación y la volatilización en la zona B durante el período de infiltración. La Figura 3.23a-c muestra que el proceso de secado de la parte superior del suelo fue más severo en la infiltración de la mezcla al 90% p/p. Aunque el volumen de líquido que se libera a la atmósfera fue mayor para esta configuración de suelo heterogéneo que el volumen respectivo obtenido en el caso homogéneo, comparando las Figuras 3.18a-c y 3.23a-c se observa también, que el volumen de líquido dentro del bloque arcilloso al final de la simulación fue mayor. Esto obviamente se debió a que, acabado el período de infiltración, el bloque arcilloso actúa como una barrera capilar que retiene líquido dentro.

Para el sistema de suelo heterogéneo, la influencia de la viscosidad sobre el movimiento de líquido a través de su dependencia con la concentración (ecuación 3.3, Tabla 3.2), tuvo similares consecuencias que las de la simulación con suelo homogéneo. La Figura 3.23a-c muestra claramente que la mezcla más diluida (5% p/p) se movió más rápido dentro del bloque arcilloso y a través de la matriz principal. Gracias a la viscosidad menor de esta mezcla, el flujo lateral fue mayor. Como se muestra en la Figura 3.23a, esto permitió además, que, para esta mezcla diluida, el frente de líquido (definido por un contorno de contenido de humedad correspondiente a la humedad inicial) avanzara verticalmente alrededor del bloque

CAPÍTULO 3

arcilloso, sobrepasando incluso la profundidad de su cara inferior ($z = 0.2$ m), dentro de la matriz de textura franco arcillo arenosa. Del mismo modo, dentro del bloque arcilloso el líquido se extendió vertical y lateralmente mucho más que las mezclas de infiltración al 50 y 90% p/p. A causa de unas velocidades mayores, a $t = 168$ h la mezcla al 5% p/p alcanzó la frontera lateral del bloque. Además, la acumulación total de líquido dentro del bloque arcilloso fue mayor que en los otros dos experimentos. Por el contrario, para la mezcla al 90% p/p y a $t = 168$ h, aún hubieron zonas secas (contenido de líquido igual al inicial) dentro del bloque arcilloso (Figura 3.23c).

En los diferentes experimentos, las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido son, principalmente, resultado del flujo gobernado por las variaciones de viscosidad debidas a cambios en la concentración. Estas diferencias se ven acrecentadas por la presencia del bloque arcilloso. Cabe resaltar que las diferencias en el avance del frente de líquido a la escala del bloque arcilloso son mucho mayores que las diferencias que se obtuvieron en el sistema de suelo homogéneo. Suponiendo que el frente de líquido dentro del bloque arcilloso está definido por un contenido volumétrico de líquido $\theta_l = 0.17$ m³/m³, la diferencia en la posición del frente dentro del bloque, entre las mezclas de infiltración menos y más concentrada, es alrededor de 43%. La máxima diferencia relativa en contenido volumétrico de líquido entre los perfiles de las mezclas al 5% y 90% p/p, para esta configuración heterogénea, fue aproximadamente 142% y se localizó en $z = 1.25$ cm, $r = 25.7$ cm.

Distribución de concentraciones y mecanismos de transporte. Como se observa en la Figura 3.23d-f, las diferencias en los perfiles de concentración normalizada fueron mucho mayores que en el caso de suelo homogéneo. La máxima diferencia relativa de concentración normalizada de metanol, entre los perfiles correspondientes a las mezclas al 5 y 90% p/p, fue aproximadamente igual a 275% y se localizó en $z = 19.25$ cm, $r = 29.8$ cm. Al final de la simulación, las limitaciones a la transferencia de metanol desde el interior del suelo a la superficie, fueron aún mayores que en el caso de suelo homogéneo para las mezclas más diluidas. Esto se debió a que la concentración de metanol se redujo sustancialmente por encima del bloque arcilloso (primeros 10 cm adyacentes a la superficie), causando una reducción leve en los gradientes de concentración, en comparación con la situación transporte en suelo homogéneo. Puesto que además, en comparación al caso de suelo homogéneo la parte superior del suelo experimenta un secado más severo, la permeabilidad relativa disminuye aún más en esta zona, disminuyendo así la velocidad de la fase líquida. Por lo

tanto, los principales mecanismos de transporte de metanol –globalmente, la dispersión en la fase líquida y localmente, la difusión en fase gaseosa cerca de la superficie del suelo- son menos activos en comparación con el caso de suelo homogéneo. La Figura 3.23d-f sugiere además, que hay diferencias notables en la forma en que el metanol se distribuye a lo largo de la matriz principal y dentro del bloque arcilloso. Las diferencias de concentración normalizada de metanol desarrolladas por encima del bloque arcilloso fueron causadas por un mayor flujo lateral en esta zona, que potencia los procesos de evaporación y volatilización, en el caso de la mezcla de infiltración más concentrada. Las diferencias de concentración normalizada dentro del bloque arcilloso se debieron por una parte, a diferencias en la composición de la mezcla de infiltración (la infiltración de mezclas más concentradas resulta en concentraciones más elevadas, tanto dentro del bloque arcilloso como en la matriz principal) y por otra, a diferencias en la velocidad de la fase líquida causadas por el efecto de la viscosidad sobre la conductividad hidráulica no saturada (la infiltración de soluciones más concentradas produjo una mezcla más viscosa dentro del bloque arcilloso, resultando en un flujo radial y vertical menor en esta zona). De esta manera, la acumulación de metanol en el fondo del bloque arcilloso que se observa en la Figura 3.23d, fue provocada por las velocidades elevadas que se obtienen en el caso de la mezcla más diluida, mientras que la distribución de metanol dentro del bloque arcilloso en el caso de la mezcla más concentrada (Figura 3.23f) fue consecuencia de la infiltración de una mayor cantidad de metanol, que origina un flujo viscoso mayor. Análogamente al caso de suelo homogéneo, la infiltración de la mezcla al 90% p/p en el suelo heterogéneo llevó a la formación de una protuberancia en la distribución de la concentración de metanol (Figura 3.23f) y de una irregularidad en el contenido volumétrico de líquido (Figura 3.23c). Estas anomalías se desarrollaron alrededor de la esquina superior derecha del bloque arcilloso. Una observación conjunta de las Figuras 3.23c y 3.23f muestra que el avance del frente de soluto causó una irregularidad más acentuada que la que se obtuvo en el caso de suelo homogéneo. En gran parte, esto se debe al impacto de la composición sobre la tensión interfacial (ecuación 2.17), lo que produce gradientes de presión capilar elevados en torno a una región de alta variabilidad de las propiedades hidráulicas, causando así un aumento local en el flujo de líquido. Por lo tanto, los efectos de la tensión interfacial debidos a cambios de concentración sobre la curva de retención de líquido, en las zonas de transición entre altas y bajas concentraciones, son magnificados por la heterogeneidad del suelo.

CAPÍTULO 3

Campo de velocidad de la fase líquida. En la Figura 3.24 se muestran el campo de velocidad de la fase líquida obtenido al final de la simulación para suelo heterogéneo, en cada una de los tres experimentos considerados en el presente trabajo. Se observa que por encima del bloque arcilloso el campo es similar al campo de velocidad en la zona de flujo ascendente que se obtuvo en el caso de suelo homogéneo (Figura 3.21). Al igual que en este último, el flujo de líquido fue globalmente mayor para la mezcla más diluida (5% p/p). Esto es, el efecto de la viscosidad sobre el movimiento del líquido, a través de su influencia sobre la conductividad hidráulica relativa, fue globalmente mayor (ecuación 2.5). Al mismo tiempo, cerca de la superficie la velocidad de la fase líquida se reduce en comparación al caso homogéneo, para la mezcla más concentrada. Esto se debe a que, para la configuración heterogénea el secado del suelo es aún más severo en esta zona cuanto más concentrada en metanol es la mezcla de infiltración, lo cual reduce la conductividad hidráulica relativa y, consecuentemente, el flujo de la fase líquida.

Por otro lado, en la Figura 3.24 se observa que dentro del bloque arcilloso la mezcla más diluida se mueve más rápido que las otras dos mezclas. Dentro de esta estructura, la mezcla líquida al 50% p/p se mueve principalmente en las direcciones lateral y descendente. Cabe mencionar que para la mezcla más diluida, dentro del bloque arcilloso la dirección del gradiente de concentración descendente es precisamente hacia arriba, mientras que el gradiente de contenido de líquido (y el gradiente de presión matricial) decrece hacia abajo. Debido a las velocidades del líquido más elevadas, a $t = 168$ h la mezcla al 5% p/p alcanzó la cara lateral del bloque. Al llegar a esta frontera el líquido se movió principalmente hacia abajo, ya que aquí el gradiente capilar en dirección radial fue pequeño. Estas velocidades elevadas resultaron en una mayor acumulación de líquido dentro del bloque arcilloso, superior a los otros dos experimentos (ver Figura 3.23a-c). Cerca de la cara superior del bloque arcilloso, el gradiente de presión matricial en dirección vertical fue menor para la mezcla intermedia (50% p/p). De este modo, el flujo axial disminuyó en esta zona del bloque, lo que hizo que el líquido se moviera principalmente en dirección lateral. En el caso de la mezcla de infiltración al 90% p/p (Figura 3.24c), cerca de la cara superior del bloque y dentro de éste, los gradientes de concentración y contenido de líquido descienden hacia arriba, provocando un movimiento del líquido en dirección ascendente en esta zona. Por otra parte, alrededor de la esquina superior derecha del bloque se produjo un aumento local del flujo en dirección vertical descendente, en el caso de la mezcla más concentrada (Figura 3.24c). Como se aprecia en las Figuras 3.23c y 3.23f, por encima del bloque la concentración de metanol es

muy alta, mientras que el contenido volumétrico de líquido dentro del bloque es bajo ($0.15 \leq z \leq 0.125$, $0.15 \leq r \leq 0.25$). Las direcciones descendentes de los gradientes de concentración y contenido de líquido coinciden en esta zona, lo que origina un aumento local de la velocidad de la fase líquida alrededor de $0.075 \leq z \leq 0.1$, $0.15 \leq r \leq 0.25$. Este resultado es consistente con el efecto de la composición sobre la curva de retención de líquido (ecuaciones 2.16 y 2.17), lo cual sugiere que el líquido tiende a moverse desde regiones concentradas hacia regiones libres de soluto [Smith y Gillham, 1994, 1999; Henry y Smith, 2002]. Adicionalmente, la Figura 3.24c muestra que, para la mezcla más concentrada, al final de la simulación se establece un flujo de líquido descendente por debajo de la parte central de la cara inferior del bloque arcilloso ($z = 0.2$ m, $r \leq 0.1$ m). Este flujo es menos evidente para $C_{l,in}^m = 50\%$ p/p (Fig. 3.24b) y prácticamente inexistente para $C_{l,in}^m = 5\%$ p/p (Fig. 3.24a). Este aumento local del flujo coincide con un aumento en el contenido de líquido que se desarrolla en esta zona en el caso de las mezclas intermedia y más concentrada (Figuras 3.23b-c), siendo proporcional a la concentración de metanol que hay justo por encima de la cara inferior del bloque arcilloso (Figura 3.23e-f). Hasta cierto punto, estos resultados son similares al comportamiento observado por Henry y Smith [2002], quienes encontraron que, en ciertas circunstancias, la presión aumenta al disminuir el contenido de líquido, contrariamente al comportamiento normal observado en los sistemas con tensión interfacial constante para los cuales un aumento de la presión está asociado a eventos de humectación. Por lo tanto, el transporte de mezclas acuosas de metanol concentradas en un suelo heterogéneo puede resultar en flujos importantes inducidos por las variaciones de la tensión interfacial con la composición.

Volatilización de metanol. Aparte de un aumento en la volatilización de la mezcla promovido por la presencia del bloque arcilloso, el comportamiento con la concentración inicial de la fracción de masa de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera no varió significativamente respecto de la situación observada en el caso de suelo homogéneo. En la Figura 3.25 se ilustra la evolución de la volatilización relativa acumulada $M^m(t)/M_{inf}^m$, que se obtiene con el sistema heterogéneo. Los mecanismos responsables del comportamiento observado en las tasas de volatilización relativa de metanol, siguen siendo los mismos que se describen en el *Caso de estudio III* para el transporte no pasivo en suelo homogéneo. Es decir, el efecto Kelvin (ecuación 2.8) sobre los flujos de volatilización local y promedio (ecuaciones 2.24 y 3.7) promovido por el secado de la superficie del suelo, y el efecto viscoso en el caso

CAPÍTULO 3

de la mezcla más concentrada, que reduce la movilidad del líquido para alcanzar la superficie en las zonas donde se volatiliza (zona B durante la infiltración, zonas A y B después de la infiltración). Análogamente al caso homogéneo, para $t > t_c$, hay un período de tiempo corto durante el cual las tasas de volatilización aumentan en todos los experimentos debido a la disponibilidad de la zona A para volatilización/evaporación. A consecuencia del secado más rápido que resulta en el sistema heterogéneo y del efecto de una viscosidad mayor, la volatilización de la mezcla de infiltración más concentrada estuvo más afectada en comparación con el caso de suelo homogéneo. Como se observa en la Figura 3.25, la fracción de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera en el caso de la mezcla al 90% p/p, fue menor que en los otros dos experimentos durante casi toda la simulación. Al final de la simulación, el porcentaje de masa de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera fue aproximadamente de 65, 71 y 59% para $C_{l,in}^m = 5, 50$ y 90% p/p, respectivamente. Esto es, en todos los casos, la heterogeneidad del suelo causó un aumento aproximado de 9% en la masa de metanol infiltrado, en comparación con la masa de metanol que se libera en el caso de suelo homogéneo.

Puede concluirse que, tanto en el sistema de suelo homogéneo como en el heterogéneo, la extensión e intensidad del campo de velocidades responde claramente a las distribuciones de líquido y metanol dentro del suelo. Del mismo modo, los perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol reflejan la dinámica del movimiento de líquido. Las simulaciones 2D presentadas en los *Casos de estudio II y IV* confirman los resultados obtenidos en una dimensión, en el sentido de que el transporte no pasivo acoplado de líquido y metanol en la zona no saturada es un fenómeno altamente interactivo, en el cual los gradientes de presión matricial pueden inducir transporte de soluto y, recíprocamente, la composición de la mezcla puede afectar las propiedades de transporte e inducir un patrón de flujo determinado.

3.3.3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD A LA DISPERSIÓN

Puesto que el transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en la zona no saturada implica que las propiedades dependen de la concentración, la dispersividad juega un papel importante en las simulaciones [Smith y Gillham, 1994, 1999; Henry et al., 2001, 2002; Silva y Grifoll, 2007]. Los resultados de los *Casos de estudio III y IV*, especialmente aquellos que se obtuvieron con la mezcla más diluida y un suelo homogéneo, parecen ser

inconsistentes con las observaciones experimentales y las simulaciones de *Smith y Gillham* [1999], *Henry y Smith* [2002] y *Henry et al.* [2002]. A diferencia de los resultados presentados en la sección 3.3.2 que predicen que el principal mecanismo de flujo es debido al gradiente capilar gobernado por variaciones en el contenido de líquido, y al efecto de la composición sobre la viscosidad de la mezcla líquida, estos autores observaron que la tensión interfacial tiene un impacto significativo sobre el flujo no saturado mediante su dependencia con la concentración de soluto. Al igual que en 1D, estas discrepancias pueden tener su origen en el uso de un valor de dispersividad a saturación relativamente grande ($\alpha_{Li}^0 = 7.8$ cm), causando un aumento sustancial de la dispersión del soluto y, por ende, una reducción notable del impacto de la concentración sobre el flujo no saturado, particularmente en el caso de las mezclas de infiltración diluidas para las cuales la reducción de la tensión interfacial es menor. Cabe mencionar aquí que los experimentos y simulaciones efectuadas por *Smith y Gillham* [1994, 1999], *Henry et al.* [2002] y *Henry y Smith* [2002, 2006] involucran sólo escenarios de infiltración pura en suelos homogeneizados previamente, mientras que las simulaciones del presente trabajo intentan reflejar el comportamiento en suelos naturales con apariencia homogénea. Como se ha señalado en el *Caso de estudio I* de la sección 3.2.3, la reducción en la tensión interfacial de mezclas acuosas de metanol es de 70% en todo el rango de solubilidad. Sin embargo, para $C_{i,in}^m = 90\%$ p/p, al final de las simulaciones que se presentan en la sección anterior, la concentración de metanol dentro del suelo disminuyó hasta menos del 50% de la concentración de entrada, lo cual implica una reducción de 52% en la tensión interfacial. De esta manera, con el objeto de estudiar la sensibilidad de los resultados a la dispersión, se repitieron las simulaciones con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm, tanto en suelo homogéneo como heterogéneo y la mezcla de infiltración al 90% p/p, para la cual se espera que los efectos no pasivos sean más notorios.

Henry et al. [2002] observaron una dependencia importante de sus resultados sobre la dispersividad longitudinal empleada en las simulaciones. Aunque en su trabajo sólo se describen los resultados obtenidos con una dispersividad longitudinal de 1.0 cm, estos autores sugieren claramente que a dispersividades mayores los gradientes de concentración dentro del frente de soluto fueron menos agudos, produciendo gradientes de presión capilar menores cerca del frente líquido. Por el contrario, dispersividades longitudinales menores que 1.0 cm causaron gradientes de presión capilar inducidos por surfactante más agudos. En las simulaciones de esta tesis, el efecto de un aumento en los gradientes de presión capilar debido a una disminución de la dispersividad longitudinal es mayor que en los resultados de *Henry et*

al. [2002], producto del secado de la superficie del suelo en la zona B durante la infiltración, y de la presencia del bloque arcilloso en el caso de suelo heterogéneo. A diferencia de *Henry et al.* [2002] y de *Henry y Smith* [2006], quienes supusieron condiciones de contorno de no-flujo en la superficie, excepto en la zona definida por la fuente de inyección, en las simulaciones del presente trabajo se consideran diferentes regiones de la superficie simultáneamente en infiltración (zona A, para $t \leq t_c$) o volatilización (zona B). Puesto que al inicio del período de infiltración, celdas muy húmedas están directamente en contacto con celdas muy secas en $r = r_c$ cerca de la superficie, el gradiente de presión matricial en dirección radial es muy agudo en esta zona. Durante la infiltración, el gradiente de presión matricial en dirección vertical y cerca de la superficie también es muy agudo en la zona B, sobretodo en las celdas más cercanas a la frontera lateral ($r = R_0$). Esto también se cumple en toda la superficie del suelo (zonas A y B), después de finalizar la infiltración ($t \geq t_c$). A consecuencia de estos gradientes de presión matricial más agudos que se obtienen con una dispersividad de 1.0 cm, durante algunas etapas de la simulación con suelo heterogéneo los pasos de tiempo necesarios para alcanzar la tolerancia fueron sustancialmente menores que en la simulación con una dispersividad saturada de 7.8 cm.

Suelo homogéneo

En la Figura 3.26 se muestran los perfiles de contenido volumétrico de líquido, de la concentración normalizada de metanol, y el campo de velocidades de la fase líquida, obtenidos al final de la simulación con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm y $C_{Li,in}^m = 90\%$ p/p en el experimento con suelo homogéneo. Ambas componentes del vector de velocidad (Figura 3.26c) en la zona de flujo descendente ($z \geq 0.15$ m) obtenida con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm fueron mayores que las respectivas componentes simuladas con una dispersividad longitudinal a saturación igual a 7.8 cm (ver Figura 3.21c). Este aumento en el flujo de líquido se debió a un incremento del gradiente de presión capilar, causado por la dependencia de la tensión interfacial con la concentración [*Smith y Gillham*, 1994, 1999; *Henry et al.*, 2002]. Como se aprecia en la Figura 3.26b, para una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm, el frente de soluto está más retardado que el frente de líquido (Figura 3.26a), comparado a la situación con $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm. La zona que delimita el frente de líquido abarca una región muy concentrada encima de otra muy diluida. Puesto que para una menor dispersividad las variaciones de concentración son menores, el gradiente de concentración en el frente de soluto fue mayor, provocando un aumento en los

flujos de líquido de acuerdo a las ecuaciones (2.5) y (2.17). Debido a que la viscosidad de la mezcla líquida es una función cóncava de la concentración, que alcanza un máximo en $C_l^m = 392 \text{ kg/m}^3$ [Silva y Grifoll, 2007], la viscosidad que se obtiene con dispersividades menores (concentración más elevada) es más baja que con la dispersividad de $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$, donde la concentración está cercana al punto de viscosidad máxima ($C_l^m = 392 \text{ kg/m}^3$, ver Figura 3.19c). Por lo tanto, los efectos de un flujo menos viscoso y una reducción mayor de la tensión interfacial se combinan positivamente, dando origen a un desplazamiento mayor de líquido y unos contenidos volumétricos de líquido localmente más bajos que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$ (ver Figuras 3.18c y 3.26a).

El frente de líquido avanzó aproximadamente 4% más que en la simulación efectuada con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm, mientras que el volumen total de líquido dentro del suelo aumentó en un 0.6%. Por otro lado, el gradiente de concentración menos disperso y las concentraciones elevadas que se obtienen con una dispersividad menor, llevaron a la formación de una protuberancia más grande en torno a la parte superior derecha del perfil de contenido de líquido (Figura 3.26a), lo que no fue tan evidente en la simulación con una dispersividad de 7.8 cm para la mezcla al 90% p/p y suelo homogéneo (Figura 3.18c). Al mismo tiempo, en la región de flujo ascendente ($z < 0.15 \text{ m}$) se observa un comportamiento opuesto de la velocidad cerca de la superficie y por debajo de la zona A. Esto es, el flujo de la fase líquida en esta zona simulado con una dispersividad de 1.0 cm fue menor que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$. Esto se debió al efecto combinado de una viscosidad menor y una reducción de la permeabilidad relativa. Debido a que para una dispersividad menor hubo mayores concentraciones de metanol cerca de la superficie del suelo, el flujo de líquido en esta zona fue aún más viscoso, y por lo tanto más lento, que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$. Asimismo, estas concentraciones mayores hacen que la parte superior del suelo se seque más rápido, reduciéndose así la conductividad hidráulica y, consecuentemente, la velocidad de la fase líquida. Cabe notar, sin embargo, que para una dispersividad longitudinal de 1.0 cm el flujo de líquido aumentó en una región que coincide con el frente de soluto cerca de la superficie del suelo, en la zona B. Una vez más, esto se debió a la reducción de la tensión interfacial provocada por concentraciones relativamente elevadas, que indujeron un flujo de líquido ascendente mayor para $\alpha_{Li}^o = 1.0 \text{ cm}$. Este flujo localmente elevado causó un ascenso mayor del líquido alrededor de $r = 0.25 \text{ m}$ (Figura 3.26a).

CAPÍTULO 3

Por otra parte, para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm la volatilización de metanol fue mayor, ya que a lo largo de la simulación hubo mayores concentraciones de metanol cerca de la superficie. El secado más severo promovido por concentraciones elevadas de metanol cerca de la superficie, provocó una reducción mayor de los flujos locales de volatilización, de acuerdo con la ecuación de Kelvin (2.8). Así, la tasa de volatilización relativa acumulada experimentó una disminución significativa. A pesar de esta reducción, el porcentaje de metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera, al final de la simulación, aumentó de 51% para $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, a 54%, para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

Merece la pena mencionar además, que con una dispersividad menor el mecanismo que globalmente predomina en el transporte de metanol fue la convección en fase líquida. Debido al secado más severo de la superficie, la difusión en fase gaseosa en esta parte del suelo fue aún más activa que con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm. Estos resultados son similares a los que se obtuvieron en 1D (*Caso de estudio I*), con un suelo de textura franco arcillo arenosa y una dispersividad a saturación de 0.2 cm.

Suelo heterogéneo

Los efectos de una dispersividad menor sobre el transporte no pasivo de una mezcla acuosa concentrada de metanol ($C_{i,in}^m = 90\%$ p/p) en suelo heterogéneo se ilustran en la Figura 3.27. Comparando los perfiles de contenido de líquido de las Figuras 3.23c y 3.27a, se observa que para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm el líquido avanzó más a través de la matriz principal y dentro bloque arcilloso, que con una dispersividad longitudinal a saturación de 7.8 cm. Por un lado, la Figura 3.27a muestra primero que, el frente de líquido llegó hasta la cara derecha del bloque arcilloso moviéndose por la matriz principal. En segundo lugar, al igual que en la simulación con una dispersividad menor y suelo homogéneo, cerca de la superficie hubo un ascenso mayor del frente de líquido alrededor de $r = 0.25$ m (zona B). Por otra parte, dentro del bloque arcilloso el frente de líquido avanzó más, de modo que la zona “seca” ubicada cerca de la esquina superior derecha del bloque y que se obtuvo con una dispersividad mayor, desapareció en la simulación con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

La simulación con una dispersividad menor resultó, además, en un contenido volumétrico de líquido localmente menor, tanto por arriba como por debajo de la frontera superior del bloque, aunque el volumen total de líquido dentro del suelo aumentó en un 0.8%. Al igual que en el caso de suelo homogéneo, estos resultados se deben al efecto combinado de

la viscosidad y la tensión interfacial sobre el movimiento, que afectan a los flujos de la fase líquida en respuesta a la distribución de metanol dentro del suelo (Figura 3.27b). La zona altamente concentrada que hay por encima del bloque arcilloso crea un movimiento menos viscoso que contribuye a aumentar aún más el flujo ascendente inducido por los cambios de tensión interfacial, causados por los gradientes de concentración elevados que hay en esta zona. Por el contrario, las concentraciones dentro del bloque arcilloso fueron mayores que con $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, e incluso, estuvieron dentro del rango de viscosidad creciente. Sin embargo, el flujo viscoso consiguientemente mayor fue insuficiente para contrarrestar el flujo inducido por las variaciones de la tensión interfacial, provocadas por los gradientes de concentración elevados que se obtienen con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. Comparando los campos de velocidad de las Figuras 3.24c y 3.27c, este aumento en el flujo de líquido se traduce, principalmente, en una zona más extensa de flujo dentro del bloque arcilloso y un aumento en el flujo ascendente de líquido cerca de la superficie en torno a $r = 0.25$ m (zona B), cuando $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. De manera análoga al caso de suelo homogéneo, para esta dispersividad menor el porcentaje de metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera aumentó a 64%, mientras que en el caso $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm fue del 54%.

A diferencia de lo que ocurrió en el experimento con suelo homogéneo y una dispersividad baja, al final de la simulación con suelo heterogéneo y $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, la dispersión en fase líquida fue nuevamente el mecanismo que gobierna globalmente el transporte de metanol. Esto se debe a que el bloque arcilloso y el secado más severo de la parte superior del suelo obtenido con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, provocaron un aumento de los gradientes de concentración por arriba del bloque. Debido a lo anterior y a las concentraciones más elevadas, la difusión de metanol en fase gaseosa fue nuevamente más activa cerca de la superficie del suelo, que con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, F., J. Simunek, J. Feyen, M. Th. van Genuchten y P. J. Shouse (2003), Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: homogeneous soil, *T. ASAE* 46(4), 1085-1095.
- Allred, B. y G. O. Brown (1996a), Anionic surfactant transport characteristics in unsaturated soil, *Soil Science* 161(7), 415-425.
- Allred, B. y G. O. Brown (1996b), Boundary condition and soil attribute impacts on anionic surfactant mobility in unsaturated soil, *Ground Water* 34(6), 964-971.
- Benson, G. C. y O. Kiyohara (1980), Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-n-alcohol mixtures at several temperatures, *J. Solution Chem.* 9(10), 791-804.
- Bes, E. (1997), *Caracterització del transport i de les fraccions residuals de contaminants en la zona no saturada del sòl*, memòria presentada per optar al grau de doctor en enginyeria química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Biggar, J. W. y D. R. Nielsen (1976), Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, 78-84.
- Braun, Ch., R. Helmig y S. Manthey (2005), Macro-scale effective constitutive relationships for two-phase flow processes in heterogeneous porous media with emphasis on the relative permeability-saturation relationship, *J. Contam. Hydrol.* 76, 47-85.
- Brutsaert, W. (1975), A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.* 11(4), 543-550.
- Chen, D., D. E. Rolston y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen, D., D. E. Rolston y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen, D. y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Choy, B., D. D. Reible y K. T. Valsaraj (2001), Volatile emissions from variable moisture content sediments, *Environ. Eng. Sci.* 18(5):279-289.
- Derlacki, Z. J, A. J. Easteal, A. V. J. Edge, L. A. Woolf y Z. Roksandic (1985), Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K, *J. Phys. Chem.* 89(24), 5318-5322.
- Eichel, H., R. Helmig, I. Neuweiler y O. A. Cirpka (2005), Upscaling of two-phase flow processes in porous media, in *Upscaling multiphase flow in porous media. From pore to core and beyond*, 237-257, Eds. D. B. Das y S. M. Hassanizadeh, Springer, Dordrecht.

- Gammon, B. E., K. N. Marsh y A. K. R. Dewan (1993), *Transport properties and related thermodynamics data of binary mixtures. Part 1*, American Institute of Chemical Engineers, New York.
- Gmehling, J., U. Onken y J. R. Rarey-Nies (1988), *Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous systems. Vol. I, part 1b (Supplement 2)*, DECHEMA, Frankfurt.
- Grifoll, J. y Y. Cohen (1996), Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *J. Contam. Hydrol.* 23, 185-211.
- Henry, E. J. y J. E. Smith (2002), The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects, *J. Contam. Hydrol.* 56, 247-270.
- Henry, E. J., J. E. Smith y A. W. Warrick (2002), Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow, *Water Resour. Res.* 38(11), 33-1 – 33-16.
- Henry, E. J., y J. E. Smith (2006), Numerical demonstration of surfactant-concentration dependent capillarity and viscosity effects on infiltration from a constant flux line source, *J. Hydrol.* 329, 63-74.
- Hofstee, C., M. Oostrom, J. H. Dane y R. C. Walker (1998), Infiltration and redistribution of perchloroethylene in partially saturated, stratified porous media, *J. Contam. Hydrol.* 34, 293-313.
- Illangasekare, T. H., J. L. Ramsey Jr., K. H. Jensen y M. B. Butts (1995), Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers, *J. Contam. Hydrol.* 20, 1-25.
- Jaynes, D. B. (1991), Field study of bromacil transport under continuous-flood irrigation, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 658-664.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Kikuchi, M. y E. Oikawa (1967), Viscosities of alcohol-water mixtures, *Nippon Kagaku Zasshi* 88, 1259-1267.
- Kircher, K. (1983), *Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung*, Hanser Verlag, Deutschland.
- Konobeev, B. I. y V. V. Lyapin (1970), Density, viscosity and surface tension data on certain binary mixtures, *J. Appl. Chem. USSR.* 43(4), 806-813.
- Kyle, B. G. (1999), *Chemical and process thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey.

CAPÍTULO 3

- Lenhard, R. J., M. Oostrom, C. S. Simmons y M. D. White (1995), Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: experiment and a model validation exercise, *J. Contam. Hydrol.* 19, 47-67.
- Leverett, M. C. (1941), Capillary behavior in porous solids, *Trans AIME* 142, 152-169.
- Lide, D.R. y H. V. Kehiaian (1994), *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*, CRC Press.
- Livingston, J., R. Morgan y M. Neidle (1913), The weight of a falling drop and the laws of Tate, XVIII. The drop weights, surface tensions and capillary constants of aqueous solutions of ethyl, methyl and amyl alcohols, and of acetic and formic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 35(12), 1856-1865.
- Mato, F. y J. L. Hernández (1969), Viscosity of binary liquid mixtures 2, *An. R. Soc. Esp. Fís. Quím. Serv. B* 65, 9-18.
- Morel-Seytoux, H. J., y J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Nielsen, D. R. y J. W. Biggar (1973), Spatial variability of field-measured soil-water properties, *Hilgardia* 42(7), 215-259.
- Oostrom, M., C. Hofstee, R. J. Lenhard, y T. W. Wietsma (2003), Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media, *J. Contam. Hydrol.* 64, 93-112.
- Ouyang, Y. y Ch. Zheng (1999), Density-driven transport of dissolved chemicals through unsaturated soil, *Soil Science* 164(6), 376-390.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.
- Rathfelder, K. M., L. M. Abriola, T. P. Taylor y K. D. Pennell (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 2. Numerical simulation, *J. Contam. Hydrol.* 48, 351-374.
- Ravikrishna, R., K. T. Valsaraj, S. Yost, C. B. Price y J. M. Brannon (1998), Air emissions from exposed, contaminated sediments and dredged materials 2. Diffusion from laboratory-spiked and aged field sediments, *J. Hazard. Mater.* 60, 89-104.
- Rawls, W. J. y D. L. Brakensiek (1989), Estimation of soil water retention and hydraulic properties, en *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*, Kluwer Academic Publishers.
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz y B. E. Poling (1987), *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Inc., New York.

- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Salvucci, G. D. (1997), Soil and moisture independent estimation of stage-two evaporation from potential evaporation and albedo or surface temperature, *Water Resour. Res.* 33(1), 111-122.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (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 Resour. Res.* 30(2), 343-354.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (1999), Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: laboratory sand column experiments, *Water Resour. Res.* 35(4), 973-982.
- Taylor, T. P., K. D. Pennell, L. M. Abriola y J. H. Dane (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 1. Experimental studies, *J. Contam. Hydrol.* 48, 325-350.
- Taylor, T. P., K. M. Rathfelder, K. D. Pennell, K.D. y L. M. Abriola (2004), Effects of ethanol addition on miscellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene, *J. Contam. Hydrol.* 69, 73-99.
- Traube, J. (1886), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19, 871-892.
- Valsaraj, K. T., B. Choy, R. Ravikrishna, D. D. Reible, L. J. Thibodeaux, C. B. Price, J. M. Brannon y T. E. Myers (1997), Air emissions from exposed, contaminated sediments and dredged materials 1. Experimental data in laboratory microcosms and mathematical modelling, *J. Hazard. Mater.* 54, 65-87.
- Walker, R. C., C. Hofstee, J. H. Dane y W. E. Hill (1998), Surfactant enhanced removal of PCE in a partially saturated, stratified porous media, *J. Contam. Hydrol.* 34, 31-46.

Tabla 3.1. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de butanol disuelto†

	<u>Condiciones de simulación</u>
Tipo de suelo	arenoso (Ottawa graded sand)
Profundidad del suelo (m)	2
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-0.25
Tasa de infiltración (cm/h), q_{10}	10.12
Dispersividad a saturación (cm), α_{Li}^o	0.177
	<u>Curva de retención</u>
Porosidad del suelo, ε	0.303
Contenido de agua residual, θ_r	0.0
Parámetro de van Genuchten, n	8.806
Parámetro de van Genuchten, m	0.886
Parámetro de van Genuchten, α_{VG} (cm ⁻¹)	0.0406
	<u>Conductividad hidráulica</u>
Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	1.218
Parámetro de van Genuchten, m_K	1.036
Parámetro de van Genuchten, l_K	1.72
	<u>Tensión interfacial</u>
σ_0 (mN/m)	72.0
a (% p/p)	0.365
b	0.215
	<u>Viscosidad cinemática</u>
ν_0 (cS)	0.9017
d (% p/p)	34.39
e	1.366

†Datos extraídos de *Smith y Gillham* [1999].

Tabla 3.2. Coeficientes polinomiales obtenidos por ajuste de los datos experimentales[†] a 20 °C a la ecuación (3.3)

Propiedad	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	R^2
σ_t , (N/m)	7.275×10^{-2}	-2.134×10^{-4}	5.352×10^{-7}	-6.831×10^{-10}	3.105×10^{-13}	0.996
ρ_t , (kg/m ³)	9.9701×10^2	-1.917×10^{-1}	1.665×10^{-4}	-3.340×10^{-7}	-	0.99994
μ_t , (kg/m s)	1.003×10^{-3}	3.134×10^{-6}	3.710×10^{-9}	-2.082×10^{-11}	1.298×10^{-14}	0.998
D_{0l}^m , (m ² /s)	1.350×10^{-9}	-7.419×10^{-13}	-4.789×10^{-15}	8.486×10^{-18}	-	0.983

[†]Datos experimentales extraídos de *Gammon et al.* [1993].

Tabla 3.3. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.

	<i>Caso de estudio I</i>	<i>Caso de estudio II</i>
<u>Condiciones de simulación</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso	arcillo limoso
Profundidad del suelo (m)	0.5	0.5
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-100	-500
Tasa de infiltración (cm/h), q_{i0}	0.25	0.075
Tiempo total de simulación (h)	72	168
Período inicial de infiltración (h)	15	20
Dispersividad a saturación (cm), α_{Li}^0	0.2; 7.8	7.8
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el metanol (kg/m ² s), k_0^m	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua (kg/m ² s), k_0^w	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
<u>Propiedades hidráulicas del suelo</u>		
^b Porosidad del suelo, ε	0.33	0.423
^b Contenido de agua residual, θ_r	0.068	0.056
^b Parámetro de Brooks-Corey, λ	0.25	0.127
^b Presión de burbuja, P_{bw} (Pa)	2754	3352
^b Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	0.43	0.09
^c Contenido volumétrico de líquido en punto de unión, θ_j	0.1415	0.3079
^c Parámetro de Rossi-Nimmo, α_{RN}	0.0557	0.0756

^aCalculado de acuerdo a *Brutsaert* [1975] asumiendo una velocidad del viento igual a 2 m/s y una rugosidad de la superficie de 1 cm.

^bA partir de *Rawls y Brakensiek* [1989].

^cCalculado según *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999].

Tabla 3.4. Condiciones de simulación 2D y parámetros hidráulicos. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.

<u>Condiciones de simulación</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso (FAA), arcilloso (A)	
Profundidad, L (m)	0.5	
Radio, R_0 (m)	0.5	
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-100 (FAA), -1490 (A)	
Tasa de infiltración (cm/h), q_{i0}	0.3	
Tiempo total de simulación (h)	168	
Período inicial de infiltración, t_c (h)	72	
Dispersividad longitudinal a saturación (cm), α_{Li}^o	7.8, 1.0	
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el metanol ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^m	3.5×10^{-3}	
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^w	4.0×10^{-3}	
<u>Propiedades hidráulicas del suelo</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso	arcilloso
^b Porosidad del suelo, ε	0.33	0.385
^b Contenido de agua residual, θ_r	0.068	0.09
^b Parámetro de Brooks-Corey, λ	0.25	0.131
^b Presión de burbuja, P_{bw} (Pa)	2754	3658
^b Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	0.43	0.06
^c Contenido volumétrico de líquido en punto de unión, θ_j	0.1415	0.3205
^c Parámetro de Rossi-Nimmo, α_{RN}	0.0557	0.0784

^aCalculado de acuerdo a *Brutsaert* [1975] asumiendo una velocidad del viento igual a 2 m/s y una rugosidad de la superficie de 1 cm.

^bA partir de *Rawls y Brakensiek* [1989].

^cCalculado según *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999].

FIGURAS

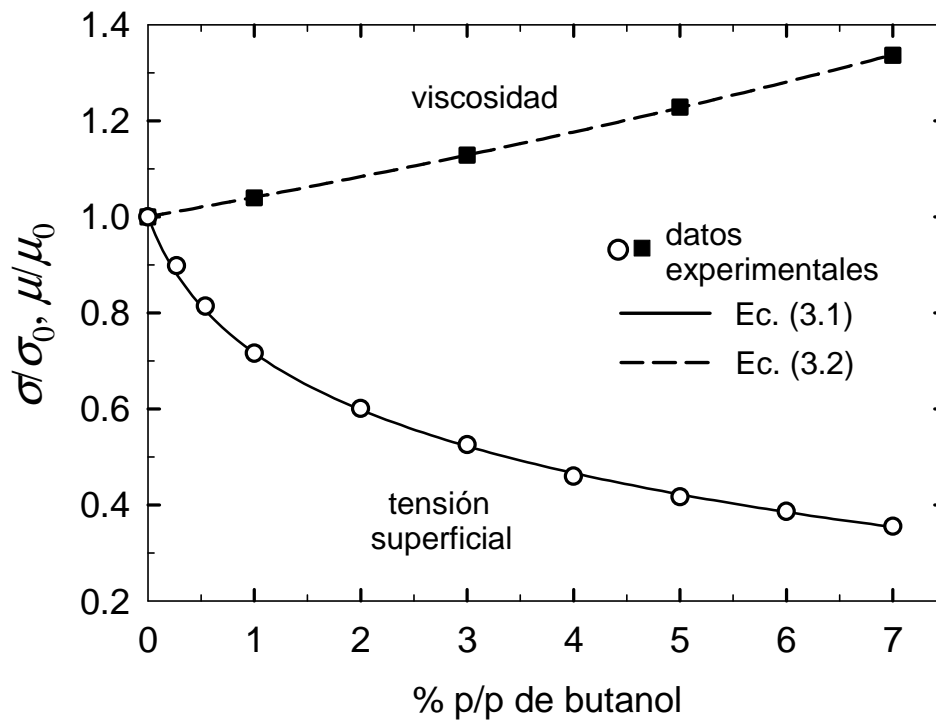


Figura 3.1. Variación con la concentración de la tensión interfacial y la viscosidad dinámica de una solución acuosa de butanol [Smith y Gillham, 1999].

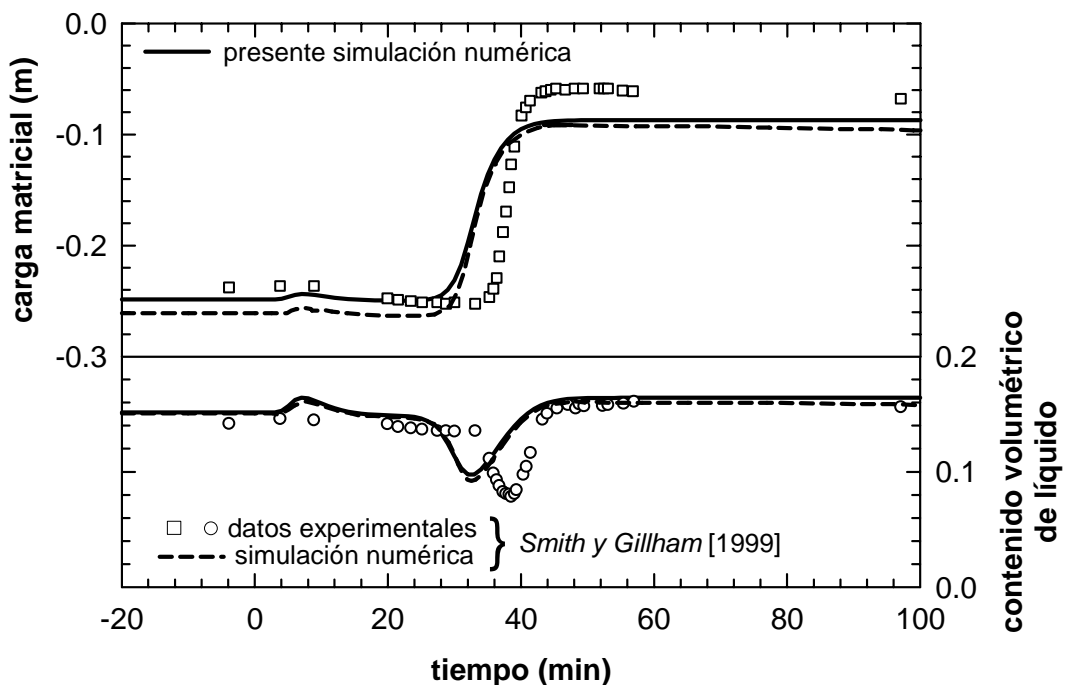
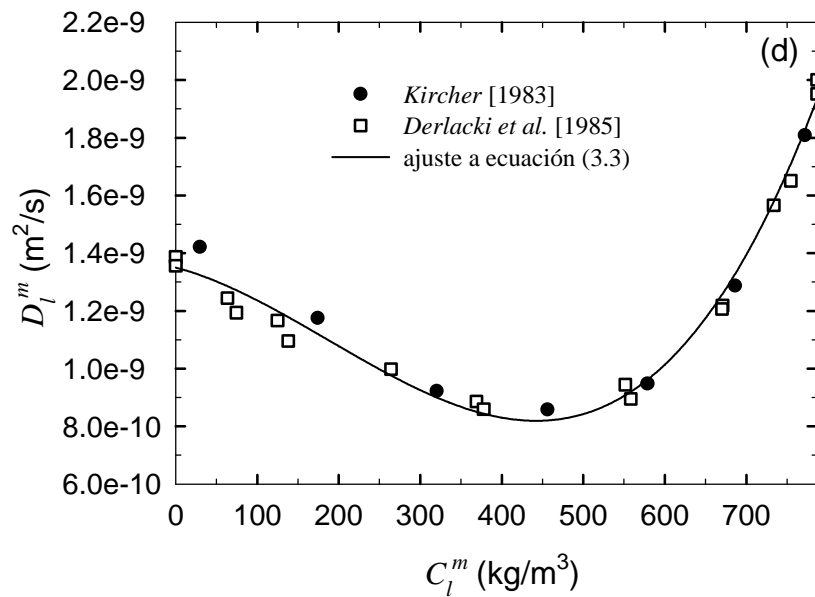
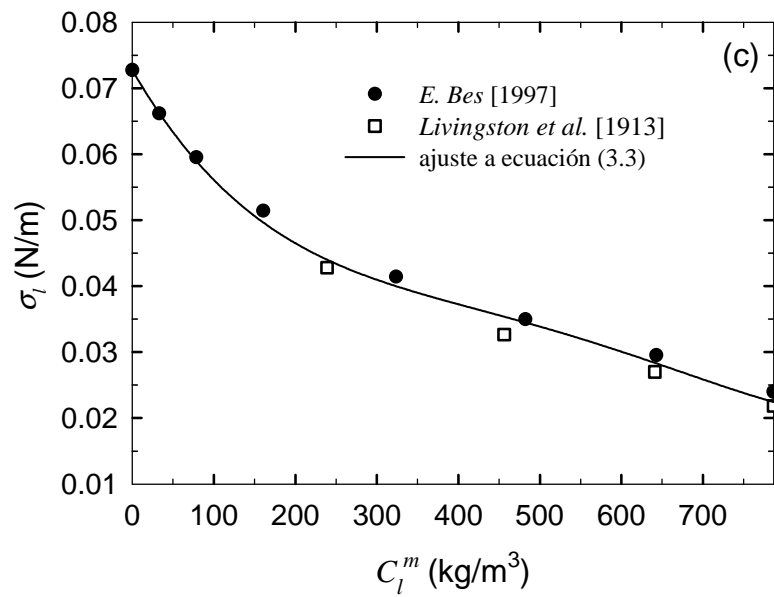
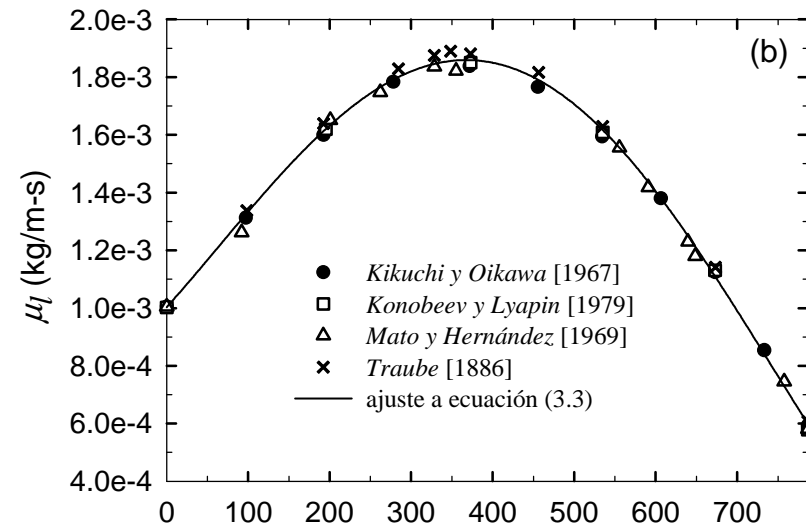
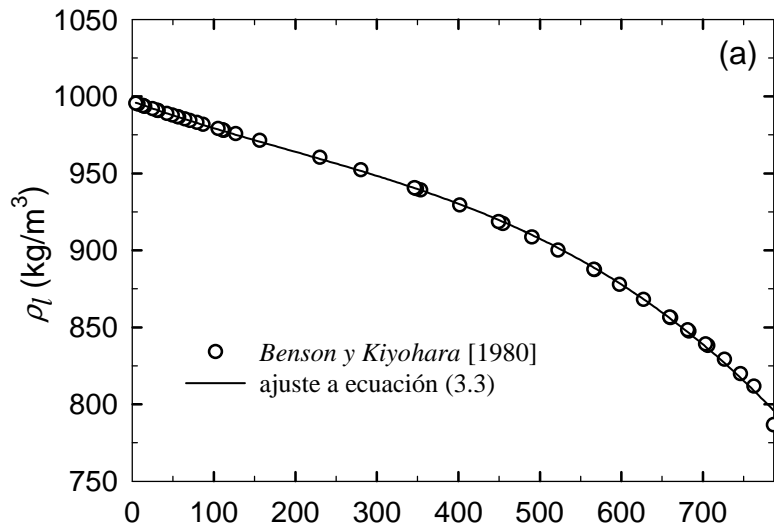


Figura 3.2. Evolución en el tiempo de la carga matricial y el contenido de líquido a una profundidad de 38 cm, durante la infiltración en arena de una solución acuosa de butanol al 7% p/p. Comparación entre los datos experimentales y la simulación numérica de Smith y Gillham [1999], y la presente simulación numérica.



CAPÍTULO 3

Figura 3.3. Dependencia con la concentración de las propiedades físicas de una solución acuosa de metanol: (a) densidad, (b) viscosidad dinámica. (c) tensión interfacial, (d) coeficiente de difusión en fase líquida.

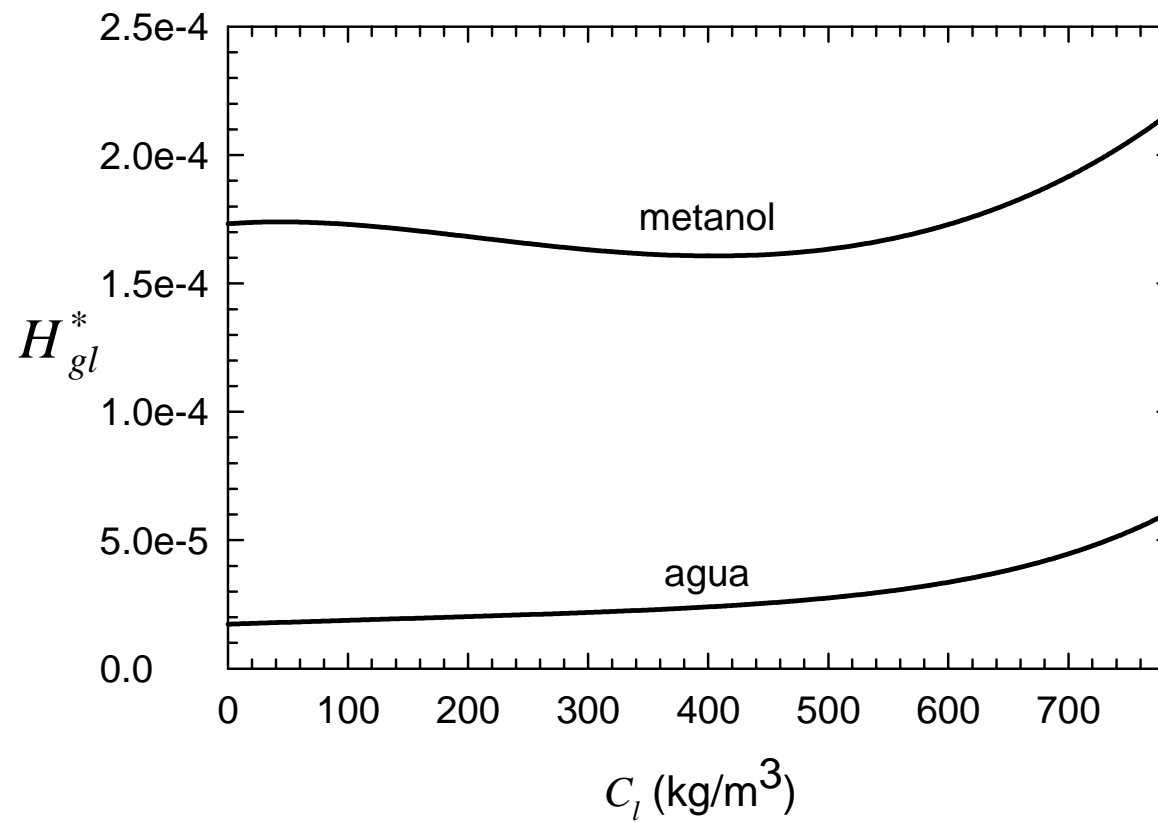


Figura 3.4. Coeficientes de partición gas-líquido para el sistema metanol-agua.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA.
Orlando Silva Rojas
ISBN: 978-84-690-7612-5 / DL: T.1217-2007

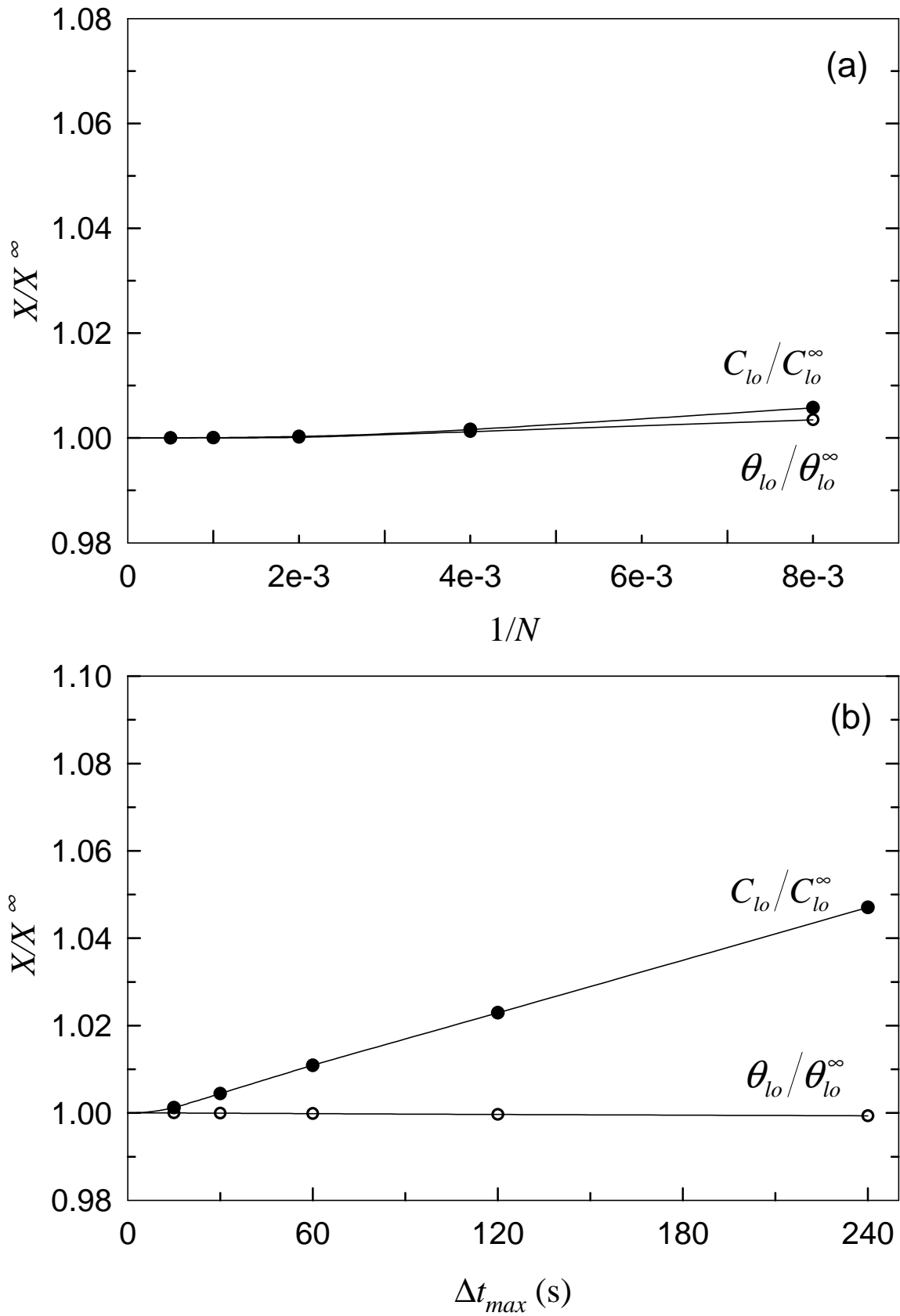


Figura 3.5. Dependencia de la concentración y el contenido de líquido en la superficie del suelo con (a) el tamaño de malla y (b) el máximo paso de tiempo.

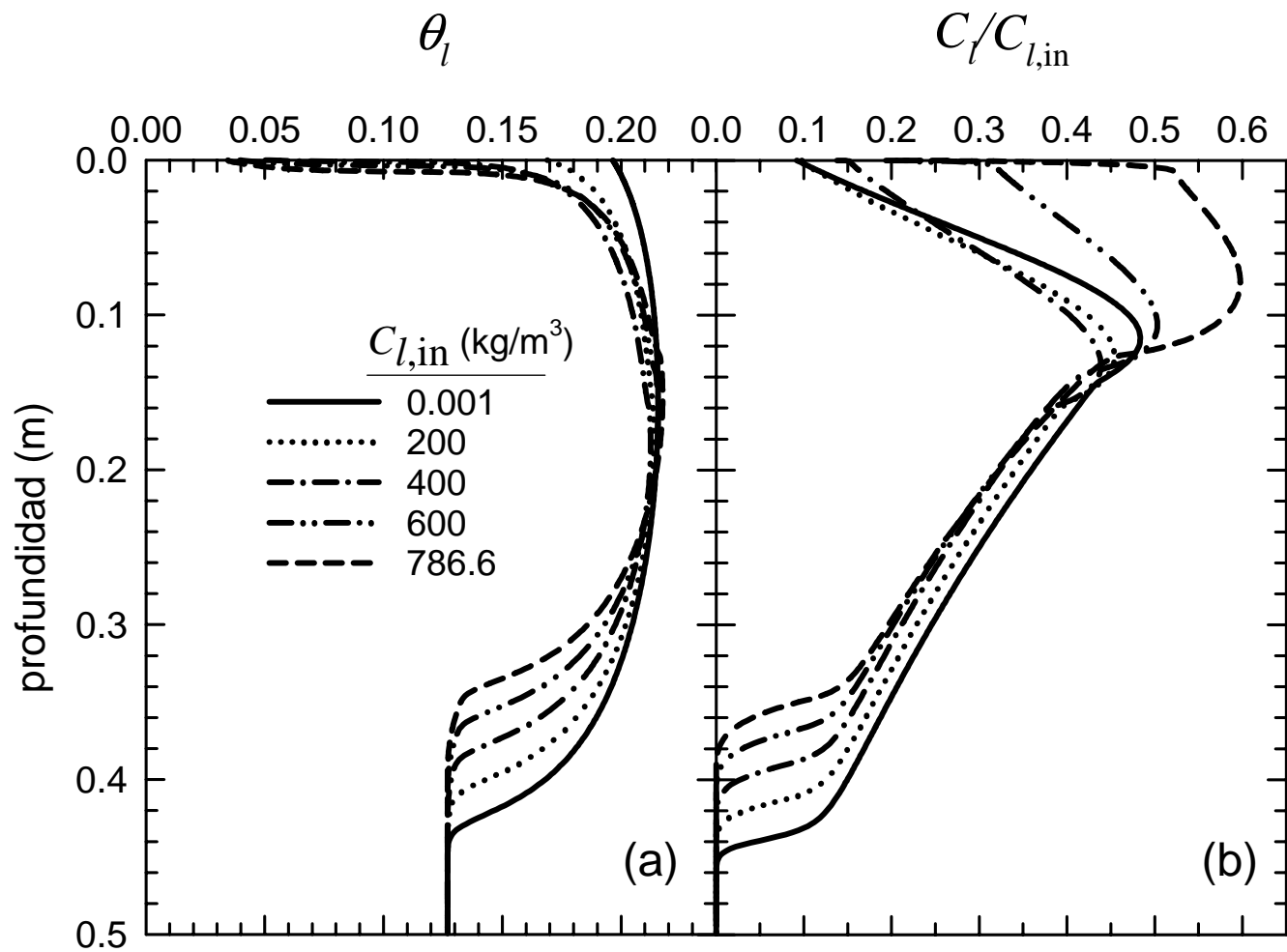


Figura 3.6. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en una suelo franco arcillo arenoso. Resultados al cabo de 48 horas con una dispersividad de 7.8 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.

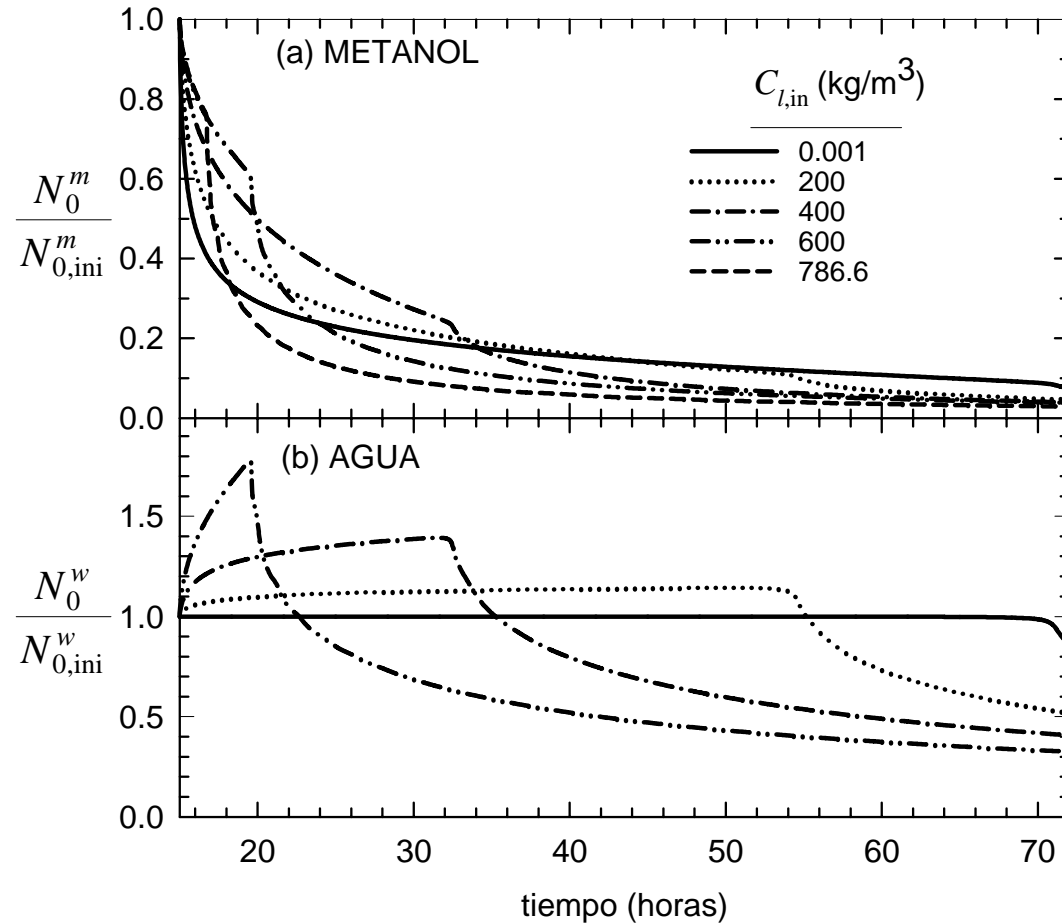


Figura 3.7. Evolución de los flujos normalizados de volatilización de metanol y de evaporación de agua para varias composiciones de la mezcla de infiltración. (a) Volatilización of metanol, (b) evaporación de agua.

CAPÍTULO 3

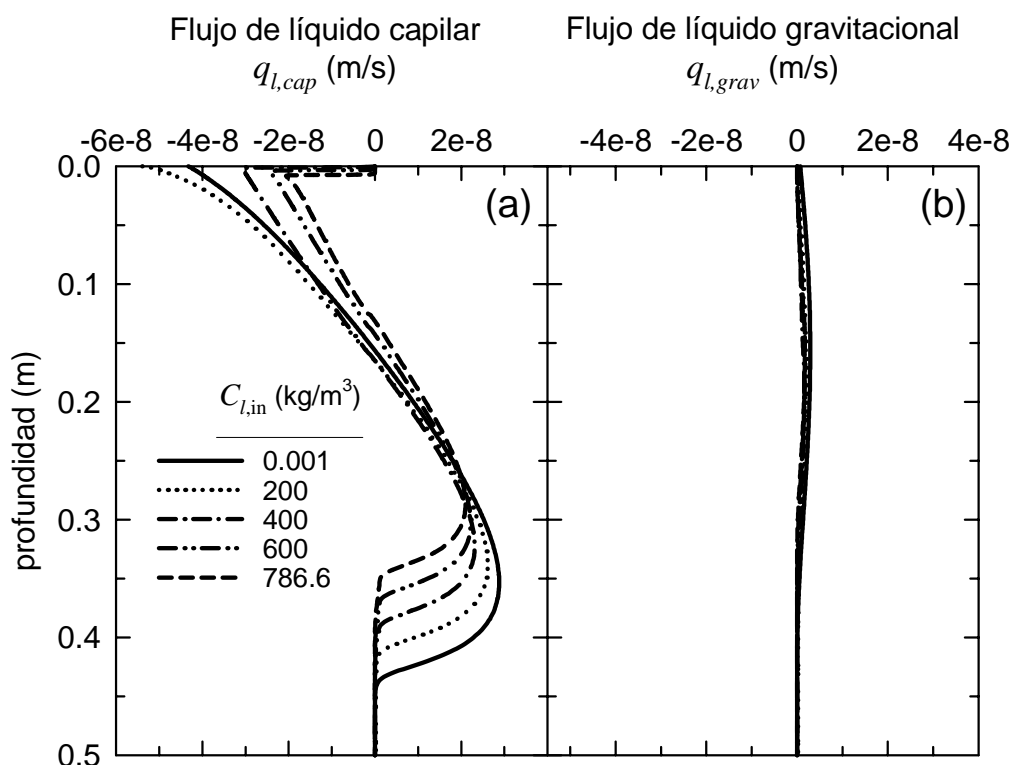


Figura 3.8. Flujo de líquido en función de la concentración de metanol, descompuesto en su componente capilar y gravitacional, al cabo de 48 horas. (a) Componente capilar, (b) componente gravitacional.

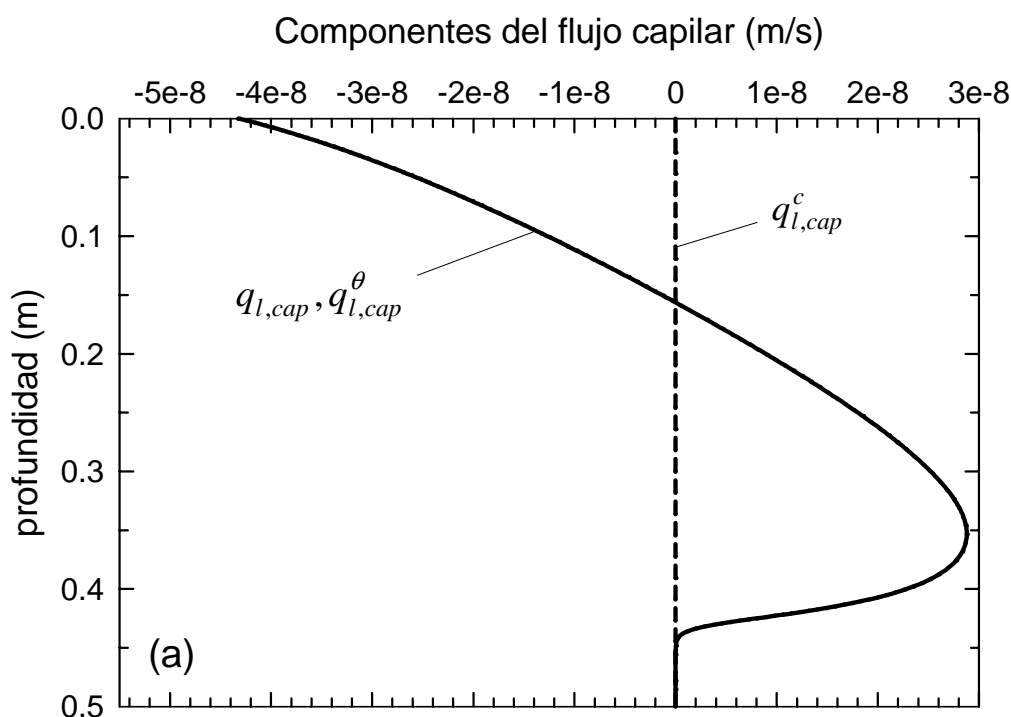


Figura 3.9. Flujo capilar de líquido y sus componentes al cabo de 48 horas de simulación con una dispersividad saturada igual a 7.8 cm. (a) $C_{l,in} = 0.001 \text{ kg/m}^3$, (b) $C_{l,in} = 200 \text{ kg/m}^3$, (c) $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$, (d) $C_{l,in} = 600 \text{ kg/m}^3$, (e) $C_{l,in} = 786.6 \text{ kg/m}^3$.

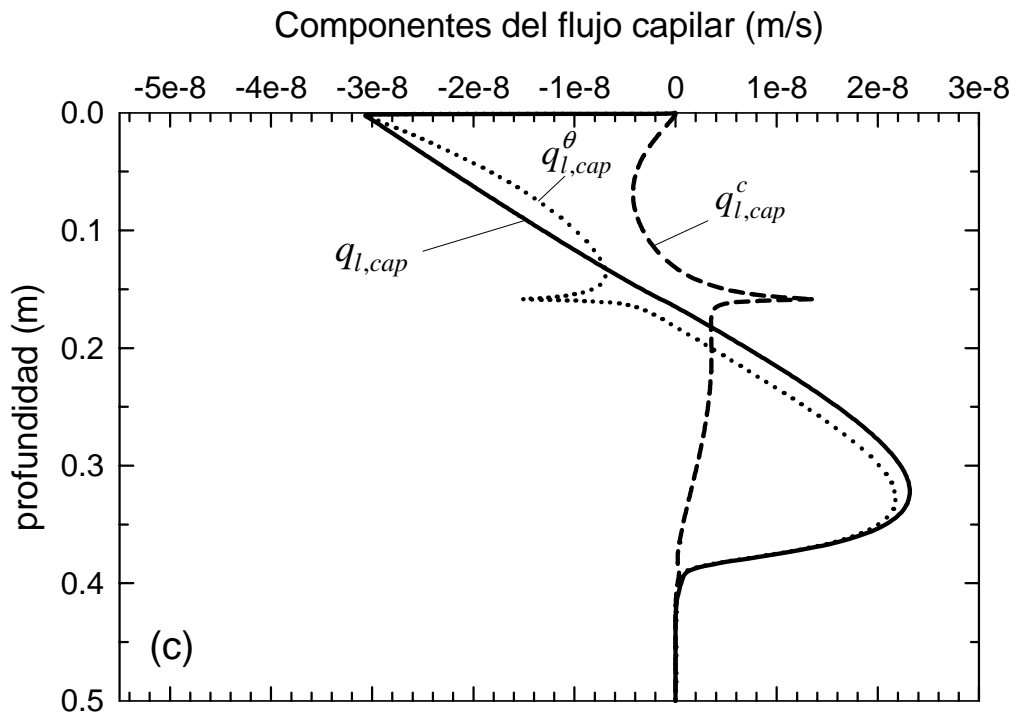
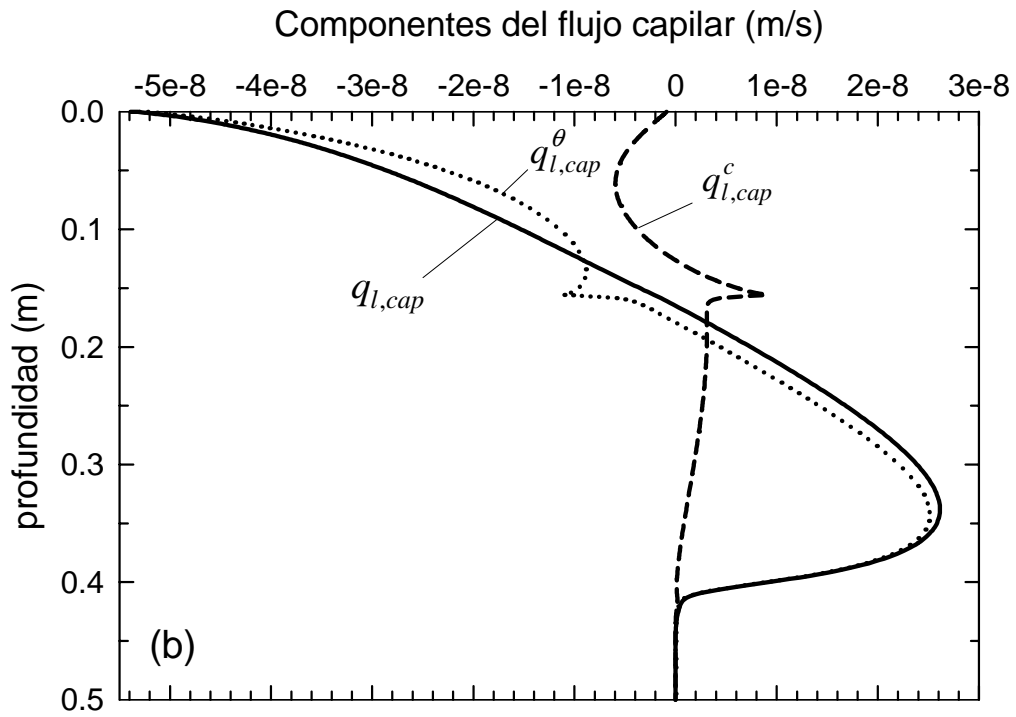


Figura 3.9. (Continuación)

CAPÍTULO 3

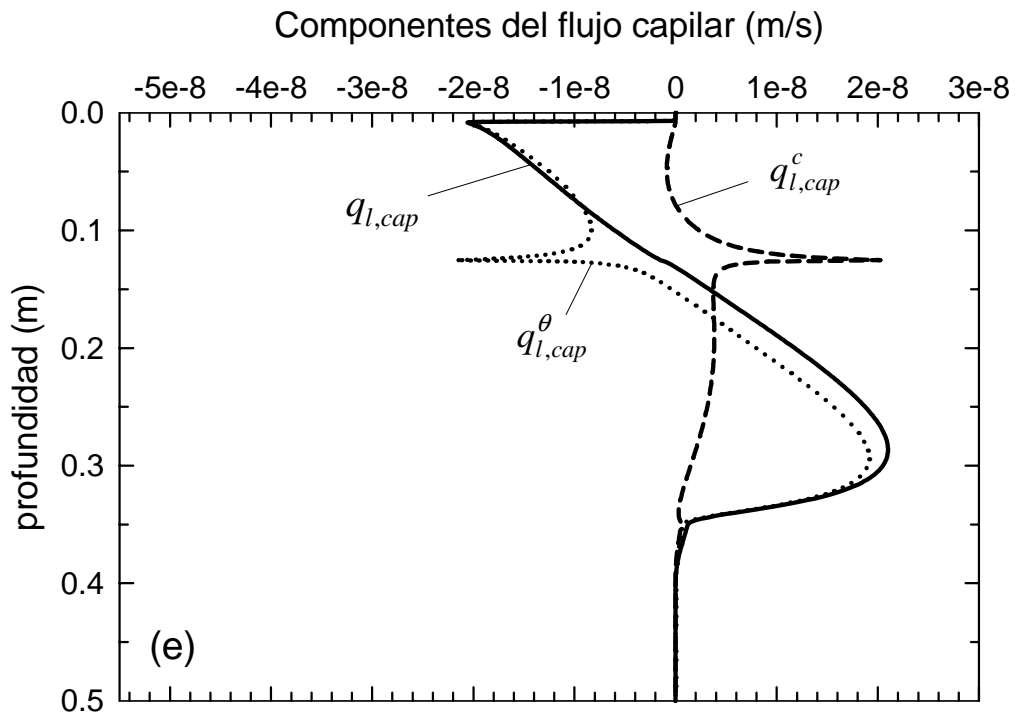
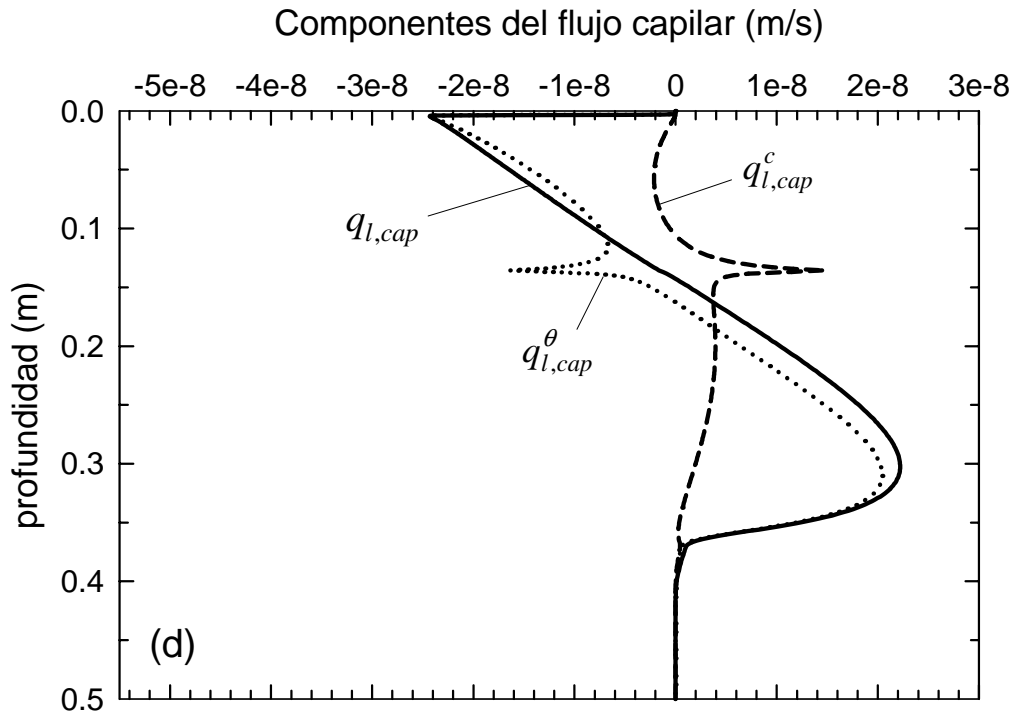


Figura 3.9. (Continuación)

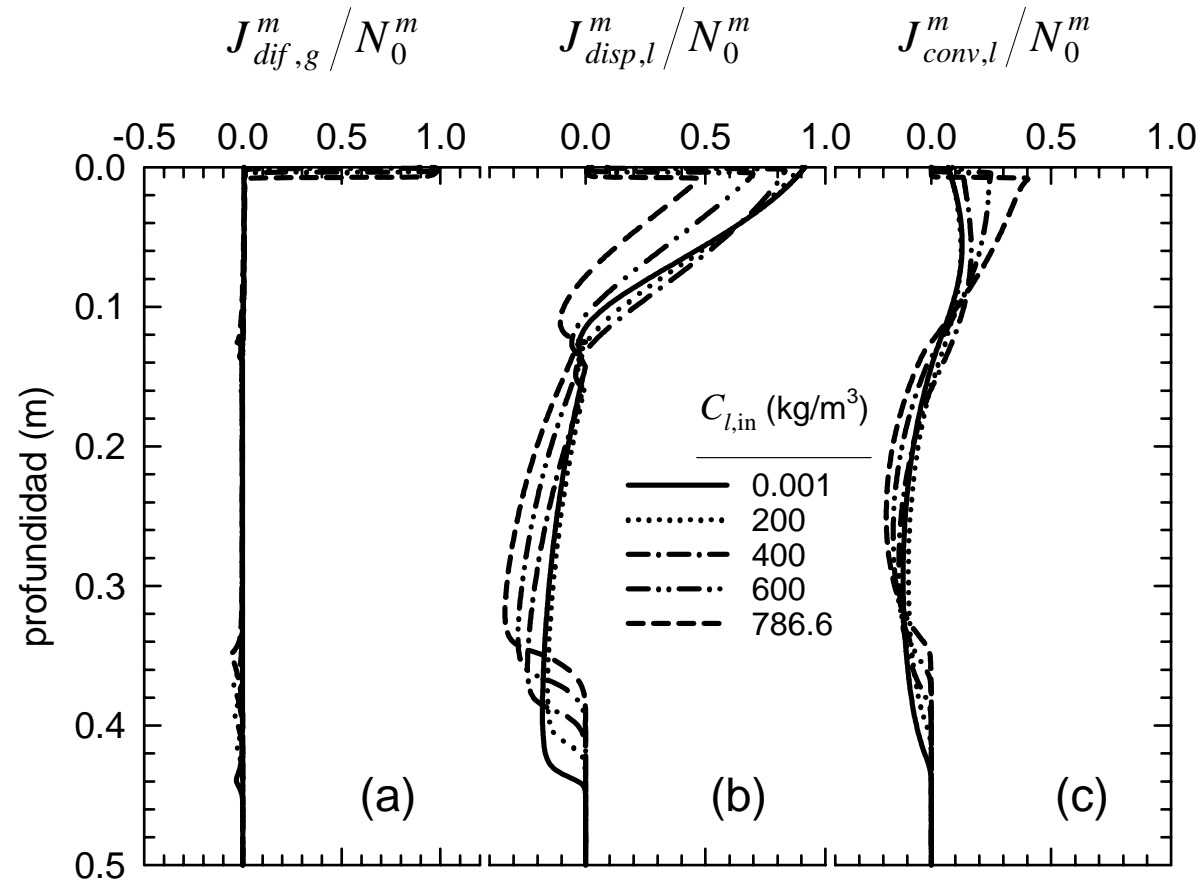


Figura 3.10. Flujos parciales de metanol normalizados por el flujo de volatilización en superficie, correspondientes a la infiltración 1D de mezclas acuosas de metanol en un suelo franco arcillo arenoso, obtenidos a las 48 horas. (a) Flujo difusivo parcial en fase gaseosa, (b) flujo dispersivo parcial en fase líquida, (c) flujo convectivo parcial en fase líquida.

CAPÍTULO 3

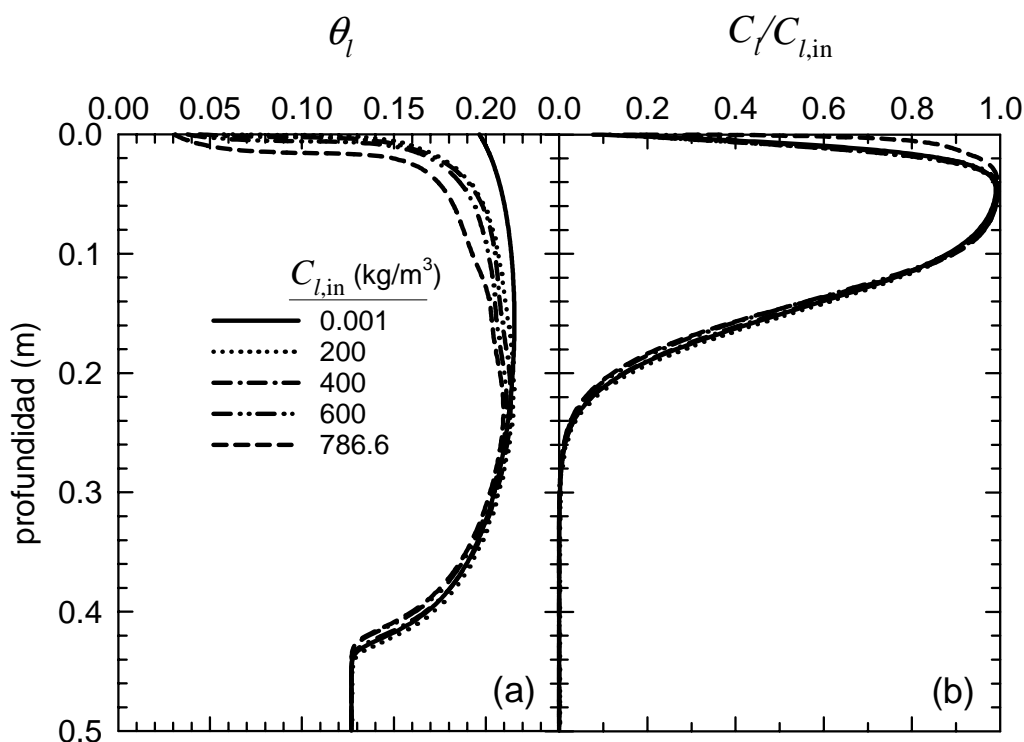


Figura 3.11. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en una suelo franco arcillo arenoso. Resultados obtenidos a las 48 horas con una dispersividad de 0.2 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.

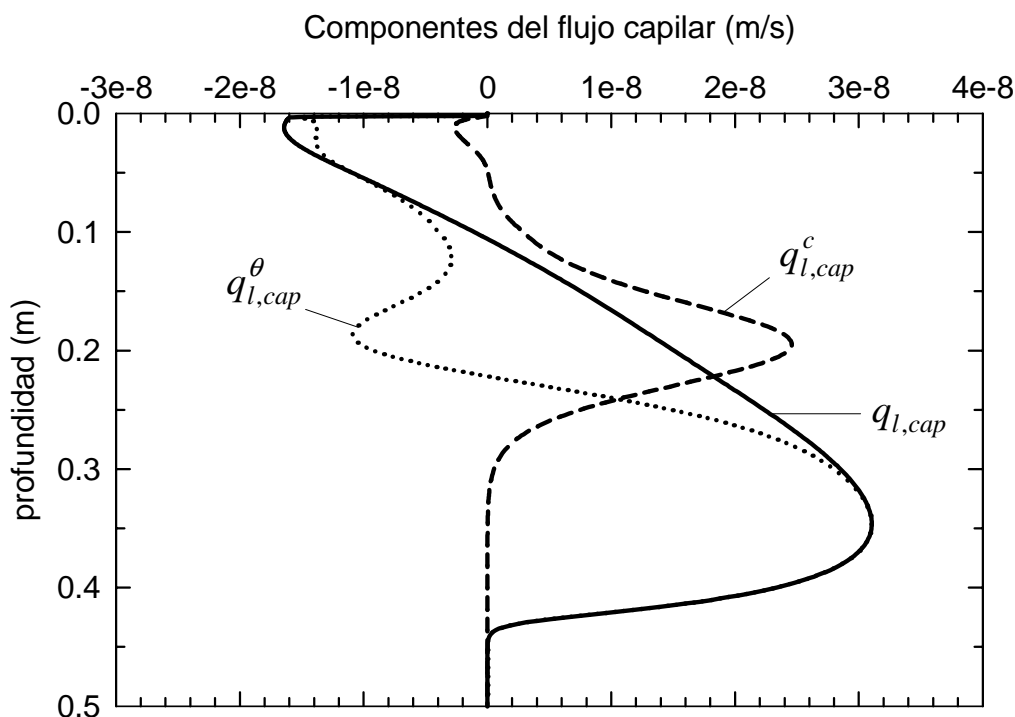


Figura 3.12. Flujo capilar de líquido y sus componentes a las 48 horas de simulación, $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ y una dispersividad igual a 0.2 cm.

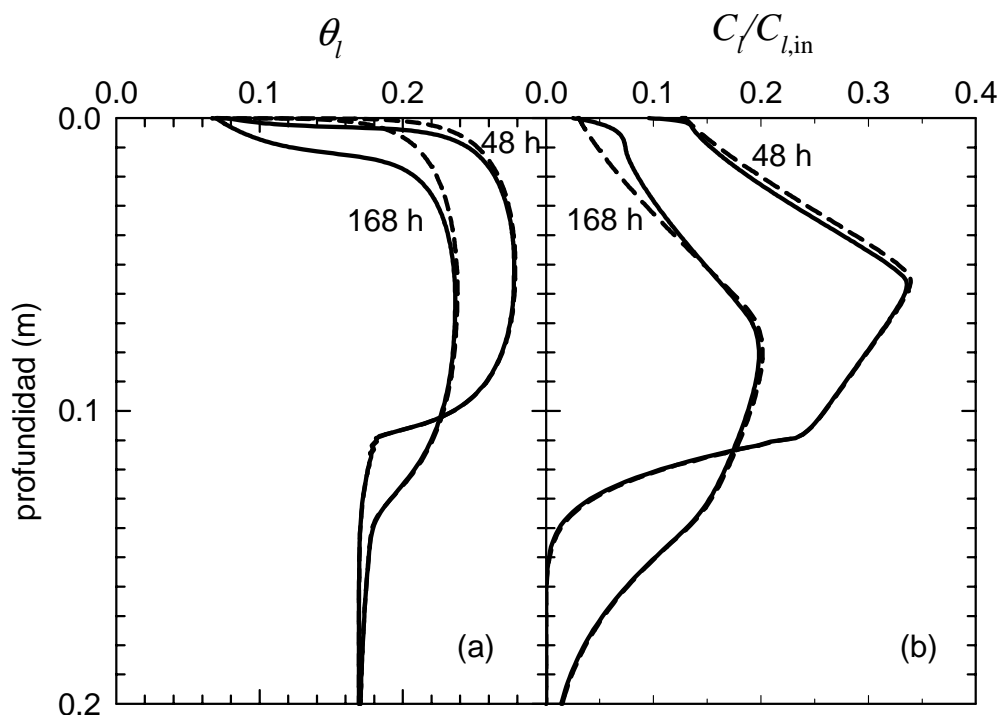


Figura 3.13. Perfiles correspondientes a la infiltración, redistribución y volatilización de una mezcla acuosa de metanol en un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración de metanol en fase líquida.

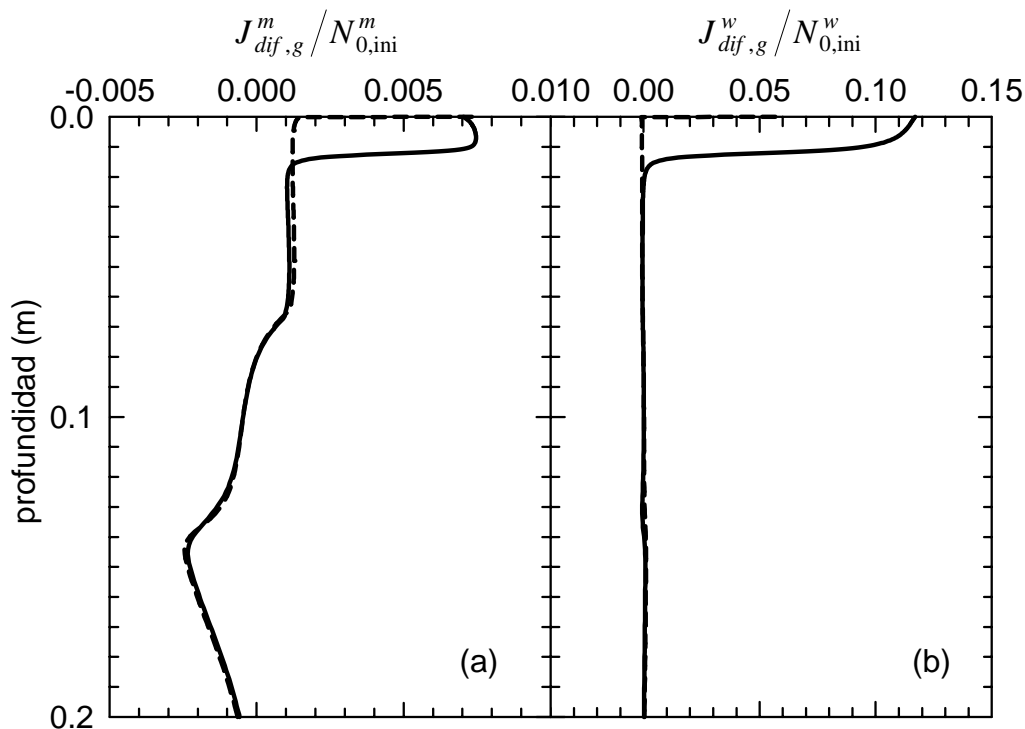


Figura 3.14. Efecto Kelvin sobre los flujos parciales normalizados obtenidos en un suelo arcillo limoso a las 168 horas y $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Flujo difusivo parcial de metanol en fase gaseosa, (b) flujo difusivo parcial de agua en fase gaseosa.

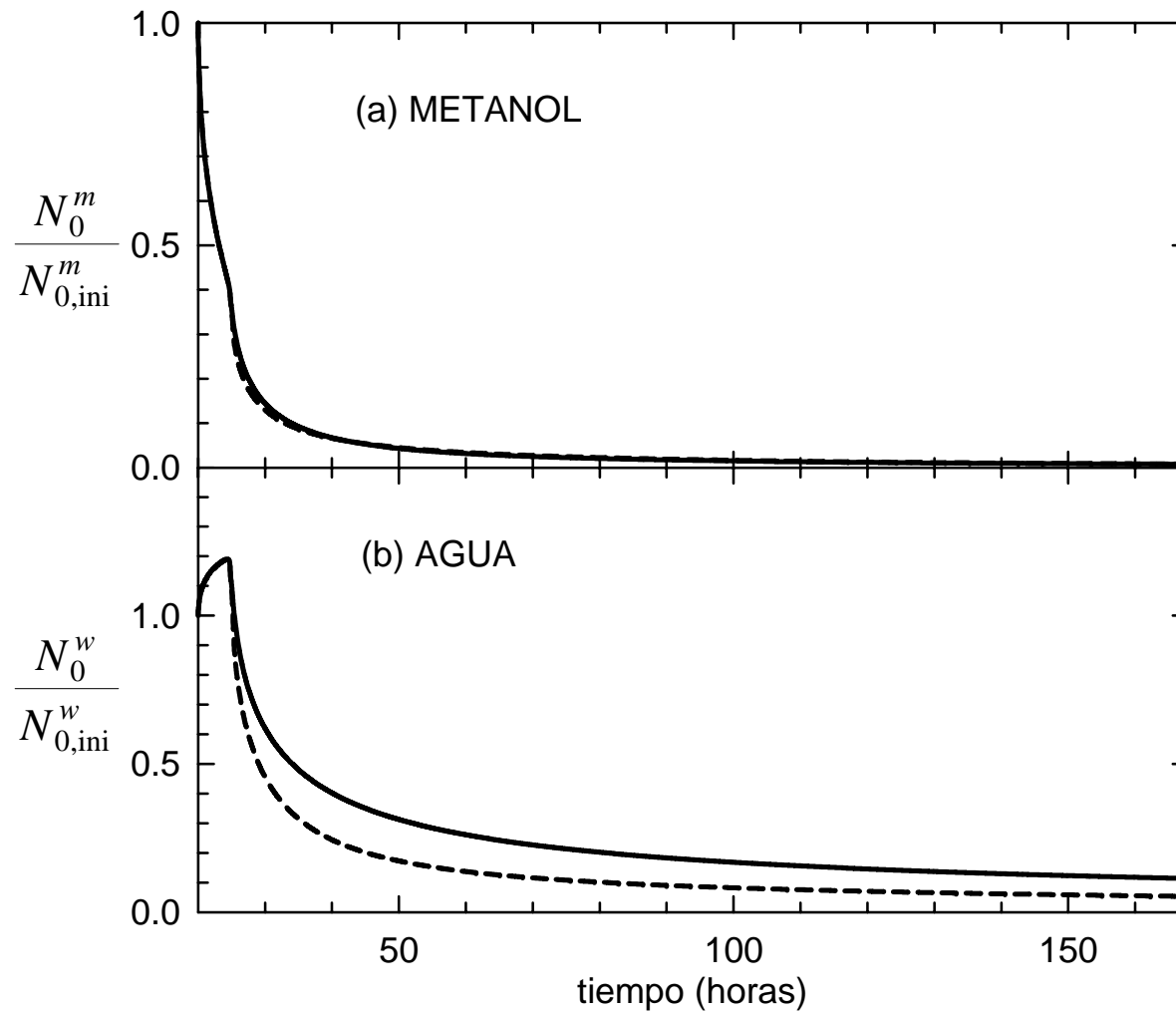


Figura 3.15. Efecto Kelvin sobre la volatilización de metanol y la evaporación de agua desde un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Volatilización de metanol, (b) evaporación de agua.

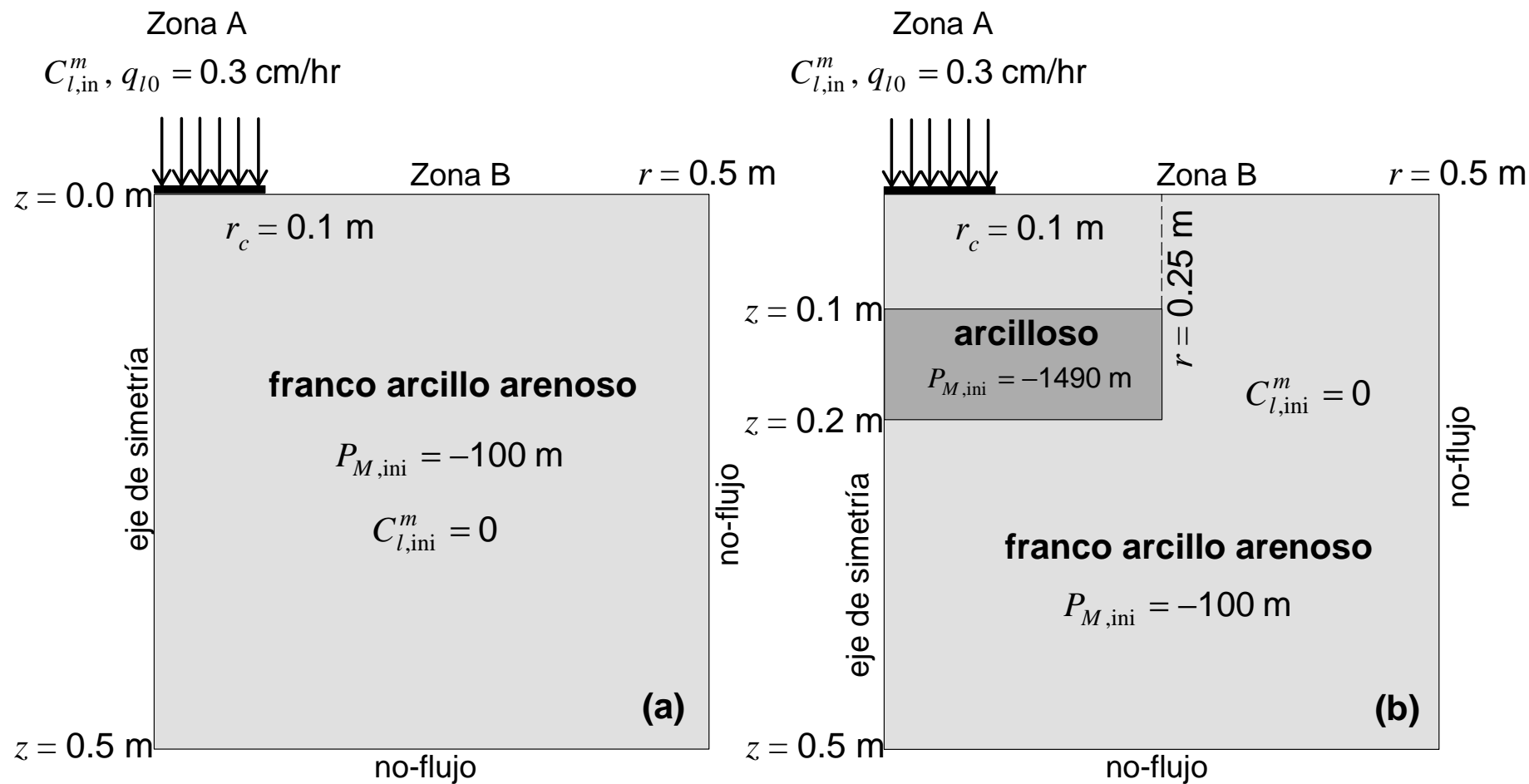


Figura 3.16. Dominio de solución con las condiciones de contorno e inicial asumidas en la simulación bidimensional del transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol. (a) *Caso de estudio III*: suelo homogéneo, (b) *Caso de estudio IV*: suelo heterogéneo.

CAPÍTULO 3

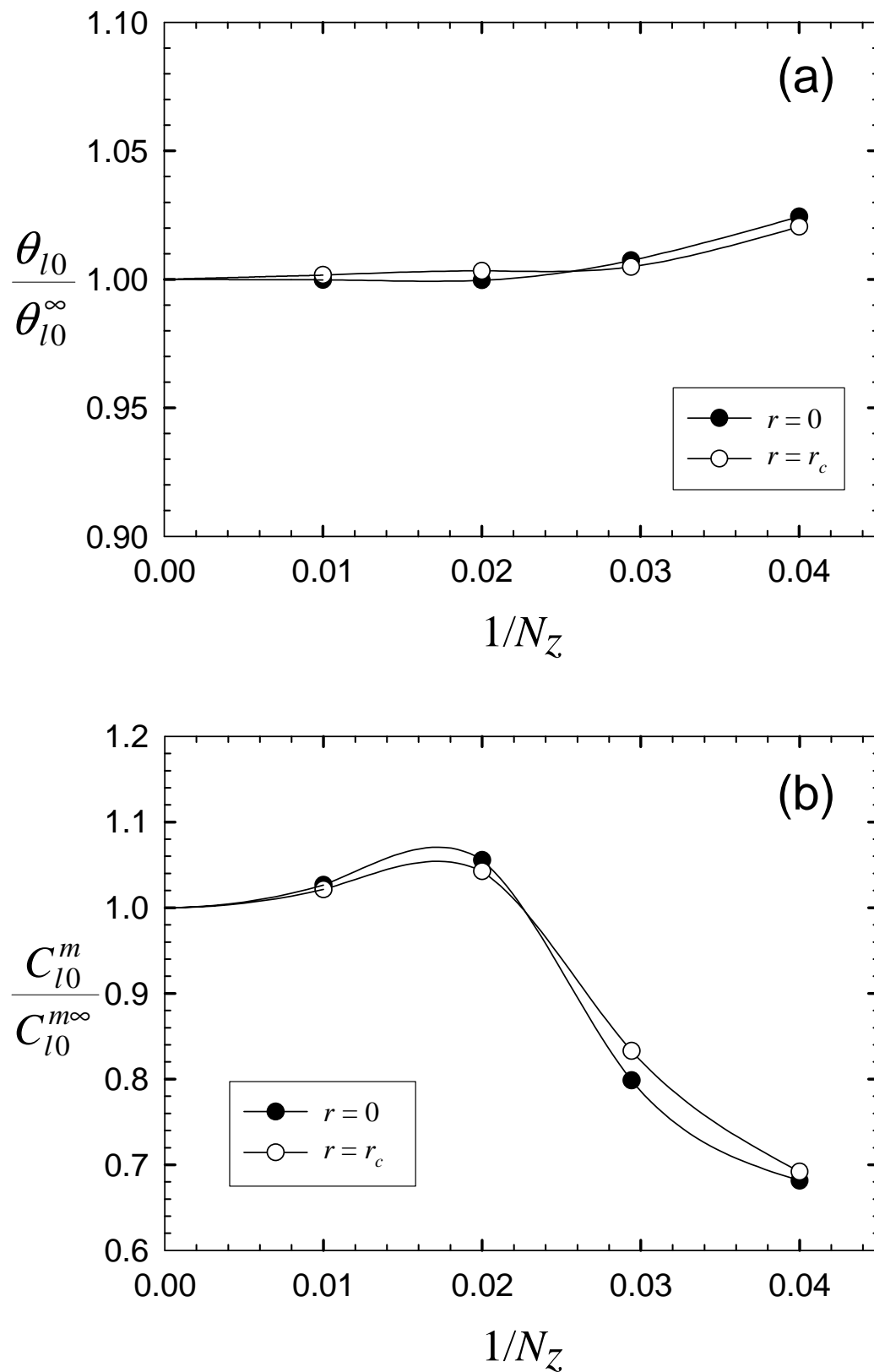


Figura 3.17. Dependencia de la concentración (a) y del contenido de líquido (b) en la superficie del suelo con el tamaño de malla Δz . Simulaciones 2D con $N_r = 43$ y $\Delta t_{max} = 160$ s.

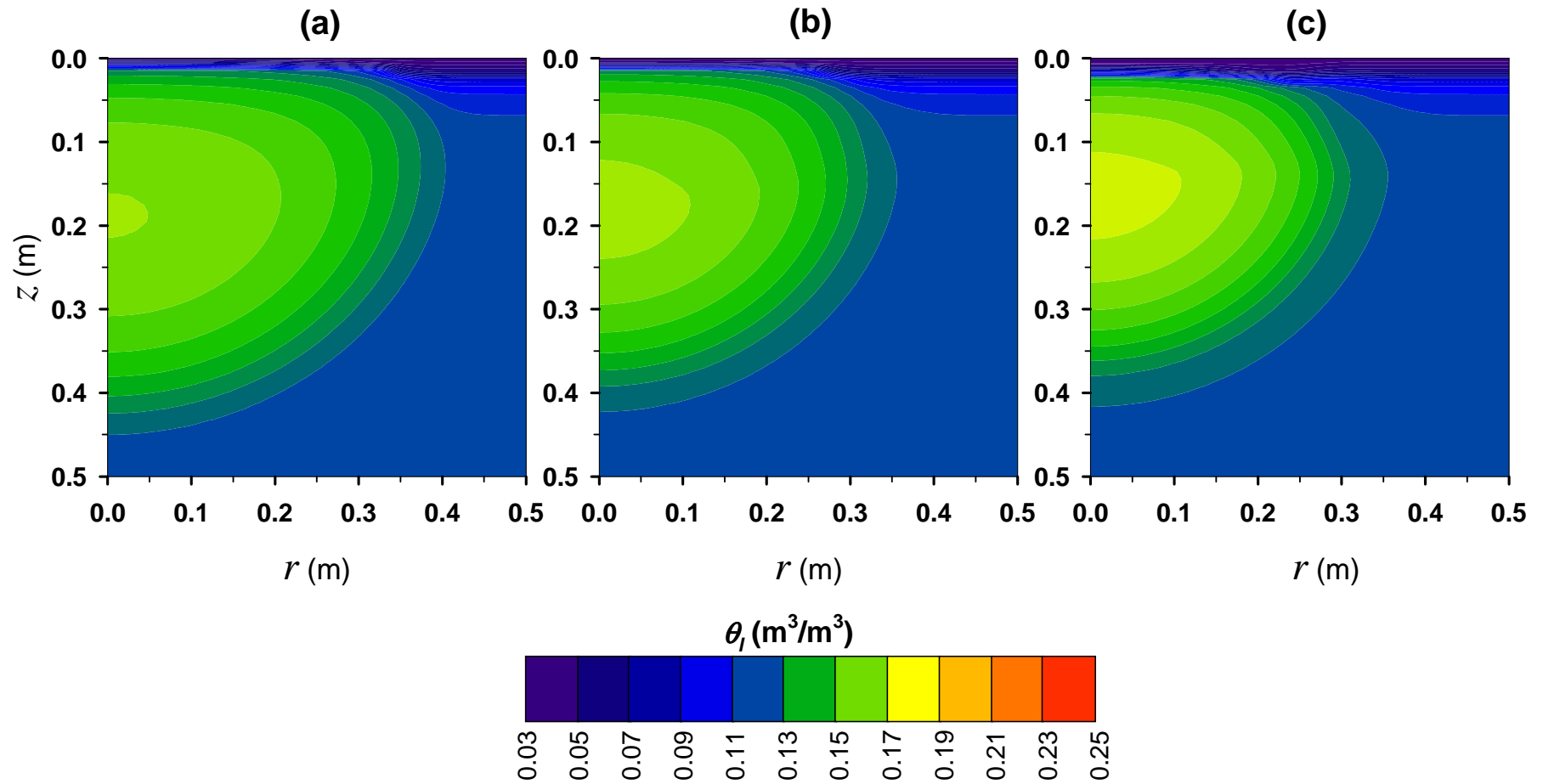


Figura 3.18. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo homogéneo. Resultados del *Caso de estudio III* obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p, (f) 90% p/p.

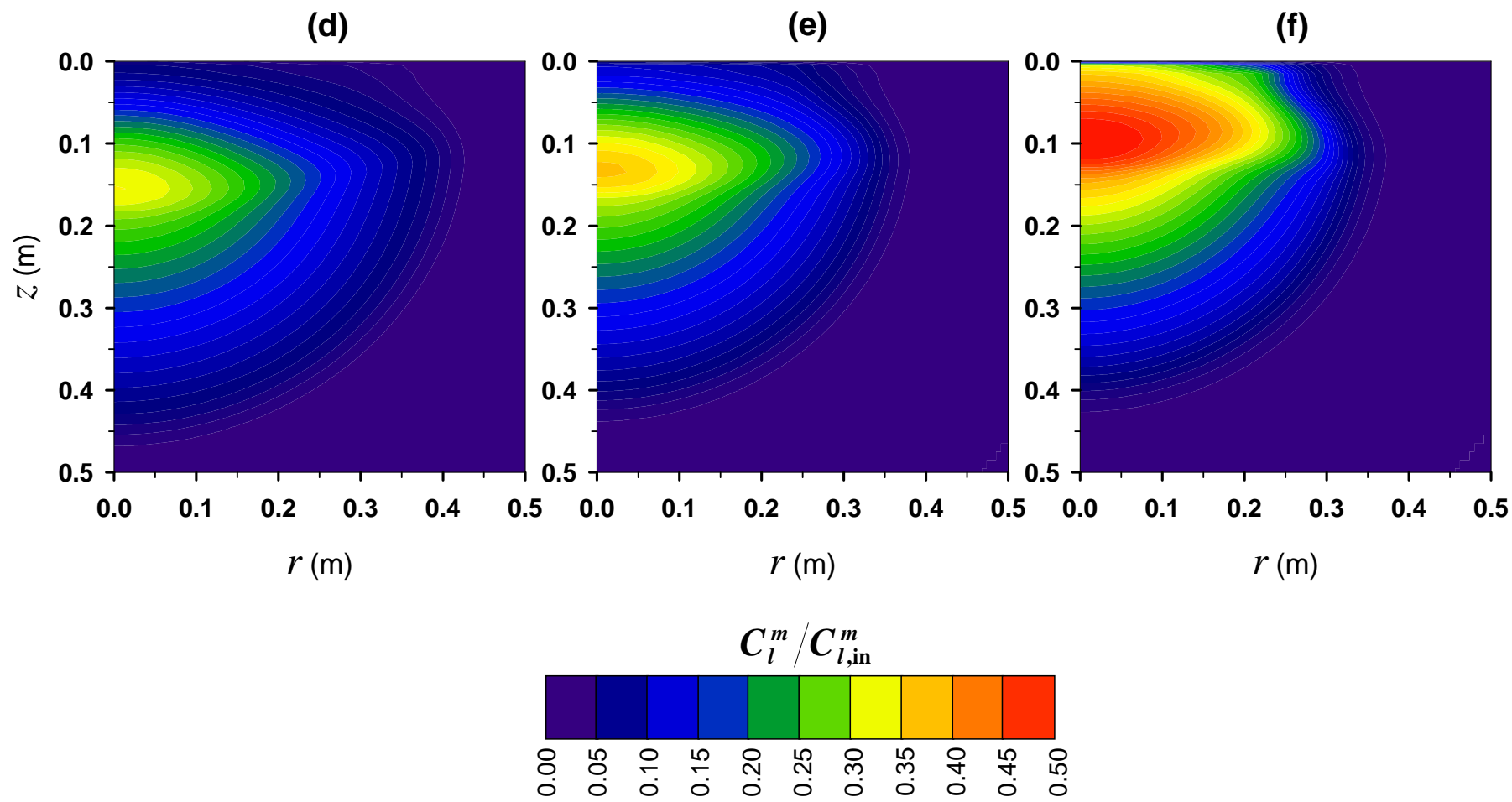


Figura 3.18. (Continuación).

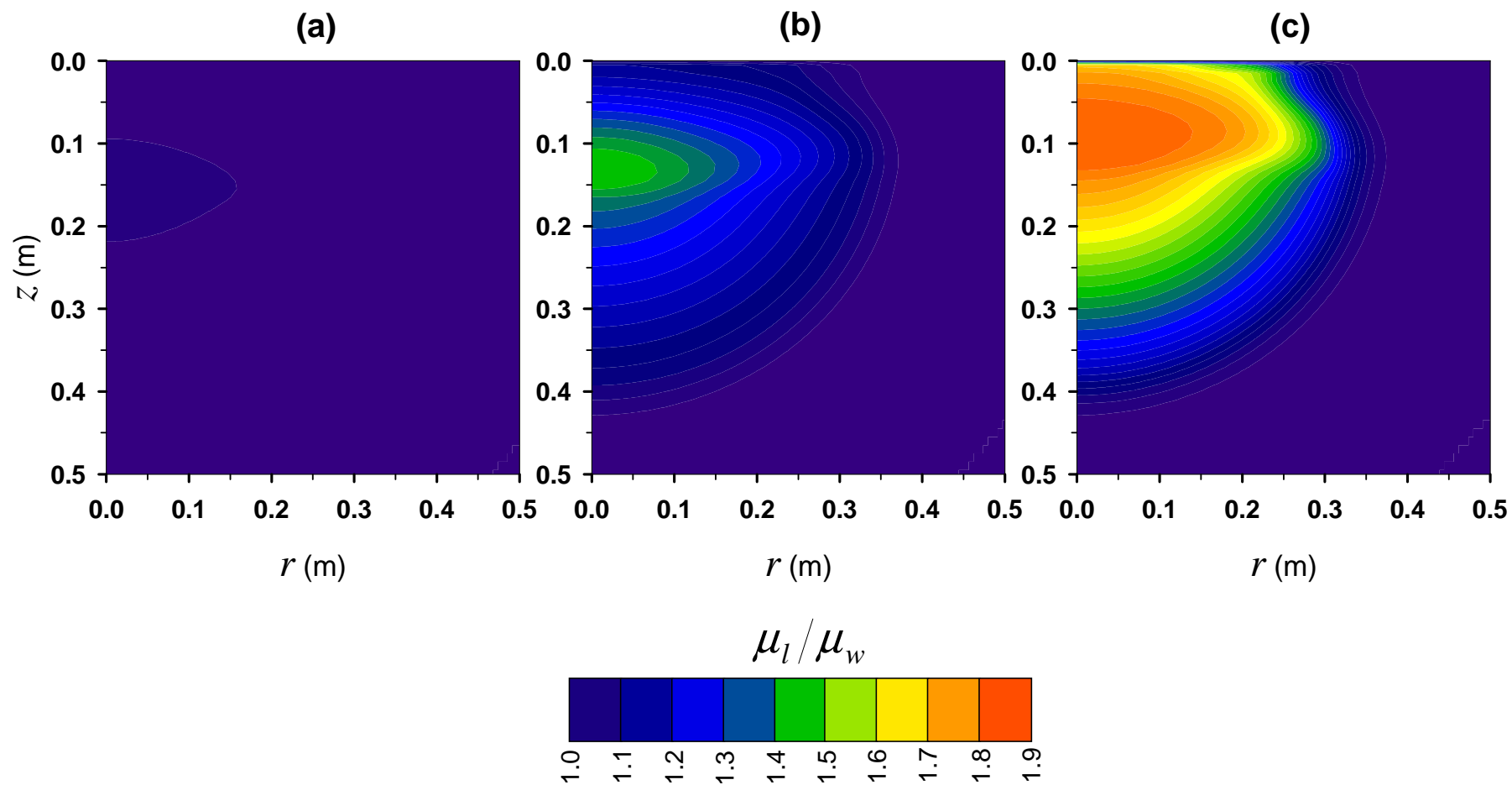


Figura 3.19. Perfiles de viscosidad de la fase líquida al final de la simulación del *Caso de estudio III*: suelo homogéneo. Mezclas de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p.

CAPÍTULO 3

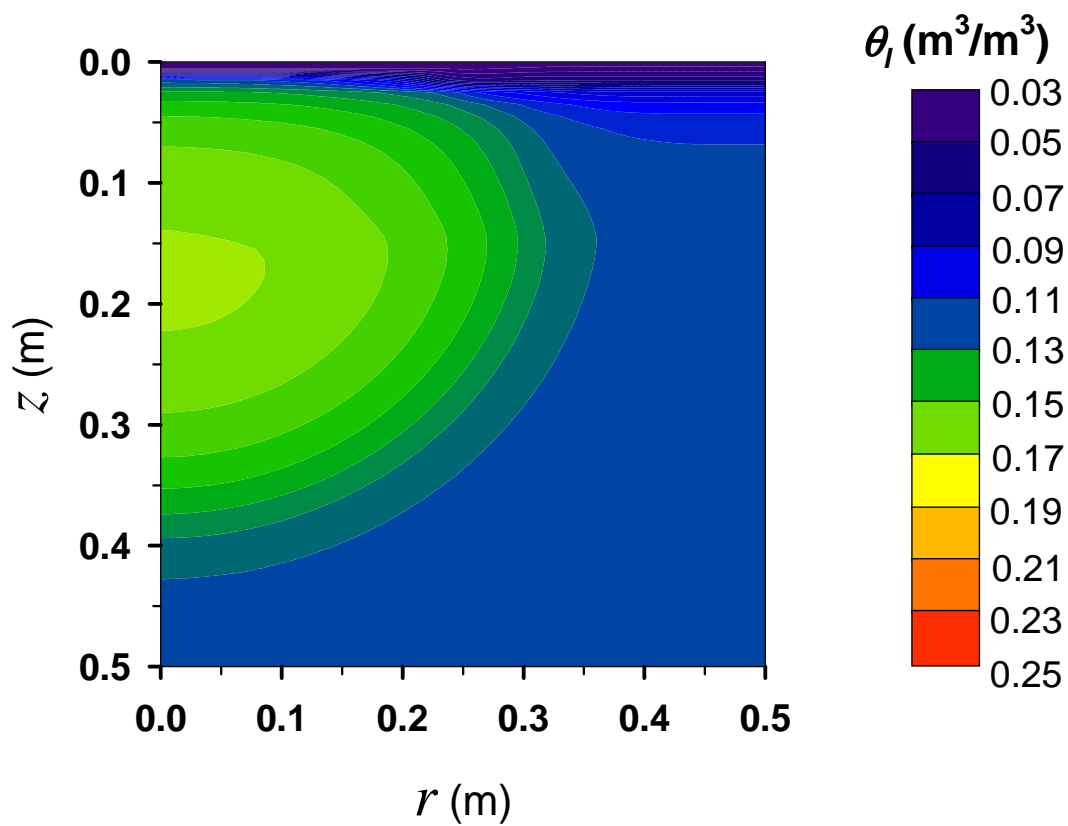


Figura 3.20. Perfil de contenido volumétrico de líquido obtenido al final de la simulación 2D para suelo homogéneo, con la mezcla de infiltración al 90% p/p y viscosidad constante.

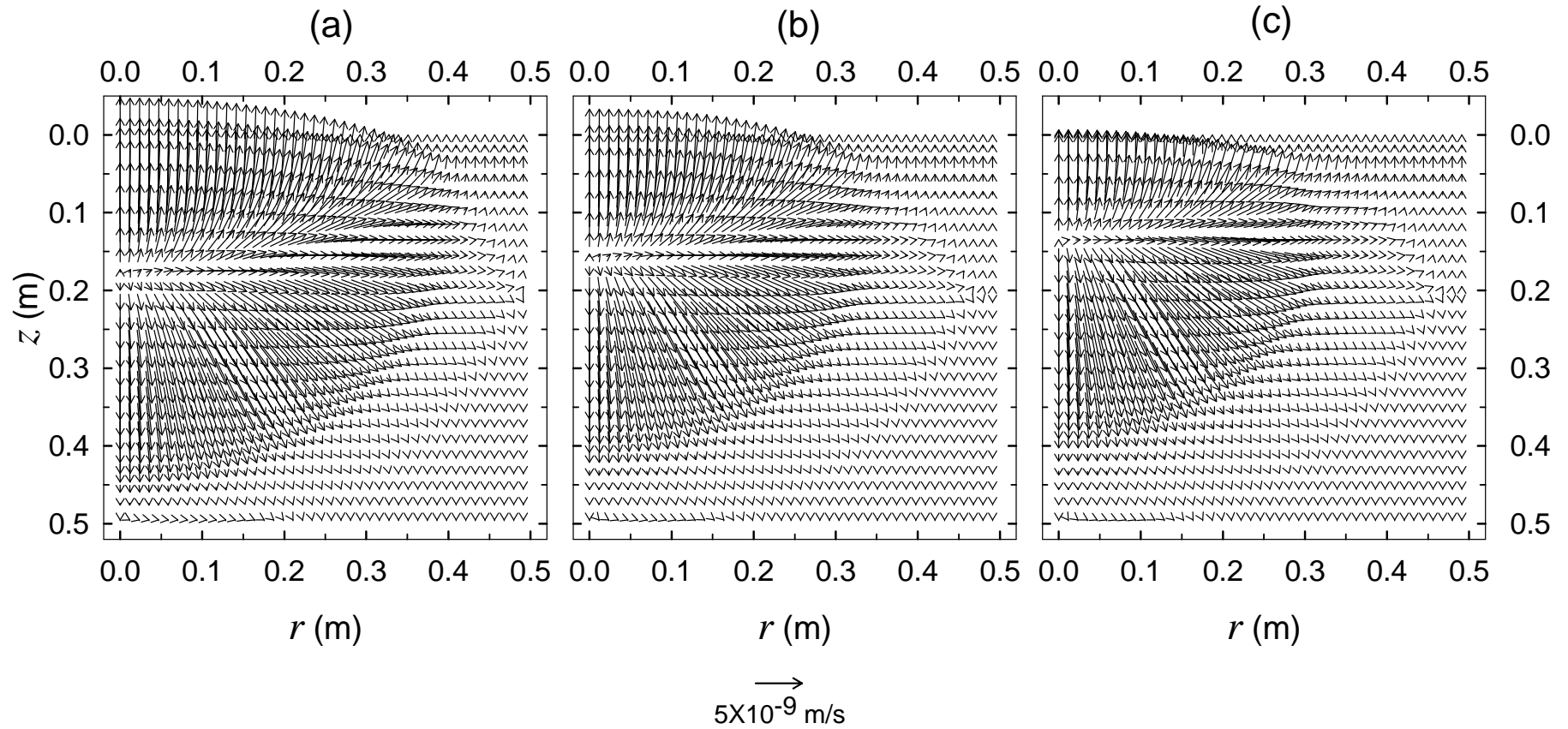


Figura 3.21. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del *Caso de estudio III*: suelo homogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p.

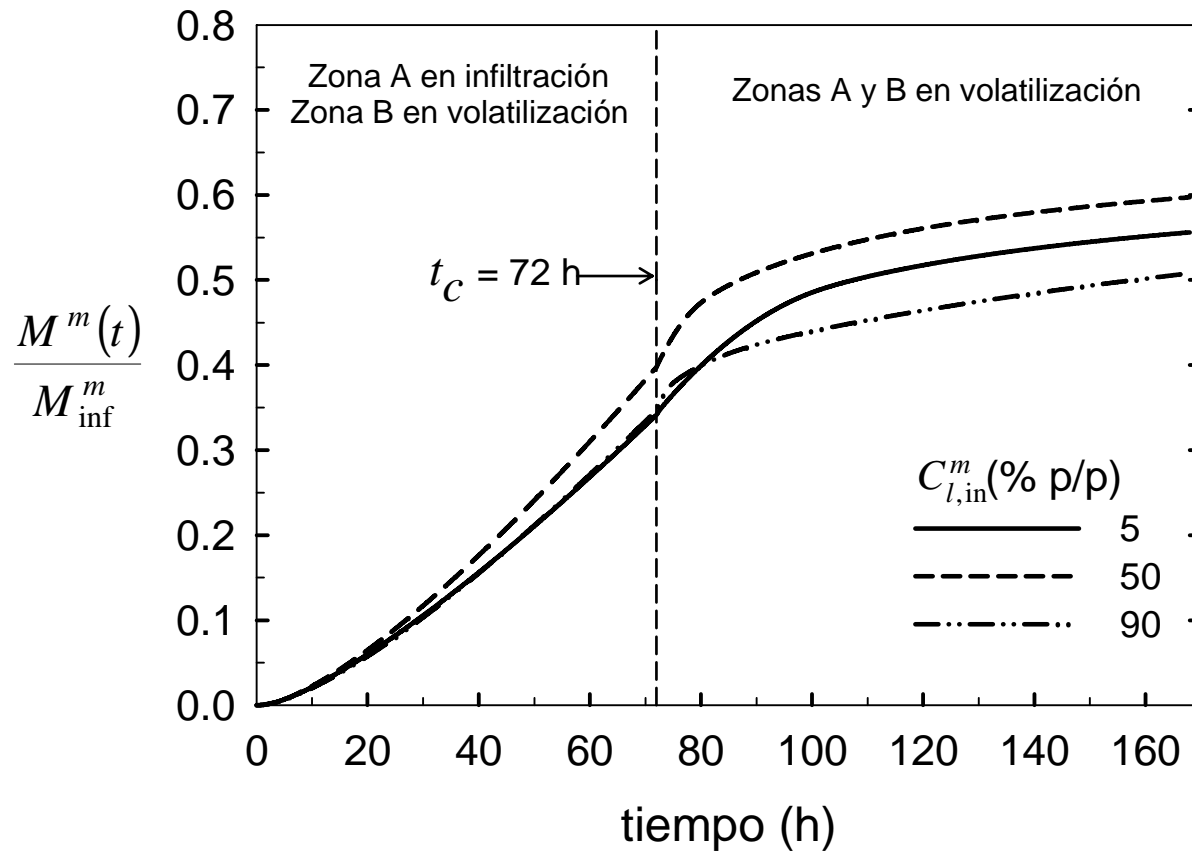


Figura 3.22. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el *Caso de estudio III*: suelo homogéneo.

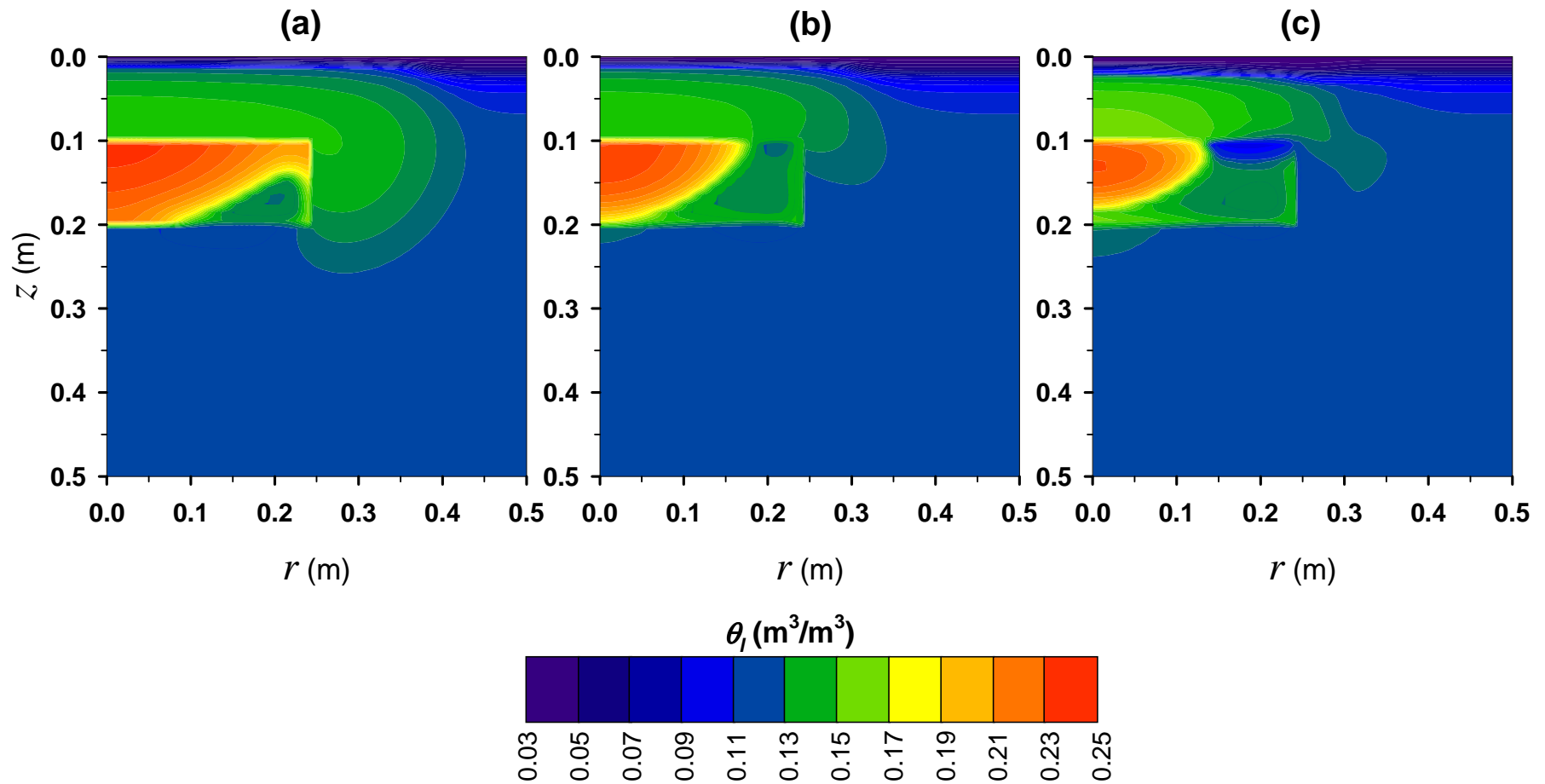


Figura 3.23. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo heterogéneo. Resultados del *Caso de estudio IV* obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p y (f) 90% p/p.

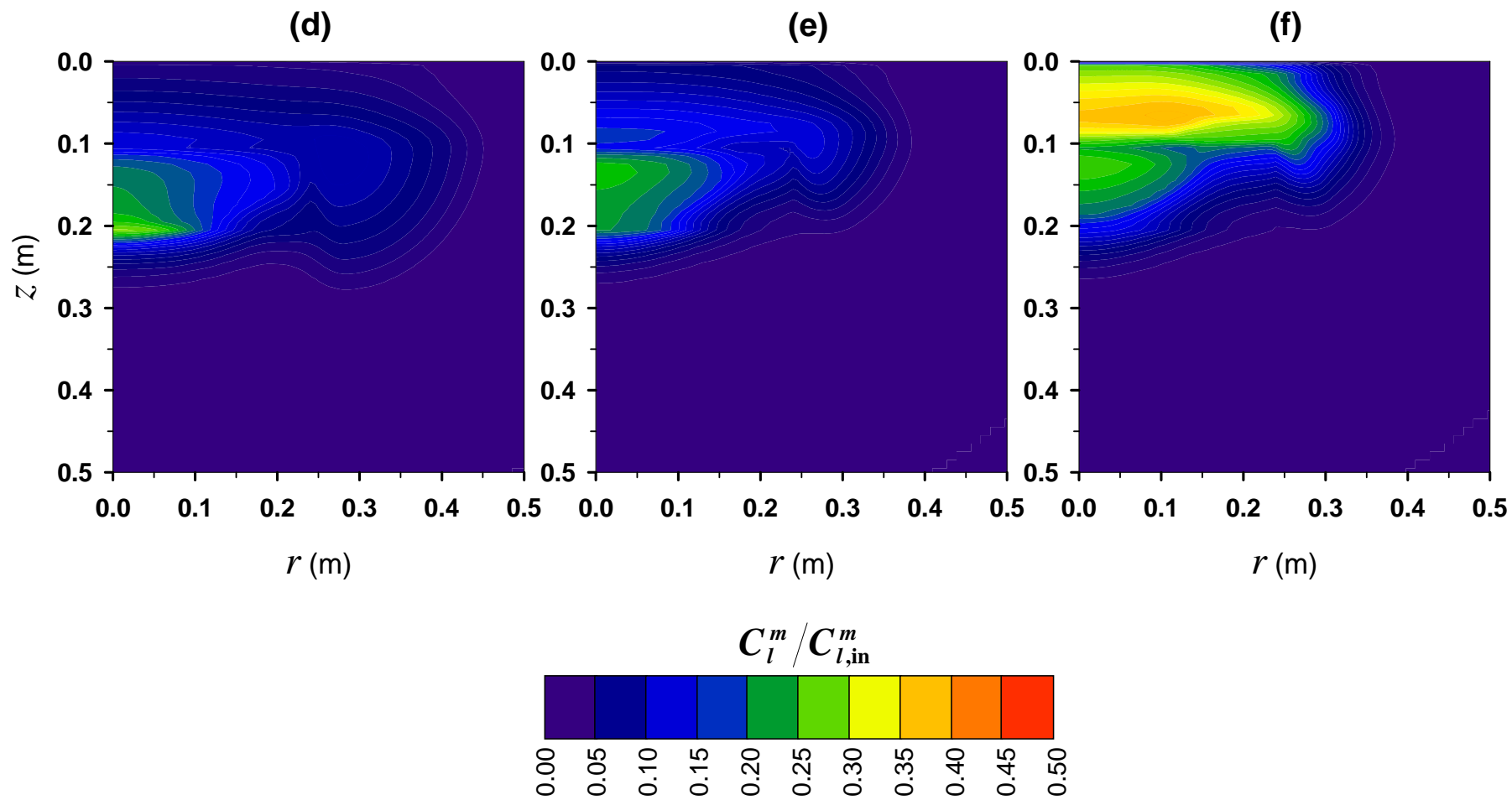


Figura 3.23. (Continuación).

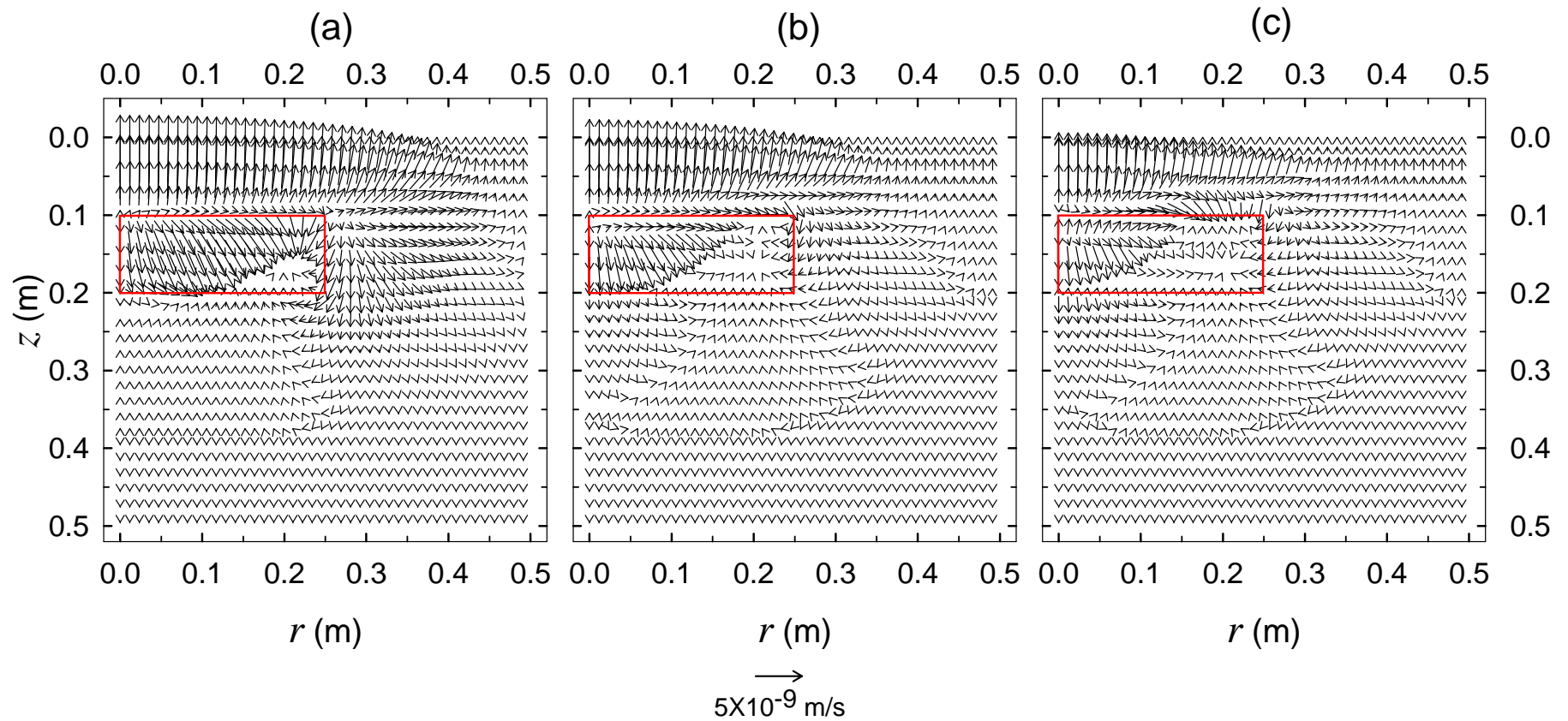


Figura 3.24. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del *Caso de estudio IV*: suelo heterogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. El rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso.

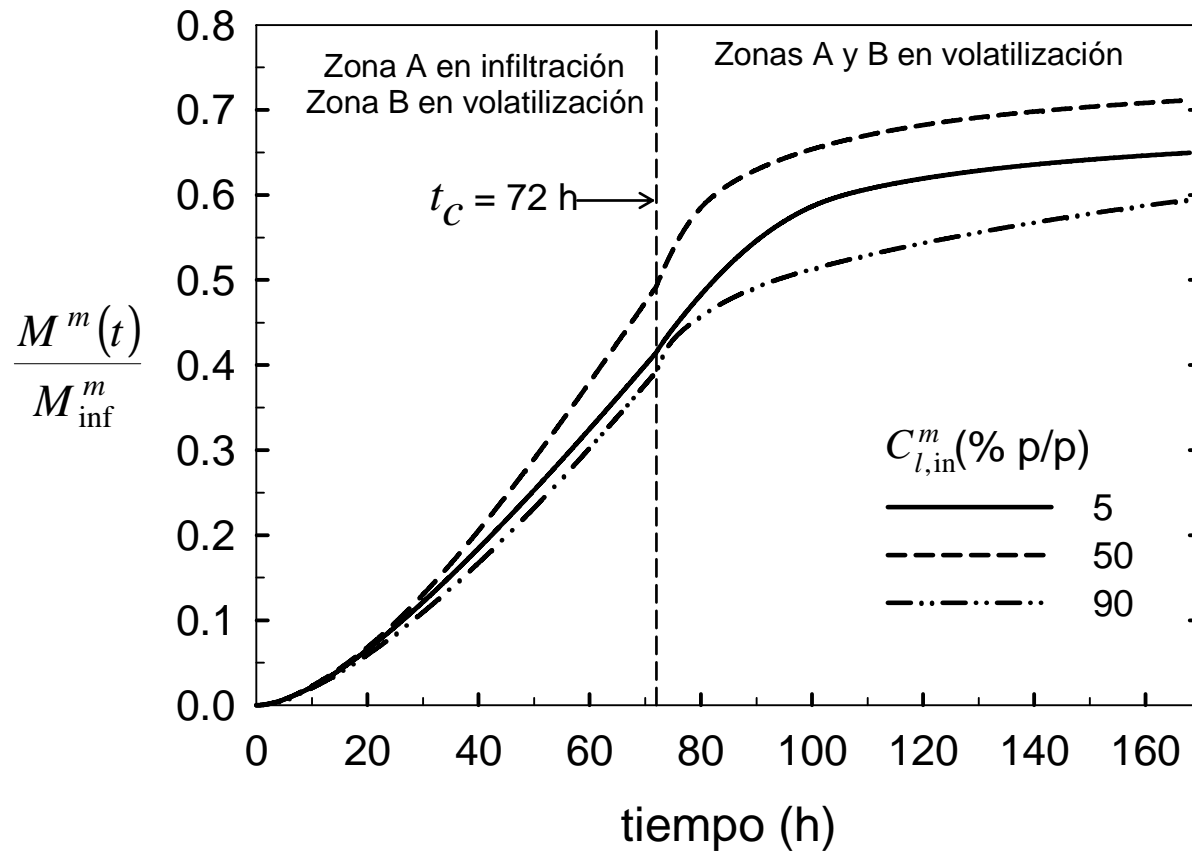


Figura 3.25. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el *Caso de estudio IV*: suelo homogéneo.

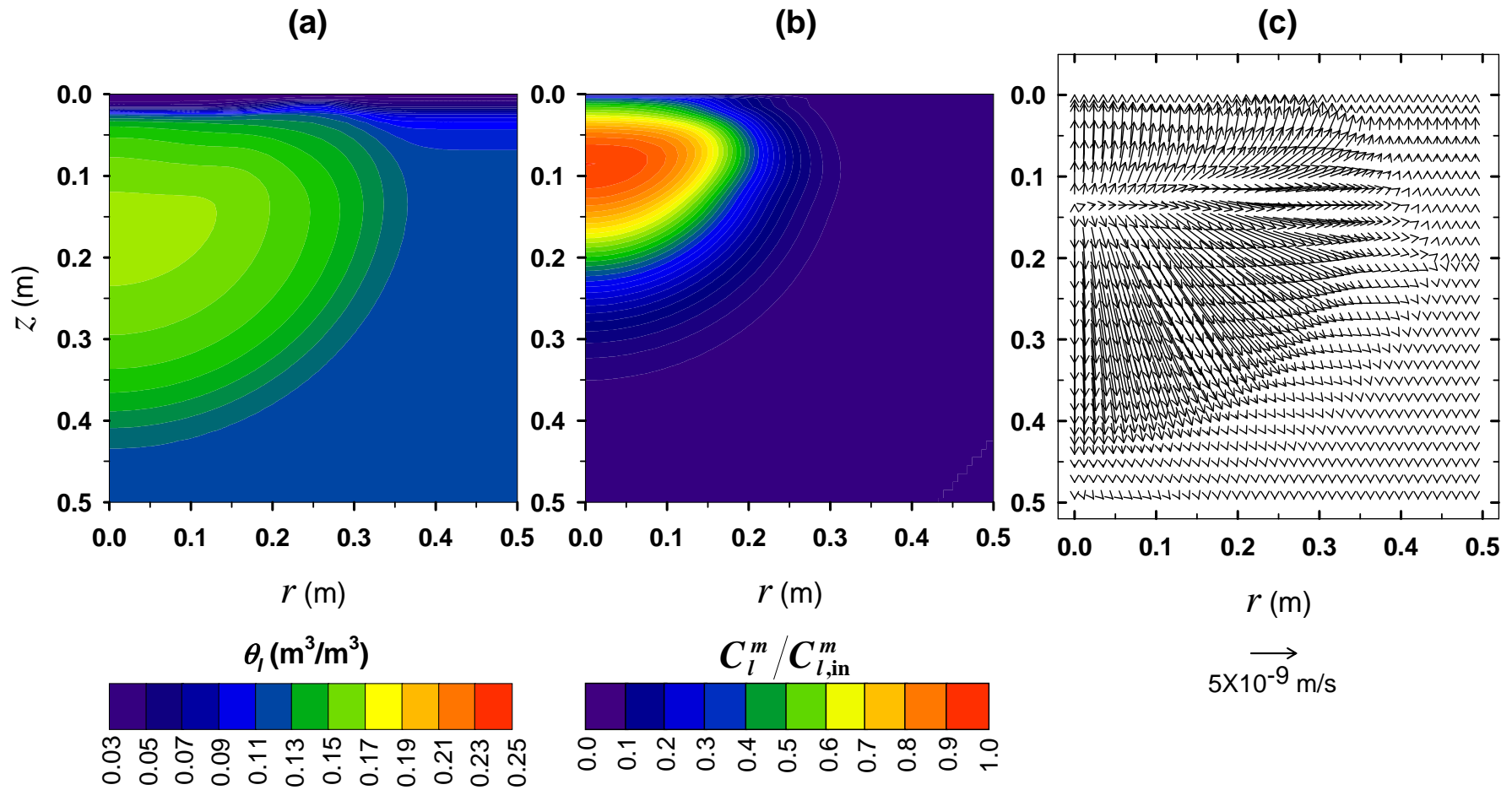


Figura 3.26. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,\text{in}}^m = 90\%$ p/p, en un suelo homogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida.

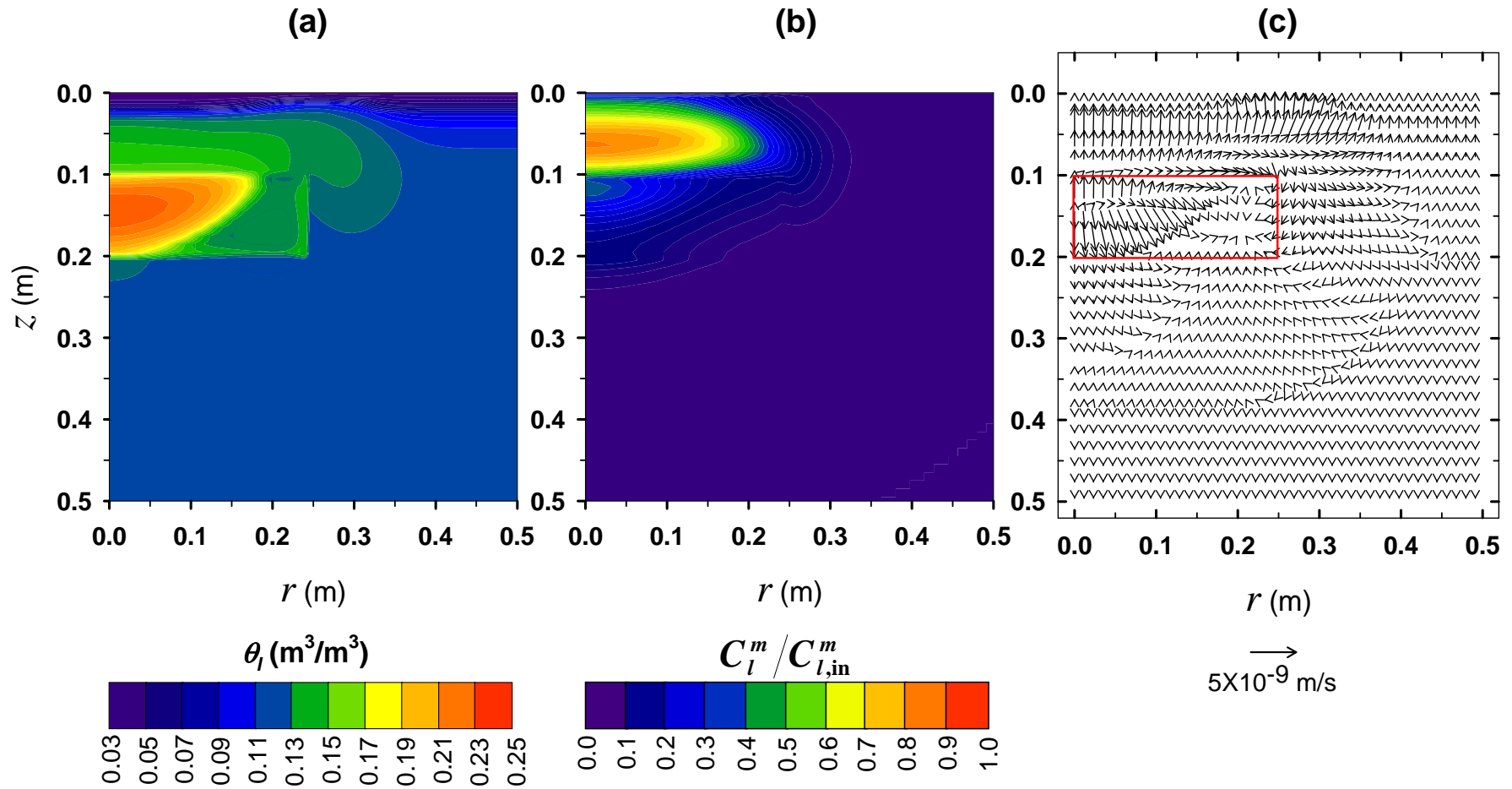


Figura 3.27. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p en un suelo heterogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida (el rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso).

CAPÍTULO 4

UNA FUNCIÓN DE RETENCIÓN QUE INCLUYE LA REGIÓN DE SEQUEDAD EXTREMA EN CONCORDANCIA CON LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE BET

4.1 INTRODUCCIÓN

La función de retención de una matriz porosa no saturada proporciona, para cada saturación, la diferencia de presión entre la fase mojante y la no mojante. El empleo de funciones que representen de forma adecuada la retención de agua es esencial en la predicción del transporte de agua y otros compuestos presentes en la fase líquida de la zona no saturada del suelo. Los dos modelos clásicos usados con mayor frecuencia han sido el propuesto por *Brooks y Corey* [1964] (BC) y el de *van Genuchten* [1980] (VG). Estos modelos deben su popularidad a que se ajustan fácilmente a los datos experimentales de retención de agua en la región húmeda, donde a menudo se espera que ocurra la mayor parte del flujo. Además, son funciones analíticas simples, que permiten fácilmente una descripción adecuada de la retención de agua con tres parámetros. En combinación sencilla con algunos modelos de conductividad [e.g., *Burdine*, 1953; *Mualem*, 1976], se obtienen funciones analíticas que describen la permeabilidad relativa, una característica altamente deseable y a menudo necesaria para representar la curva de retención de agua. Sin embargo, una de las desventajas de los modelos tradicionales de retención es que éstos están limitados a contenidos de agua mayores que el parámetro denominado “contenido residual de agua”, un supuesto físicamente no realista [*Nimmo*, 1991, *Groenevelt y Grant*, 2004].

Existen en la literatura varias extensiones empíricas al rango de sequedad, por ejemplo, *Fink y Jackson* [1973], *Ross et al.* [1991], *Campbell y Shiozawa* [1992], *Campbell et al.* [1993], *Rossi y Nimmo* [1994], y *Fayer y Simmons* [1995]. Tal como lo señalan *Rossi y Nimmo* [1994], una de las ventajas de un modelo de retención de agua que abarque todo el rango de saturación, es que con él se puede extrapolar de manera fiable la curva de retención

CAPÍTULO 4

de agua a contenidos menores que el punto más seco que puede ser medido, lo cual puede significar un ahorro sustancial en los tiempos de medición necesarios a succiones elevadas. Sin embargo, a pesar de que estas nuevas aproximaciones otorgan una representación más exacta en el extremo seco, al mismo tiempo poseen la desventaja de que el contenido de agua se anula a un valor finito de succión. [Rossi y Nimmo, 1994; Morel-Seytoux y Nimmo, 1999]. En condiciones de laboratorio (e.g., secado en horno a 105°-110 °C a temperatura ambiente y 50% de humedad relativa), el contenido de agua cero se define como sequedad de horno, condición que se asocia a una succión finita. Desde el punto de vista termodinámico, no puede existir equilibrio entre el vapor de agua y el agua en forma condensada en ausencia de esta última.

A pesar de que es bien sabido que estas nuevas funciones proporcionan una mejor representación de las características de retención del agua en el suelo, su uso y evaluación en modelos numéricos de transporte ha estado limitado. Hasta ahora, el estudio de *Andraski y Jacobson* [2000] parece ser el único donde se ha evaluado explícitamente el rendimiento de una función de retención de agua válida en todo el rango de saturación. Estos autores modificaron el modelo numérico UNSAT-H [Fayer y Jones, 1990] a objeto de incorporar la función de retención propuesta por *Rossi y Nimmo* [1994], y simularon el transporte de agua y energía en un suelo con capas durante un período de 3.85 años. Los resultados de este estudio muestran que las simulaciones efectuadas con la aproximación de Rossi-Nimmo (RN) se comparan favorablemente con aquellas en las cuales se emplea el modelo tradicional de BC, y que la función de RN puede mejorar la predicción del potencial matricial de agua en la región cercana a la superficie del suelo, particularmente bajo condiciones de extrema sequedad. El impacto que puede tener una curva de retención de agua sobre el transporte ha sido demostrado también por *Scanlon et al.* [2002], quienes observaron que el modelo de BC produce conductividades hidráulicas no saturadas mayores que las que se obtienen con el modelo de retención de VG, lo cual resulta en una sobrestimación de la evaporación y una subestimación del drenaje.

Por otra parte, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos casi secos se ve influenciada en gran medida por la humedad relativa [Chiou y Shoup, 1985; Chen et al., 2000a, 2000b; Chen y Rolston, 2000]. De este modo, es de esperar que una descripción más correcta del comportamiento de la humedad en suelos muy secos, pueda ayudar también a mejorar las simulaciones del transporte de agua y soluto. Usualmente, en los modelos de transporte en la zona no saturada de compuestos altamente adsorbibles se emplea, por un lado, una isoterma de adsorción de agua con la cual se determinan las distribuciones líquido-sólido

y gas-sólido del compuesto, y por otro, una curva de retención necesaria para la resolución del movimiento de líquido. Sin embargo, y sobretodo en condiciones de sequedad elevada, el uso simultáneo de una isoterma de adsorción de agua y una curva de retención representa una inconsistencia, puesto que ambas funciones dan cuenta de la relación entre contenido de líquido y presión matricial.

En este capítulo se propone un modelo fenomenológico de retención de agua, aplicable en todo el rango de saturaciones. La nueva función de retención preserva la funcionalidad del modelo de BC en el rango húmedo de la curva, a la vez que incorpora la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para describir el rango seco. La transición entre los fenómenos de adsorción pura y capilaridad pura se realiza por medio de una generalización de la isoterma de Bradely [Bradley, 1936]. Se investiga también el impacto de esta nueva aproximación sobre la modelización del transporte isotérmico de agua. Con el objeto de evaluar la exactitud y validez de la presente aproximación, se implementó la nueva función de retención en un modelo de transporte de agua con el cual se simuló un experimento de evaporación continua desde un suelo con un contenido inicial de agua bajo. Las simulaciones se compararon con resultados experimentales disponibles en la literatura.

4.1.1 OBJETIVOS

- (1) Proponer un nuevo modelo de retención de agua que represente mejor los fenómenos de adsorción en el rango de contenidos de agua muy bajos.
- (2) Ajustar la nueva función a 7 conjuntos de datos experimentales de retención de agua, ampliamente estudiados en la literatura.
- (3) Evaluar el impacto de la nueva curva de retención sobre el transporte isotérmico de agua, incorporándola en un modelo numérico.
- (4) Simular un experimento de evaporación continua desde un suelo con un contenido inicial bajo de agua, y comparar con datos experimentales recogidos de la literatura.
- (5) Determinar y cuantificar la importancia de los diferentes mecanismos de retención y estudiar las condiciones bajo las cuales predomina uno u otro.

4.2 MODELO DE RETENCIÓN DE AGUA

4.2.1 FORMULACIÓN

En la formulación del modelo de retención de agua que se propone en este trabajo, se ha seguido una metodología similar al procedimiento descrito por *Rossi y Nimmo* [1994]. Esto significa que en la región húmeda, la relación entre la presión matricial, $P_{M,w}$ (Pa), y el contenido volumétrico de agua θ_w (m^3/m^3), está dada por el modelo de Brooks-Corey [*Brooks y Corey*, 1964]. A diferencia de *Rossi y Nimmo* [1994], quienes adoptaron una corrección parabólica cerca de la saturación, en la presente formulación se considera que la función convencional de BC sigue siendo válida hasta la saturación. Esta parte del modelo no se modificó ya que una presión de entrada de aire (*air-entry pressure*) es necesaria para conseguir una descripción apropiada de la franja capilar, que es la zona de tensión saturada que limita con el nivel freático. En efecto, existe cierta evidencia [*Ippisch et al.*, 2006; *Vogel et al.*, 2000] que muestra que la inclusión de una presión de entrada de aire es necesaria cuando se emplean las aproximaciones estadísticas de Mualem o Burdine para describir la conductividad hidráulica no saturada. *Ippisch et al.* [2006] han demostrado que ignorar la existencia de una presión de entrada de aire puede resultar en una considerable sobrestimación de la conductividad hidráulica saturada, en el caso de estimación paramétrica inversa, o en una subestimación considerable de la conductividad no saturada cuando ésta se obtiene a partir de valores medidos de contenido volumétrico de agua.

Mientras que en el rango húmedo la curva de retención da cuenta de las fuerzas de capilaridad, en el rango seco la adsorción domina la relación entre el contenido de agua y las fuerzas que mantienen esta agua sujeta al suelo en su estado condensado. Varios autores han estudiado la adsorción de agua en diferentes suelos [*Puri et al.*, 1925; *Orchiston*, 1952; *Chiou y Shoup*, 1985; *Valsaraj y Thibodeaux*, 1988; *Rhue et al.*, 1989; *Pennell et al.*, 1992; *Amali et al.*, 1994; *Ruiz et al.*, 1998; *Chen et al.*, 2000; *de Seze et al.*, 2000]. Estos trabajos muestran que la adsorción de agua puede describirse a través de la isoterma convencional de BET [*Valsaraj*, 1995]. Esta isoterma de adsorción puede escribirse como

$$\frac{\theta_w}{\theta_{wm}} = \frac{Bx}{(1-x)[1+(B-1)x]} \quad (4.1)$$

donde

$$\theta_{wm} = W_m (1 - \varepsilon) \rho_s / \rho_w \quad (4.2)$$

es un pseudo contenido volumétrico de agua correspondiente a la cantidad de agua necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa, y θ_w es el contenido volumétrico de agua en el suelo. Además en (4.2), ρ_s (kg/m^3) es la densidad de la fase sólido-suelo, ρ_w (kg/m^3) es la densidad del agua líquida, y ε (m^3/m^3) es la porosidad. La capacidad másica de monocapa W_m (kg/kg) y B son parámetros característicos de la isoterma BET, mientras que x es la humedad relativa del aire al interior del suelo. La humedad relativa se relaciona con la presión matricial según la ecuación de Kelvin [e.g. *Bear y Bachmat*, 1991]

$$x = \exp\left(\frac{P \hat{V}_w}{R T}\right) \quad (4.3)$$

donde P (Pa) es la presión matricial, \hat{V}_w (m^3/mol) es el volumen molar de líquido para el agua, R ($\text{Pa m}^3/\text{K mol}$) es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura.

Cabe resaltar que, originalmente el potencial matricial se relacionó con las fuerzas de atracción, entre las que se incluirían las fuerzas capilares y adsorptivas. Tal como lo proponen *Baggio et al.* [1997], la definición de presión matricial puede ampliarse para incluir el fenómeno de adsorción. En esta definición se tiene que

$$P = -\frac{\Delta h}{\hat{V}_w} \quad (4.4)$$

donde Δh (J/mol) es la diferencia de entalpía entre el vapor de agua en fase gas y la fase líquida condensada o adsorbida, excluyendo la entalpía latente de vaporización. Bajo esta nueva definición, la presión matricial y la ecuación de Kelvin pueden aplicarse también en el rango de bajos contenidos de agua de cualquier curva de retención [*Gawin et al.*, 2002; *Schrefler*, 2004]. En este punto también es digna de mención la escala pF introducida por *Schofield* [1935], la cual siendo definida como el logaritmo de la altura de la columna de agua necesaria para dar una succión determinada, en realidad es el logaritmo de una diferencia de energía libre medida en una escala de gravedad. Citando textualmente a *Schofield* [1935], *the great virtue of energy relationships is that they hold irrespective of particular mechanisms.*

CAPÍTULO 4

Tal como lo explican claramente *Groenevelt y Grant* [2004], puesto que Schofield definió el pF como el logaritmo del potencial de Buckingham, esto significa que se refería a la componente de presión de la energía libre de Gibbs.

Lo que se propone en este trabajo es usar las ecuaciones (4.1) y (4.3) como parte de la curva de retención de agua en el suelo aplicable en la región “seca”. Mediante esta aproximación, a bajos contenidos de humedad la adsorción de agua en suelos y las curvas características de retención estarán descritas por el mismo mecanismo y la misma formulación.

Resumiendo, la curva de retención incluirá cuatro regiones distintas: (i) saturación del suelo cuando la presión matricial es mayor que la presión de entrada de aire

$$\theta_w = \varepsilon, \quad P \geq P_b \quad (4.5)$$

(ii) una relación de ley de potencia, que viene dada por el modelo de *Brooks y Corey* [1964], a contenidos de líquido elevados donde domina el mecanismo de retención capilar

$$\frac{\theta_w - \theta_r}{\varepsilon - \theta_r} = \left(\frac{P}{P_b} \right)^{-\lambda}; \quad P_1 \leq P \leq P_b \quad (4.6)$$

(iii) un comportamiento logarítmico a contenidos de agua bajos y moderados, donde la adsorción en multicapa va predominando progresivamente sobre las fuerzas capilares a medida que la humedad del suelo disminuye

$$\ln(-P) = a + b\theta_w + c\theta_w^2 + d\theta_w^3; \quad P_2 \leq P \leq P_1 \quad (4.7)$$

y (iv) una última región donde gobierna la adsorción y que viene descrita por la isoterma de adsorción de BET para $P < P_2$, tal como aparece en las ecuaciones (4.1)-(4.3).

Cuando c y d valen cero, la ecuación (4.7) se reduce a la isoterma de adsorción de Bradley [*Bradley*, 1936], que ha demostrado estar de acuerdo con datos experimentales [e.g. *Orchiston*, 1952]. De hecho, la extensión de esta ecuación a sequedad fue el supuesto básico que consideraron *Rossi y Nimmo* [1994] en el desarrollo de su modelo de retención.

Con el objeto de aplicar el presente modelo a un suelo determinado, es necesario conocer o ajustar los parámetros de la isoterma BET (W_m , B) y los parámetros de BC (P_b , θ_r , λ , ε). Los datos experimentales de adsorción de agua disponibles para varios suelos [e.g., *Orchiston*, 1952; *Amali et al.* 1994; *de Seze et al.*, 2000] muestran que la ecuación de BET (4.1) proporciona una buena representación hasta una humedad relativa igual a $x = 0.3$. Por otra parte, es bien sabido que los modelos clásicos de retención de agua operan bien en el rango de humedades donde las plantas pueden absorber agua, es decir, desde saturación hasta el punto de marchitamiento (tradicionalmente considerado como 15000 mbar). Por lo tanto, como regla general, se ha asumido que la ecuación (4.7) que modela la zona de transición es válida entre la presión de unión $P_2 \approx -162$ MPa (a 20 °C), que corresponde a una humedad relativa de $x_2 = 0.3$, y la presión de unión $P_1 = -15000$ mbar, correspondiente al punto de marchitamiento normalmente aceptado. De esta manera, los restantes parámetros desconocidos (a , b , c , d) pueden calcularse a partir de las condiciones que aseguran la continuidad de θ_w y su primera derivada en P_1 , a través de las ecuaciones (4.6) y (4.7), y en P_2 con las ecuaciones (4.7) y (4.1). Designando por θ_{w1} y θ_{w2} al contenido de agua en cada uno de los puntos de unión, estas ecuaciones de continuidad se expresan como

$$a + \theta_{w1}b + \theta_{w1}^2c + \theta_{w1}^3d = \ln(-P_1) \quad (4.8a)$$

$$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{1}{\lambda(\theta_{w1} - \theta_r)} \quad (4.8b)$$

$$a + \theta_{w2}b + \theta_{w2}^2c + \theta_{w2}^3d = \ln(-P_2) \quad (4.8c)$$

$$b + 2\theta_{w2}c + 3\theta_{w2}^2d = \frac{(1 - x_2)^2 [1 + (B - 1)x_2]^2}{\theta_{wm} B x_2 \ln(x_2) [1 + (B - 1)x_2^2]} \quad (4.8d)$$

En la Tabla 4.1 se da una lista de los parámetros de adsorción BET de agua en diferentes suelos, extraídos de datos experimentales disponibles en la literatura. A la luz de los datos es evidente que estos parámetros dependen del suelo, y varían en un rango de $0.04 \text{ mg/g} \leq W_m \leq 39.8 \text{ mg/g}$ y $5 \leq B \leq 128.07$. En ausencia de datos experimentales, se podrían tomar como primera estimación el promedio de los valores que aparecen en la Tabla 4.1, que son $W_m = 13.4 \text{ mg/g}$ y $B = 23.8$. Los parámetros (λ , θ_r , ε , P_b) de la curva de retención de BC también dependen del tipo de suelo. Afortunadamente, se disponen de procedimientos para la estimación de estos parámetros a partir de otras propiedades del suelo que son más

CAPÍTULO 4

fáciles de medir. Por ejemplo, *Rawls y Brakensiek* [1989] dan un promedio de los parámetros de BC para las distintas clases texturales de suelo, además de correlaciones empíricas para estimar estos parámetros a partir de la porosidad y los porcentajes de arena y arcilla.

Sin embargo, cuando se disponen de datos experimentales, el procedimiento normal que se propone aquí consiste en dos etapas. Primero, se ajusta la isoterma BET de adsorción (parámetros W_m , B) en el rango de humedad relativa menores que $x_2 = 30\%$, siguiendo el procedimiento usual descrito por otros autores [e.g. *Chen et al.*, 2000a; *de Seze et al.*, 2000]. El segundo paso consiste en ajustar el conjunto de parámetros (λ , θ_r , ε , P_b) minimizando el error global de la función de retención de agua por tramos, y el conjunto de parámetros (a , b , c , d) determinado a partir de la resolución del sistema lineal de ecuaciones (4.8). En la mayoría de los casos, la porosidad es un parámetro medido, lo cual reduce a tres el número de parámetros de BC que deben ajustarse. La curva de retención de agua por tramos propuesta en este trabajo se ajustó a seis conjuntos de datos extraídos del estudio de *Campbell y Shiozawa* [1992], y a un conjunto de datos perteneciente a *Schofield* [1935]. *Rossi y Nimmo* [1994] y *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999] chequearon sus modelos empleando los mismos conjuntos de datos experimentales. La Figura 4.1 muestra que hay una buena concordancia entre la actual curva de retención y los datos experimentales respectivos. En el ajuste de los parámetros de BC se utilizó una transformación logarítmica, de modo de obtener homogeneidad en la varianza de los datos. La función objetivo para la optimización fue el cuadrado de la raíz del error cuadrático medio (RMSE, por “*root mean square error*”)

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\log M_i - \log P_i)^2} \quad (4.9)$$

donde M_i y P_i corresponden a los valores medidos y predichos de la presión matricial, respectivamente, y N es el número total de mediciones. En la Tabla 4.2 se dan los parámetros de ajuste obtenidos para cada suelo a través de la estrategia descrita anteriormente. Adicionalmente, en la Tabla 4.3 se han incluido los valores de R^2 correspondientes al ajuste de la isoterma BET, el RMSE (ecuación 4.9), y las discrepancias máxima y promedio para θ_w obtenidas entre la aproximación propuesta en este trabajo y los datos experimentales, calculadas en el rango de potencial matricial inferior a -15000 mbar (punto de marchitamiento). En general, todas las funciones de retención de agua válidas en todo el rango de saturaciones se ajustan razonablemente bien a los datos experimentales. Es evidente

que la mayoría de las diversas propuestas son similares, puesto que en cada una se ajustan los parámetros pertinentes con el objeto de minimizar el error. Las ventajas de usar un modelo dado radican en su complejidad (número de parámetros), y en si el procedimiento utilizado para construir la curva de retención involucra o no el reajuste de datos experimentales [Webb, 2000]. Una diferencia importante entre el presente modelo y otras aproximaciones radica en el comportamiento de la curva a medida que θ_w tiende a cero. Mientras que la mayoría de las funciones que son válidas para todo contenido de agua consideran que a contenido de agua nulo la succión es igual al valor límite de 10^7 cm (valor asumido a sequedad de horno), la función que se propone en este trabajo tiende a infinito tal como se predice en las teorías de adsorción. Es importante destacar que el valor límite de succión de 10^7 cm, asumido por *Morel-Seytoux* y *Nimmo* [1999], no puede considerarse como valor universal, a diferencia de lo que establecen *Groenevelt* y *Grant* [2004]. Por ejemplo, para el suelo #7 (Rothamsted) del conjunto de datos utilizado por *Morel-Seytoux* y *Nimmo* [1999], estos autores tuvieron que cambiar el valor límite de succión por 5×10^7 cm, de modo de obtener un ajuste apropiado de la curva de retención. También, *Chen et al.* [2000] ajustaron la isoterma de Bradley a sus datos experimentales de adsorción de agua sobre el suelo franco limoso Yolo, a 24.5 °C, obteniendo una succión límite igual a 1.7×10^7 cm. Indudablemente, a efectos prácticos la ley logarítmica, expresada en la forma de la isoterma de Bradley, representa de manera muy apropiada el estado del suelo en el rango seco. Sin embargo, esta isoterma tiene el inconveniente de predecir una situación físicamente imposible donde el potencial matricial tiene un valor finito para un contenido de agua nulo. Debe tenerse en cuenta que este contenido de agua cero es “ficticio”, dado que se ha definido como el contenido de agua presente en el suelo para una humedad relativa del 1%, obtenida al fijar una combinación dada de temperatura y humedad relativa en el laboratorio [*Schofield*, 1935; *Groenevelt* y *Grant*, 2004]. Una de las ventajas de la aproximación que se propone en este trabajo es que resuelve esta inconsistencia, ya que en el rango de sequedad extrema la isoterma de adsorción BET gobierna la relación que existe entre presión y contenido de agua.

4.2.2 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA NO SATURADA

Se han desarrollado varios modelos para calcular la permeabilidad relativa a partir de la curva de retención de agua. BC emplearon la ecuación de *Burdine* [1953] para calcular las permeabilidades relativas a partir de la función de retención que ellos han propuesto. Con el fin de ser consistentes con el modelo BC que aquí se adopta en la zona cercana a saturación, en este trabajo, también se ha optado por la ecuación de *Burdine* para el cálculo de la

CAPÍTULO 4

conductividad hidráulica no saturada en todo el rango de saturaciones. La ecuación de Burdine es

$$k_{rw} = S^2 \frac{I(S)}{I(1)} \quad (4.10)$$

donde $S = \theta_w/\varepsilon$ es la saturación de agua e $I(S) = \int_0^S d\chi/P(\chi)^2$. En el modelo de Burdine se asume que el medio poroso es un haz de capilares a través de los cuales el agua se mueve conducida por gradientes de presión, y donde el radio hidráulico depende de la presión capilar y el grado de saturación. Este tipo de modelo no puede aplicarse a la región BET de la curva propuesta ya que en esta zona, como resultado de las fuerzas hidrodinámicas, el agua adsorbida no tiene movilidad. Con esta consideración, la integral en la ecuación (4.10) da

$$I(S) = \begin{cases} 0; & 0 \leq S \leq S_2 \\ I_{iii}(S); & S_2 \leq S \leq S_1 \\ I_{iii}(S_1) + \frac{\lambda}{\lambda + 2} \frac{(1 - S_r)}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{e1}^{1+2/\lambda}); & S_1 \leq S \leq 1 \end{cases} \quad (4.11)$$

donde $S_e = (S - S_r)/(1 - S_r)$ es la saturación efectiva de agua, S_k ($k = 1, 2$) es la saturación correspondiente a la presión de unión P_k y

$$I_{iii}(S) = e^{-2a} \int_0^S \exp[-2\varepsilon(b\chi + c\varepsilon\chi^2 + d\varepsilon^2\chi^3)] d\chi \quad (4.12)$$

representa la función integral de Burdine en la región de comportamiento logarítmico (ecuación 4.7) y debe calcularse numéricamente en cada caso.

4.2.3 EVALUACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RETENCIÓN EN UN MODELO DE TRANSPORTE DE AGUA

Con el objeto de evaluar la exactitud de la aproximación que se propone en este trabajo, la nueva función de retención de agua se implementó en un simulador numérico de transporte de agua. Para tal efecto, conviene que el escenario de simulación implique el desarrollo de condiciones de contenidos de agua muy bajos, para las cuales el mecanismo de adsorción BET gobierna la relación entre presión matricial y humedad. El ejercicio de prueba que se propone a continuación se divide en dos partes. Primero, se presentan las ecuaciones que gobiernan el transporte de agua y se presentan también algunos detalles de la implementación numérica. A continuación, se utiliza el modelo de transporte de agua junto con la nueva función de retención para simular uno de los experimentos de *Chen et al.* [2000b], para una condición inicial de bajo contenido de agua. En este experimento se estudió la evaporación continua de una columna de suelo bajo condiciones atmosféricas de humedad relativa variable. Por lo tanto, al menos cerca de la superficie donde ocurre la evaporación, se espera que el suelo alcance condiciones de contenido de líquido muy bajo ($\theta_w < 0.10$), para las cuales la función de retención de agua se encuentra dominada por la rama BET de la presente aproximación (ecuación 4.1).

Ecuaciones básicas de transporte e implementación numérica

El sistema de estudio consiste en un suelo no saturado donde coexisten las fases líquida (*l*), gaseosa (*g*) y sólida (*s*). Para derivar las ecuaciones del modelo de transporte, se asume que (i) el sistema del suelo se encuentra bajo condiciones isotérmicas, (ii) el agua está en equilibrio dentro de todas las fases y en todo momento, (iii) la advección de la fase gas es despreciable y (iv) las variaciones espaciales sólo se consideran en la dirección vertical, *z* (profundidad). La ecuación de conservación de masa para el agua puede describirse por [*Silva y Grifoll, 2007*]

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_w \rho_w + \theta_g \rho_v) = - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_w q_l + J_{Wg}) \quad (4.13)$$

donde ρ_w (kg/m^3) es la densidad del agua líquida, θ_i (m^3/m^3) es la fracción volumétrica de la fase *i* ($i = w, g$), ρ_v (kg/m^3) es la densidad (concentración másica) del vapor de agua, y q_l (m/s) es la descarga específica de la fase líquida, que viene dada por la ley generalizada de Darcy [*Bear y Bachmat, 1991*]

CAPÍTULO 4

$$q_l = -\frac{k k_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \rho_w g \right) \quad (4.14)$$

En la ecuación (4.14), k es la permeabilidad intrínseca del suelo (m^2), g (m/s^2) es la aceleración de gravedad, k_{rw} es la permeabilidad relativa (adimensional) y μ_w ($kg/m\cdot s$) es la viscosidad dinámica del agua. El flujo difusivo de vapor de agua, J_{Wg} ($kg/m^2 s$), se expresa como [Bear y Bachmat, 1991]

$$J_{Wg} = -\theta_g D_{Wg} \frac{\partial \rho_v}{\partial z} \quad (4.15)$$

donde D_{Wg} (m^2/s) es el coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua en el aire dentro del medio poroso. La densidad del vapor de agua se calculó suponiendo comportamiento de gas ideal e incorporando la corrección por efecto de la curvatura de la interface gas-líquido, de acuerdo con la ecuación de Kelvin [Bear y Bachmat, 1991]

$$\rho_v = \frac{p^* M_w}{R T} x \quad (4.16)$$

donde p^* (Pa) es la presión de vapor a la temperatura T (K), $M_w = 0.018016$ kg/mol es la masa molecular de agua y $R = 8.314$ Pa m^3/K mol es la constante universal de los gases.

La condición de frontera en la superficie se ha tratado de manera dinámica, aplicando un flujo de evaporación N_{w0} ($kg/m^2 s$). Este flujo se calculó teniendo en cuenta las limitaciones a la transferencia de masa desde la superficie del suelo al seno de la atmósfera [Brutsaert, 1982], esto es

$$N_{w0} = k_{w0} (\rho_{wbk} - \rho_{v0}) \quad (4.17)$$

donde k_{w0} (m/s) denota el coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua, ρ_{wbk} (kg/m^3) es la densidad del vapor de agua de fondo en la atmósfera, mientras que ρ_{v0} (kg/m^3) es la densidad del vapor de agua en la superficie del suelo. Como condición de

frontera en el fondo se asumió que el flujo difusivo y el gradiente de presión matricial son nulos.

El coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua, D_{Wg} (m^2/s), se calculó como

$$D_{Wg} = \frac{D_{W0g}}{\tau_g} \quad (4.18)$$

donde D_{W0g} (m^2/s) es el coeficiente de difusión molecular del agua en la fase gaseosa, y τ_g (adimensional) es la tortuosidad de la fase gaseosa. Esta última se evaluó a través del primer modelo de Millington y Quirk [Jin y Jury, 1996], i.e. $\tau_g = \epsilon^{2/3}/\theta_g$.

La ecuación diferencial parcial que gobierna el transporte de agua (ecuación 4.13), se discretizó espacial y temporalmente en forma algebraica, mediante el método de volúmenes finitos con un esquema de integración en el tiempo totalmente implícito (*backward Euler*) [Patankar, 1980]. Esta ecuación discretizada se resolvió con la presión matricial como incógnita, mediante el método iterativo multivariable de Newton-Raphson [Kelley, 1995], con la matriz Jacobiana calculada por medio de una aproximación en diferencias finitas [Kelley, 1995; Press et al., 1986-1992] y el algoritmo numérico que se describe en el capítulo 2. La profundidad total del suelo para el dominio de simulación fue de 20 cm. Se empleó una malla espacial uniforme con un espaciamiento de $\Delta z = 0.1$ cm, y un paso de tiempo variable limitado por un valor máximo de 144 s, tal como se hizo en los trabajos de Chen et al. [2000b] y Chen y Rolston [2000].

Simulación del transporte de agua

El modelo de transporte de agua descrito previamente junto con la función de retención de agua que se propone en este trabajo, se utilizó para simular el experimento LW2 con bajo contenido inicial de agua conducido por Chen et al. [2000b]. En este experimento, una columna de suelo de 20 cm de longitud se sometió a una condición de evaporación continua en la superficie. La humedad relativa del gas de barrido se varió alternativamente entre condiciones secas y húmedas (N_2 seco, con humedad relativa del 0%; aire húmedo, con humedad relativa del 97%). La secuencia que define la concentración de fondo del agua en el gas de barrido, ρ_{wbk} (ecuación 4.17) fue la siguiente: aire húmedo – N_2 seco – aire húmedo – N_2 seco – aire húmedo. Se utilizó el suelo Yolo de tipo franco limoso, para el cual los

CAPÍTULO 4

parámetros de adsorción BET son [*Chen et al.*, 2000a]: $B = 128.07$ y $W_m = 15$ (mg/g). Las mediciones de adsorción se efectuaron en el rango de humedades relativas comprendido entre aproximadamente 5% hasta casi el 100%. Además, *Chen et al.* [2000b] midieron la presión matricial a diferentes contenidos de agua, empleando para ello una celda de presión Tempe y una placa de presión, y posteriormente ajustaron los datos a la curva de retención de agua de Campbell [*Campbell* 1974]. Debido a la falta de datos experimentales explícitos en el trabajo de *Chen et al.* [2000b], se ha utilizado la curva de retención ajustada por estos autores y los datos experimentales de adsorción dados por *Chen et al.* [2000a], con el objeto de ajustar la función de retención de agua que se propone en el presente trabajo (ecuaciones 4.1, 4.5, 4.6 y 4.7). Adicionalmente, se ha incluido la porosidad como un parámetro de ajuste, obteniendo un valor de $\varepsilon = 0.55$. Hay que notar que *Chen et al.* [2000b] no dan explícitamente este parámetro, pero sí señalan que la porosidad se obtuvo a partir de las densidades de partícula y del suelo. Suponiendo una densidad de partícula sólida igual a 2.65 g/cm^3 , y considerando que para el experimento LW2 la densidad del suelo medida fue de 1.27 g/cm^3 , la porosidad estimada es de $\varepsilon = 0.52$, valor muy cercano a la porosidad ajustada. En las Tablas 4.2 y 4.3 se presentan los parámetros de ajuste y una medida de su exactitud, respectivamente. En la Figura 4.2 se muestra la curva de retención que se propone en este trabajo, ajustada mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, junto con los datos experimentales de adsorción de agua y la curva de retención de Campbell obtenidos por *Chen et al.* [2000b].

Los valores del coeficiente de difusión molecular D_{w0g} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se tomaron de *Chen et al.* [2000b], siendo $2.60 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para el vapor de agua en aire, y $2.64 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para el vapor de agua en N_2 . A partir del mismo experimento LW2 se midieron el coeficiente de transferencia de materia del vapor de agua en la superficie del suelo, resultando en un valor de $2.36 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, y la conductividad hidráulica saturada que fue igual a $2.94 \times 10^{-6} \text{ m/s}$. La función integral de Burdine en la región de comportamiento logarítmico (ecuación 4.12) se calculó numéricamente mediante una regla trapezoidal extendida con una exactitud fraccional igual a 10^{-6} [*Press et al.*, 1986-1992]. Como se ha descrito anteriormente, el experimento de evaporación consistió en cinco períodos: un primer período con aire húmedo, desde 0 hasta 150.8 h; un primer período con N_2 seco, desde 150.8 hasta 268.3 h; un segundo período con aire húmedo, desde 268.3 hasta 385.7 h; un segundo período con N_2 seco, desde 385.7 hasta 500 h y un tercer y último período con aire húmedo, desde 500 hasta 623.4 h.

Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones efectuadas con la nueva curva de retención y el modelo de transporte de agua, fueron muy similares a los de *Chen et al.*

[2000b]. En la Figura 4.3(a) se aprecia que existe una buena concordancia del porcentaje de masa remanente en el suelo entre los valores medidos y los simulados a lo largo del tiempo. Las variaciones de peso son bien capturadas por el modelo de transporte y la nueva curva de retención de agua, con una diferencia máxima del 1.28% entre los datos y los valores calculados. En la Figura 4.3(b) se muestran los perfiles medidos y simulados de contenido volumétrico de agua, al final del experimento. Ambas curvas son similares, excepto cerca de la superficie del suelo donde el contenido volumétrico de agua simulado es $0.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ mayor que el valor medido. Es importante destacar que las mediciones de contenido de agua cerca de la superficie son más difíciles de obtener, debido al fácil desarrollo en esta zona de gradientes pronunciados de las distintas variables.

En la Figura 4.4 se muestra la dinámica del contenido volumétrico de agua a dos profundidades distintas, tanto los resultados de las medidas como los calculados. En esta figura se observa que los contenidos de agua simulados siguen la tendencia general de los valores medidos, pero no coinciden perfectamente con los datos experimentales, en especial en la región cercana a la superficie del suelo. Cabe notar que las mediciones efectuadas con la técnica de *Time Domain Reflectometry* (TDR) proporcionan un valor promedio del contenido volumétrico de agua entre los rodillos de cada sonda. En las mediciones realizadas a una altura nominal de 1 cm, la separación entre los rodillos de las sondas TDR es de 1 cm. De este modo, asumiendo que el diámetro de cada rodillo es de 3 mm ($\sim 1/8''$), el contenido de agua medido a una profundidad nominal de 1 cm será, en realidad, un valor promedio entre 0.35 y 1.65 cm. En la Figura 4.4, las líneas sólidas corresponden a la evolución del contenido de agua a 0.35 y 1.65 cm de profundidad. Los valores experimentales reportados a una profundidad nominal de 1 cm deberían caer dentro de estas dos líneas. Puede verse que los datos experimentales están dentro de esta banda durante los períodos con aire húmedo, pero la mayor parte de los valores caen fuera durante los períodos con N_2 seco. Por otra parte, a una profundidad de 10 cm, el contenido volumétrico de agua se midió mediante una sonda TDR con rodillos separados por una distancia de 2 cm. Como se aprecia en la Figura 4.4, las dos líneas calculadas prácticamente coinciden con los datos experimentales durante el primer período con aire húmedo y los períodos con N_2 seco. A partir del primero período con N_2 seco, las líneas simuladas comienzan a desviarse entre sí, alcanzando una diferencia máxima del 8.3% al final de la simulación. A pesar de esta diferencia, los datos experimentales caen dentro de las dos líneas calculadas que representan la altura nominal de la sonda TDR. Esta figura muestra claramente cómo varía durante la simulación el mecanismo que domina la retención de agua en el suelo a una profundidad dada. Para el suelo franco limoso Yolo, el

CAPÍTULO 4

contenido de agua que limita la región donde domina el mecanismo de adsorción BET es igual a $0.027 \text{ (m}^3/\text{m}^3)$. Para contenidos de agua mayores que este valor y menores que $\theta_{w1} = 0.114 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (punto de marchitamiento), la retención de agua está gobernada por la isoterma generalizada de Bradley. Por encima de θ_{w1} dominan el mecanismo de retención capilar.

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 4.4, durante los períodos con N_2 seco, el contenido de agua simulado, cerca de la superficie del suelo, cae dentro de la región de adsorción BET. Esto indica que los niveles extremadamente bajos de contenido de agua de esta región seca se pueden alcanzar bajo condiciones naturales de evaporación. Por otro lado, en los experimentos de *Chen et al.* [2000b] se midió la humedad relativa en superficie y a varias profundidades. Estas mediciones resultaron en humedades relativas muy por debajo del 30% durante los períodos con N_2 seco. Esto indica que, al menos en superficie, el contenido de agua está gobernado por los mecanismos de adsorción, los cuales quedan bien descritos a través de la curva de retención que se ha propuesto en esta tesis. Además, es de esperar que estas condiciones de extrema sequedad se obtengan de manera natural en regiones áridas o semiáridas.

Además, a partir de esta simulación particular puede deducirse que, al implementar la nueva función de retención en un modelo de transporte de agua, las predicciones son comparables a los resultados obtenidos a partir de las simulaciones efectuadas con otras curvas de retención válidas para cualquier grado de saturación, a la vez que preserva la descripción del mecanismo de adsorción a bajos contenidos de agua.

Finalmente, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos en gran parte se ve influenciada por la humedad relativa [*Chiou y Shoup*, 1985; *Chen et al.*, 2000a, 2000b; *Chen y Rolston*, 2000]. Por lo tanto, cabe esperar que una descripción físicamente más correcta del comportamiento de la humedad en un suelo muy seco pueda mejorar las simulaciones del transporte y volatilización de compuesto químico. En los modelos de transporte en la zona no saturada de solutos altamente adsorbibles, se asume que las relaciones de equilibrio sólido-gas y sólido-líquido están influenciadas por la fracción del área superficial del sólido que no está cubierta por moléculas de agua. Estudios previos han demostrado que esta fracción se calcula mejor a lo largo de todo el rango de contenido de agua en términos de la humedad relativa y el parámetro B de la isoterma de adsorción BET, ecuación (4.1) [*Hill*, 1946; *Chen et al.*, 2000a].

BIBLIOGRAFÍA

- Amali, S., L. W. Petersen y D. E. Rolston (1994), Modeling multicomponent volatile organic and water vapor adsorption on soils, *J. Hazardous Mater.* 36, 89-108.
- Andraski, B. J. y E. A. Jacobson (2000), Testing a full-range soil water retention function in modeling water potential and temperature, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3081-3089.
- Baggio, P., C. Bonacina y B. A. Schrefler (1997), Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media, *Transport Porous Med.* 28, 233-251.
- Bear, J. y Y. Bachmat (1991), *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers, Dordrecht.
- Bradley, R. S. (1936), Polymolecular adsorbed films, *J. Chem. Soc.* 139, 1467-1474.
- Brooks, R. H. y A. T. C Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, in *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Brutsaert, W. (1982), *Evaporation into the atmosphere*, Kluwer academic publishers, Norwell.
- Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data, *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Campbell, G. S. (1974), A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data, *Soil Sci.* 117, 311-314.
- Campbell, G. S. y S. Shiozawa (1992), Prediction of hydraulic properties of soils using particle size distributions and bulk density data, in *International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Univ. of Calif. Press, Berkeley.
- Campbell, G. S., J. D. Jungbauer Jr., S. Shiozawa y R. D. Hungerford (1993), A one-parameter equation for water sorption isotherms of soils, *Soil Science* 156(5), 302-305.
- Chen D., D. E. Rolston y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen D., D. E. Rolston y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen D. y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Chiou, C. T. y T. D. Shoup (1985), Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-1200.
- de Seze, G., K. T. Valsaraj, D. D. Reible y L. J. Thibodeaux (2000), Sediment-air equilibrium partitioning of semi-volatile hydrophobic organic compounds. Part 1. Method development and water vapor sorption isotherm, *Sci. Total Environ.* 253, 15-26.

CAPÍTULO 4

- Fayer, M. J. y T. L. Jones (1990), UNSAT-H Version 2.0: Unsaturated soil water and heat flow model, *Publ. PNL-6779*, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.
- Fayer, M. J. y C. S. Simmons (1995), Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.* 31, 1233-1238.
- Fink, D. H. y R. D. Jackson (1973), An equation for describing water vapor adsorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 116, 256-261.
- Gawin D, F. Pesavento y B. A. Schrefler (2002), Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.
- Groenevelt, P. H. y C. D. Grant (2004), A new model for the soil-water retention curve that solves the problem of residual water contents, *European Journal of Soil Science* 55, 479-485.
- Hill, T. (1946), Theory of multimolecular adsorption from a mixture of gases, *J. Chem. Phys.* 14(4), 268-275.
- Ippisch, O., H. J. Vogel y B. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, *Adv. Water Resour.* 29(12), 1780-1789.
- Jin, Y. y A. Jury (1996), Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 66-71.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Morel-Seytoux, H. J., and J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Nimmo, J. R. (1991), Comment on the treatment of residual water content in "A consistent set of parametric models for the two-phase flow of miscible fluid in the Subsurface" by L. Luckner et al., *Water Resour. Res.* 27, 661-662.
- Orchiston, H. D. (1952), Adsorption of water vapor: I. Soils at 25 °C, *Soil Sci.* 76, 453-465.
- Patankar, S. V. (1980), *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Pennell, K. D., R. D. Rhue, P. S. C. Rao y C. T. Johnston (1992), Vapor-phase sorption of *p*-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* 26, 756-763.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.

- Puri, A. N., E. M. Crowther y B. A. Keen (1925), The relation between the vapour pressure and water content of soils, *J. Agric. Sci.* 15, 68-88.
- Rawls, W. J. y D. L. Brakensiek (1989), Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*, Kluwer Academic Publishers.
- Rhue, R. D., K. D. Pennell, P. S. C. Rao y W. H. Reve (1989), Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces, *Chemosphere* 18(9-10), 1971-1986.
- Ross, P. J., J. Williams y K. L. Bristow (1991), Equation for extending water-retention curves to dryness, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.
- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Ruiz, J., R. Bilbao y M. B. Murillo (1998), Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of VOC, and air humidity, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1079-1084.
- Scanlon, B. R., M. Christman, R. Reedy, I. Porro, J. Simunek y G. N. Flerchinger (2002), Intercode comparisons for simulating water balance of surficial sediments in semiarid regions, *Water Resour. Res.* 38(12), 1323, doi:10.1029/2001WR001233.
- Schofield, R. K. (1935), The pF of the water in soil, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 3rd, II 38-48.
- Schrefler, B. A. (2004), Multiphase flow in deforming porous material, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Valsaraj, K. T. y L. J. Thibodeaux (1988), Equilibrium adsorption of chemical vapors on surface soils, landfills and landfarms-a review, *J. Hazardous Mater.* 19, 79-99.
- Valsaraj, K. T. (1995), Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics. Boca Raton: CRC Press Inc..
- van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.
- Vogel, T., M. Th. van Genuchten y M. Cislerova (2000), Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions, *Adv. Water. Resour.* 24, 133-144.
- Webb, S. W. (2000), A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region, *Water Resour. Res.* 36(6), 1425-1430.

Tabla 4.1. Parámetros de la isoterma de adsorción BET (ecuación 4.1) extraídos de la literatura.

Fuente	Tipo de suelo	B	W_m (mg/g)
<i>Puri et al.</i> [1925]	5 suelos distintos	15-30	6-19
<i>Orchiston</i> [1952]	podzol, Otago	14.4	39.8
<i>id.</i>	franco rojo marrón, North Auckland	15.2	33.3
<i>id.</i>	suelo de pradera, Great Barrier Island	13.0	37.3
<i>id.</i>	arcilla granular marrón, North Auckland	15.2	29.8
<i>id.</i>	franco amarillo-gris, Malborough	13.7	5.9
<i>id.</i>	aluvial, Canterbury	12.5	7.6
<i>id.</i>	suelo de turba, Canterbury	12.7	60.4
<i>Chiou y Shoup</i> [1985]	suelo seco limoso (21% kaolinita), Woodburn	37.6	11.7
<i>Valsaraj and Thibodeaux</i> [1988]	montmorillonita (natural)	21	12.56
<i>id.</i>	montmorillonita (precalentado, 105 °C)	23.3	11.67
<i>id.</i>	montmorillonita (Mg-saturada)	28.4	11.67
<i>id.</i>	montmorillonita (H-saturada)	15.2	11.86
<i>id.</i>	montmorillonita (Na-saturada)	5.9	9.31
<i>id.</i>	montmorillonita (natural, a 35 °C)	19.6	12.07
<i>id.</i>	ilita (natural)	12.1	2.37
<i>id.</i>	ilita (Ca-saturada)	9.2	2.67
<i>id.</i>	ilita (Na-saturada)	8.5	2.83
<i>id.</i>	kaolinita (natural)	37.8	0.17
<i>id.</i>	arena (arena verde)	5	1.89
<i>Rhue et al.</i> [1989]	Li-kaolin	52	2.6
<i>Pennel et al.</i> [1992], <i>Rhue et al.</i> [1989]	Na-kaolin (kaolinite)	20	4.2
<i>id.</i>	silica gel	18	33.8
<i>Amali et al.</i> [1994]	arena de lecho de río	25.7	2.3
<i>id.</i>	Yolo, franco limoso	17.6	8.5
<i>Ruiz et al.</i> [1998]	arena	7.11	0.524
<i>id.</i>	piedra caliza	36.29	0.0412
<i>id.</i>	arcilla	16.13	5.28
<i>Chen et al.</i> [2000]	Yolo, franco limoso	128.07	15
<i>de Seze et al.</i> [2000]	montmorillonita natural	21	13
<i>id.</i>	sedimento de lago	53	12.4

Tabla 4.2. Parámetros de la nueva función de retención ajustados a los datos experimentales.

Suelo	B	W_m , mg/g	P_b , Pa	λ	θ_r	ε
^a Palouse	67.35	10.87	-4056	0.33	0.037	0.44
^a Palouse B	17.88	26.90	-2335	0.18	0	0.55
^a Walla Walla	16.50	8.46	-4043	0.35	0.030	0.39
^a Salkum	285.7	13.11	-8525	0.28	0	0.48
^a Royal	8.65	4.20	-5264	0.55	0.029	0.35
^a L-Soil	29.49	3.31	-1128	0.40	0.014	0.18
^b Rothamsted	1300	19.93	-12886	0.30	0	0.51
^c Yolo	128.07	15	-4614	0.27	0	0.55

^aCampbell y Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

^cChen et al. [2000a, 2000b]

Tabla 4.3. Bondad de ajuste de la nueva función de retención.

Suelo	R^2 BET	RMSE	$(\Delta\theta_w)_{max}$ (v/v)	$\overline{\Delta\theta_w}$ (v/v)
^a Palouse	0.993	0.106	0.0233	0.0039
^a Palouse B	0.991	0.160	0.0112	0.0031
^a Walla Walla	0.986	0.089	0.0056	0.0015
^a Salkum	0.996	0.136	0.0071	0.0026
^a Royal	0.997	0.102	0.0028	0.0008
^a L-Soil	0.998	0.185	0.0016	0.0007
^b Rothamsted	0.998	0.153	0.0071	0.0035
^c Yolo	0.955	0.007	0.0049	0.0020

^aCampbell y Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

^cChen et al. [2000a, 2000b]

CAPÍTULO 4

FIGURAS

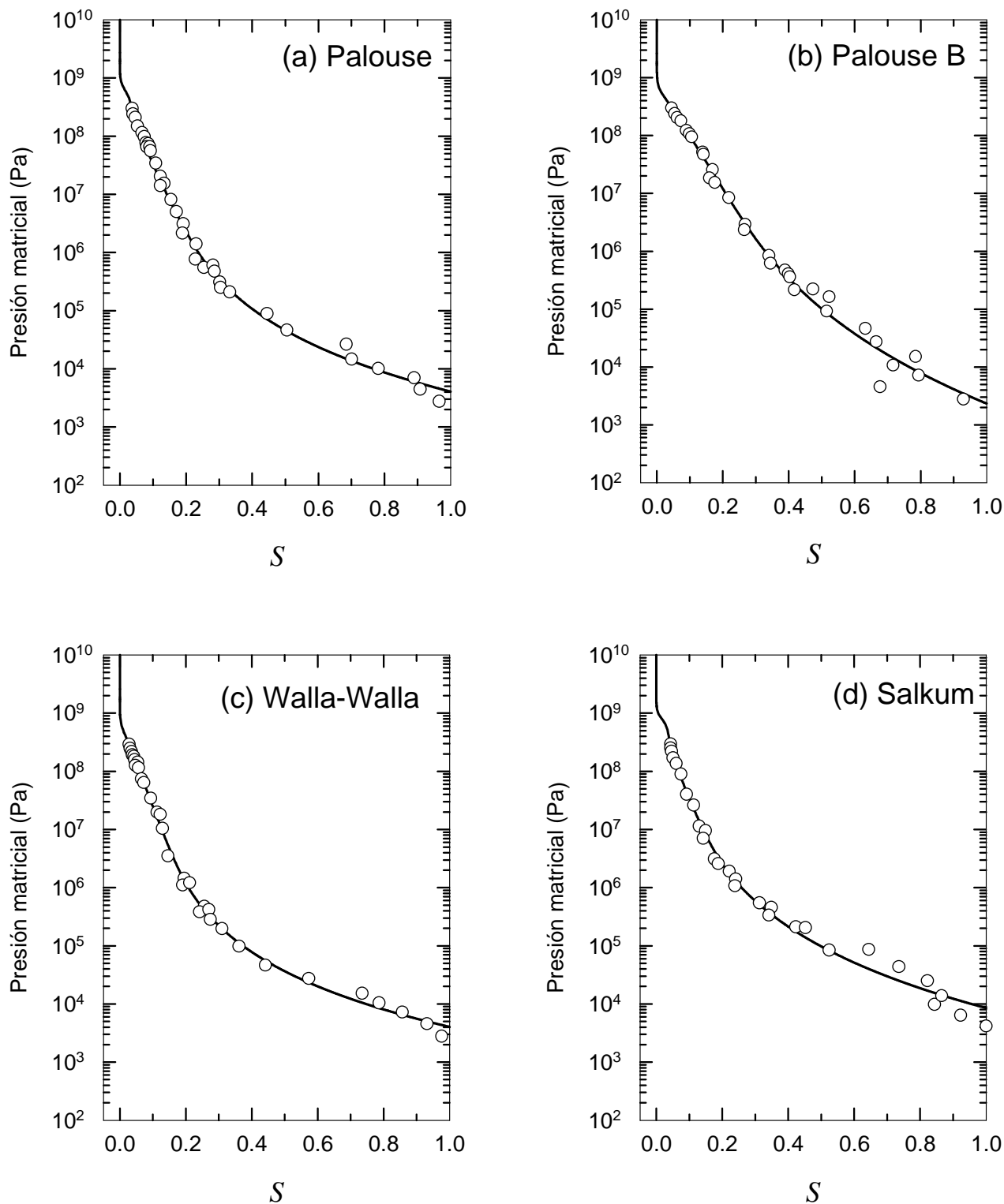


Figura 4.1. Comparación entre la nueva curva de retención y los datos experimentales: (a) Palouse, (b) Palouse B, (c) Walla Walla, (d) Salkum, (e) Royal, (f) L-Soil, (g) Rothamsted.

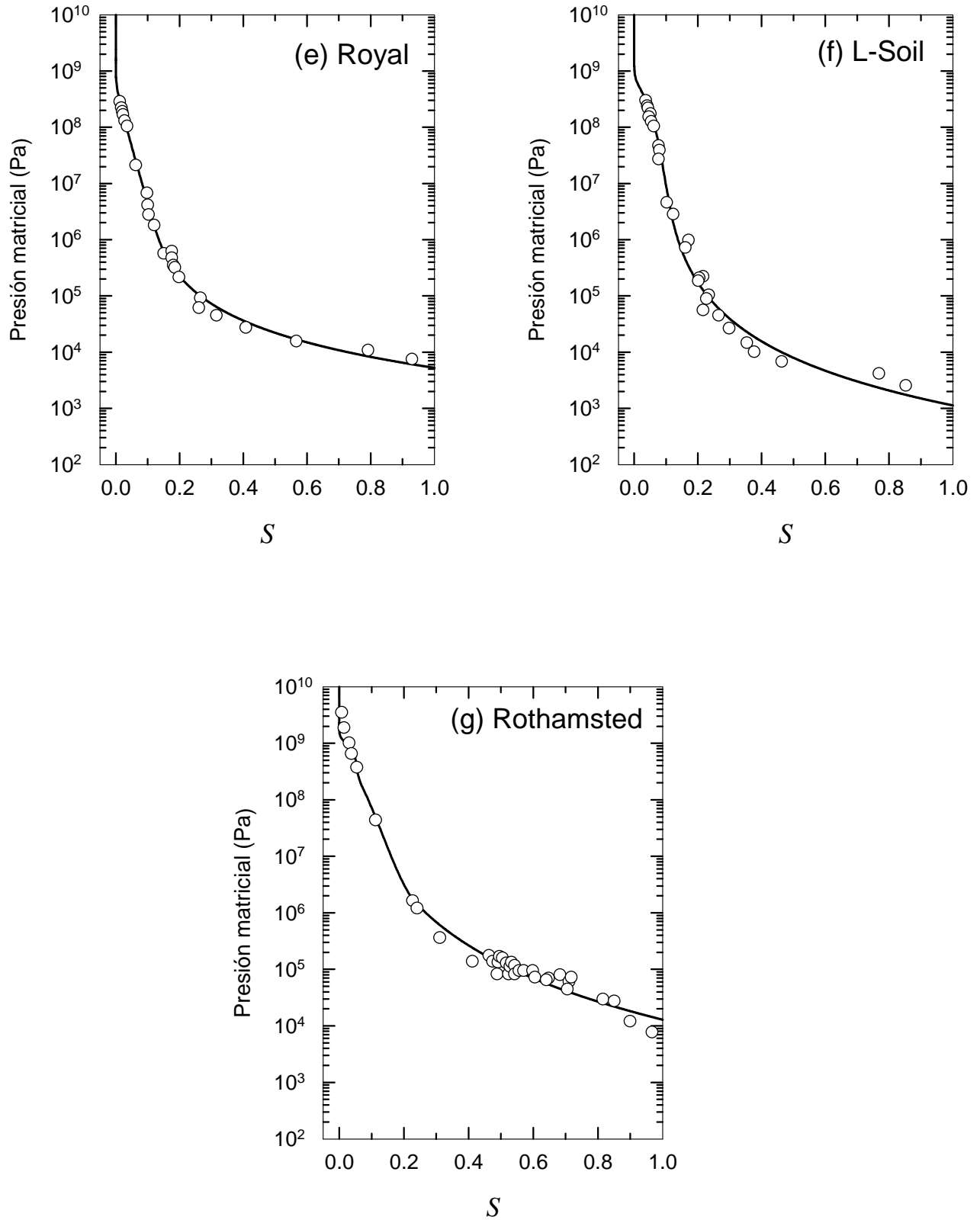


Figura 4.1. (Continuación).

CAPÍTULO 4

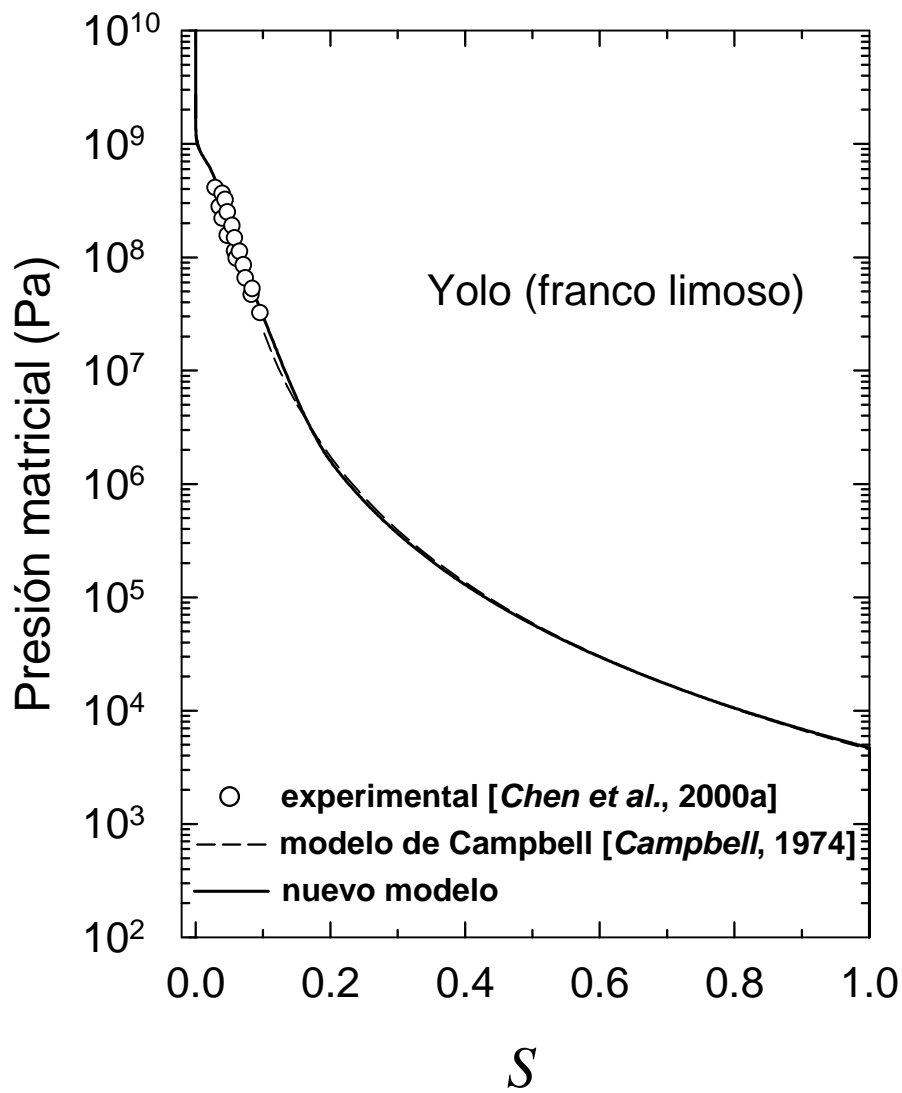


Figura 4.2. Ajuste del nuevo modelo de retención a los datos de adsorción de agua y el modelo de Campbell a partir de *Chen et al.* [2000a, 2000b] (suelo franco limoso Yolo).

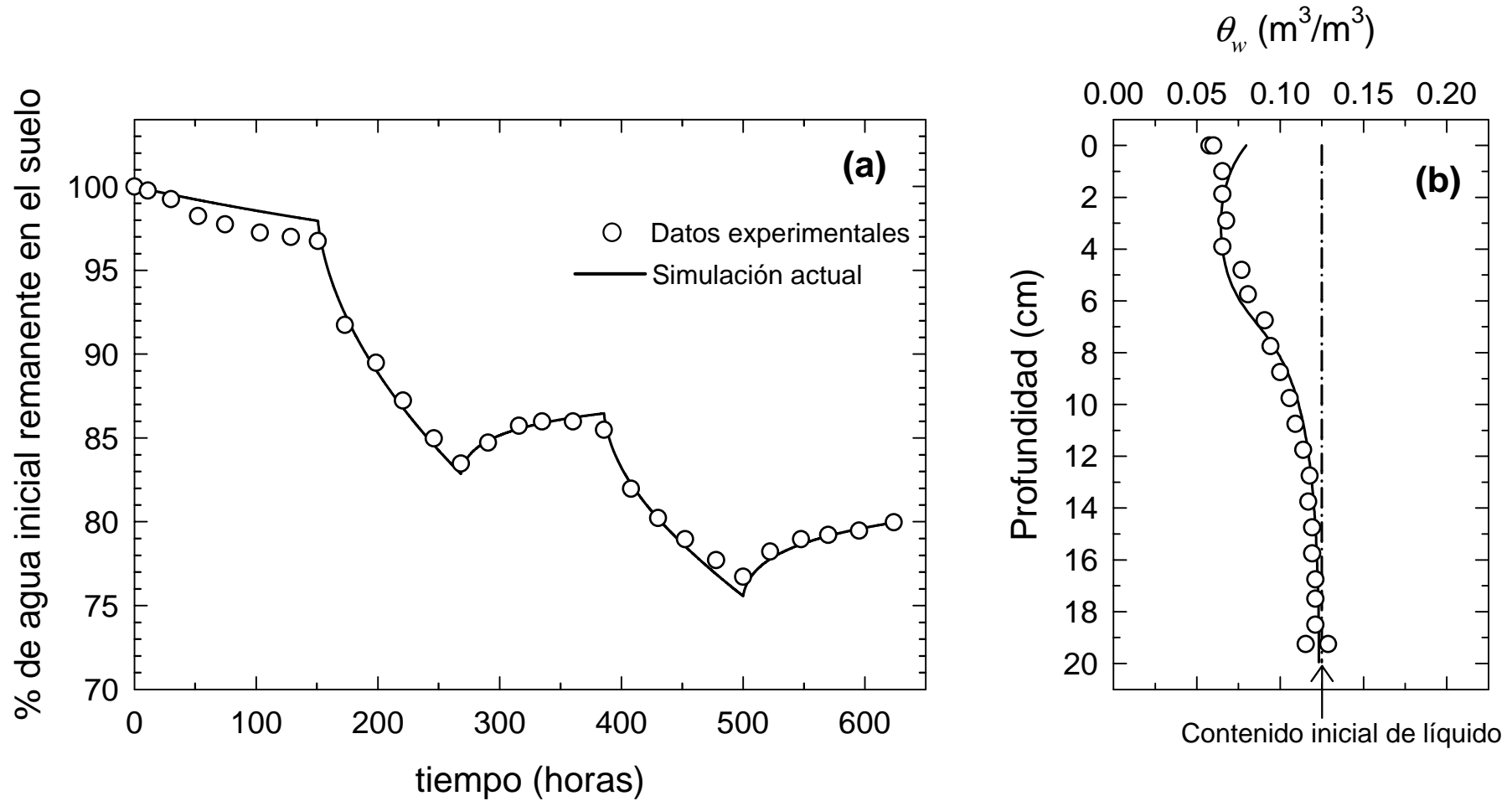


Figura 4.3. Comparación entre los datos experimentales de transporte de agua LW2 [Chen *et al.*, 2000b] y la simulación numérica con la nueva función de retención (a) porcentaje de agua inicial remanente en el suelo, (b) perfil de contenido de agua al final del experimento (la línea discontinua corresponde al contenido inicial de agua).

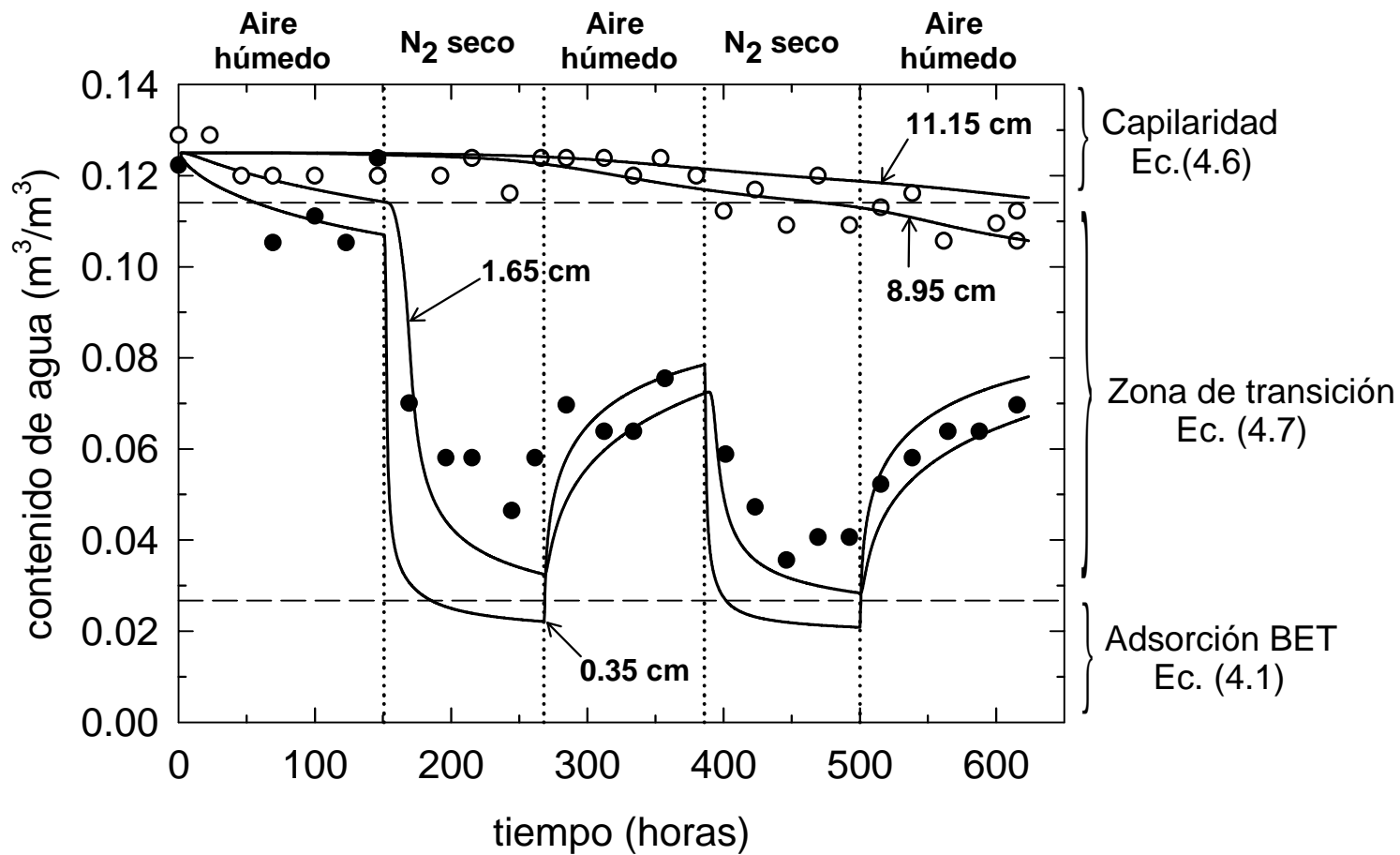


Figura 4.4. Evolución del contenido volumétrico de agua medido y calculado, a diferentes profundidades durante el experimento LW2 [Chen *et al.*, 2000b]. Profundidades nominales para los datos experimentales: ● 1 cm, ○ 10 cm. Las líneas continuas corresponden a los resultados de la simulación a la profundidad indicada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO

Los resultados de este trabajo muestran claramente que el transporte no pasivo acoplado de las fases fluidas y de soluto en la zona no saturada, es un fenómeno altamente interactivo. Los gradientes de presión matricial pueden inducir transporte de soluto y recíprocamente, la composición de la mezcla puede alterar las propiedades de transporte e inducir un patrón dado de flujo. Se confirma, por lo tanto, la hipótesis de que la simulación realista de la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de compuestos orgánicos volátiles cuyas propiedades fisico-químicas dependen de la composición requeriría el uso de modelos que tengan en cuenta de manera explícita estas dependencias, y de que la utilización de modelos clásicos de transporte pasivo podría dar lugar a diferencias significativas con la modelización detallada y los resultados experimentales. A continuación se presentan las conclusiones más importantes obtenidas en el trabajo de esta tesis:

(1) Usualmente, los modelos estándares de transporte en la zona no saturada consideran ninguno o unos pocos efectos no pasivos sobre el flujo. Sin embargo, el modelo de transporte desarrollado en esta tesis ha permitido mostrar que bajo ciertas condiciones, la exclusión del acoplamiento simultáneo de varios efectos no pasivos podría resultar en una descripción inadecuada de los fenómenos que ocurren en este tipo de procesos. En particular, en el presente modelo se han incluido las dependencias simultáneas de la densidad, la viscosidad, la tensión interfacial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida, y los coeficientes de distribución gas-líquido, con la composición de la mezcla acuosa.

(2) En la infiltración 1D de mezclas acuosas de alcoholes completamente miscibles, en suelos de tipo franco arcillo arenoso y arcillo limoso, la composición de la mezcla inicial afecta en forma significativa a los flujos de volatilización de cada especie, la posición del frente, y los perfiles de contenido de líquido y concentración.

(3) Para los casos estudiados con una dispersividad longitudinal a saturación elevada (7.8 cm), el mecanismo predominante en el transporte de alcohol a través del suelo es la

CAPÍTULO 5

dispersión en fase líquida, con una contribución mayor de la difusión en fase gaseosa cerca de la superficie durante el período de volatilización.

(4) El flujo capilar de líquido se origina principalmente debido a gradientes de presión inducidos por las variaciones en el contenido volumétrico de líquido. Sin embargo, bajo condiciones de dispersividades a saturación bajas (inferiores a 1 cm), la convección es un mecanismo más activo en el transporte de soluto que la dispersión. En este caso, el flujo de líquido capilar debido a cambios en la composición es el mecanismo predominante en el movimiento de líquido en la región que delimita el frente de soluto.

(5) Al suponer que dentro del suelo no actúa el efecto de reducción de los coeficientes de partición gas-líquido de acuerdo a la ecuación de Kelvin para mezclas multicomponentes, la difusión en fase gaseosa se reduce significativamente. El flujo correspondiente de evaporación de agua también disminuye y, consecuentemente, los contenidos volumétricos de líquido aumentan.

(6) El fenómeno de reducción de flujos que se deriva de la ecuación de Kelvin puede tener una incidencia importante sobre el transporte global bajo condiciones de sequedad severa. Este fenómeno puede ser crucial para modelar correctamente el movimiento de fluido y el transporte de contaminante en regiones áridas o suelos arcillosos, situaciones para las cuales las propiedades de retención de líquido favorecen el desarrollo de presiones capilares elevadas.

(7) Los resultados de las simulaciones para sistemas no pasivos 2D confirman los resultados obtenidos en 1D, esto es, que la extensión e intensidad del campo de velocidades de la fase líquida responden a las distribuciones de líquido y soluto dentro del suelo. Del mismo modo, los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración de soluto reflejan la dinámica del flujo de líquido.

(8) Las principales propiedades influenciadas por la composición son: (a) la viscosidad y la tensión interfacial, que afectan directamente al flujo de líquido; (b) la densidad, que origina el efecto no ideal de mezcla entre la solución de infiltración y la humedad inicial del suelo; y (c) los coeficientes de partición gas-líquido, a través de los cuales se obtiene un impacto significativo sobre las limitaciones a la transferencia de masa desde el interior del suelo hacia la superficie y, consecuentemente, sobre las tasas de volatilización global.

(9) Puesto que, para el sistema binario metanol-agua, la viscosidad es una función cóncava de la concentración, el flujo de líquido aumenta o disminuye de acuerdo a la distribución de concentraciones dentro del suelo, y al rango que éstas abarquen. De este modo, el efecto viscoso actúa en el mismo sentido o contrarresta el flujo inducido por las variaciones en la tensión interfacial, dependiendo de las cantidades de metanol y de la magnitud de los gradientes de concentración desarrollados en el suelo.

(10) Mezclas de infiltración más concentradas se mueven más lento debido a su mayor viscosidad y, consecuentemente, tardan más tiempo en alcanzar la superficie del suelo en las zonas donde se produce la volatilización. Debido a esta menor movilidad del líquido, la fracción de masa infiltrada de metanol que se volatiliza a la atmósfera se reduce en comparación con las mezclas iniciales más diluidas.

(11) Para un suelo homogéneo, valores relativamente elevados de dispersividad a saturación aminoran el impacto de la concentración sobre el flujo inducido por cambios en la tensión interfacial. Por otro lado, la infiltración de mezclas más concentradas genera una irregularidad en el perfil de contenido de líquido que coincide con la formación de una protuberancia en el perfil de concentración de metanol.

(12) La heterogeneidad es un factor que acentúa el comportamiento no pasivo en el transporte de mezclas acuosas de alcohol. Un bloque arcilloso, inmerso dentro de una matriz principal de textura franco arcillo arenosa, actúa como barrera capilar que mantiene la mezcla más cerca de la superficie por más tiempo durante la infiltración, y que retiene cantidades elevadas de líquido en su interior durante el período de volatilización pura.

(13) Esta configuración heterogénea particular favorece el desarrollo de gradientes importantes de concentración durante la infiltración y la redistribución de las mezclas más concentradas, causando un incremento en los gradientes de presión matricial debido a cambios en la composición. Consecuentemente, se obtienen mayores flujos de líquido inducidos por la tensión superficial que en el caso de transporte en suelo homogéneo. Las irregularidades en los perfiles de humedad y de concentración son también más pronunciadas.

(14) Para un suelo homogéneo y una dispersividad longitudinal a saturación baja, la convección en fase líquida es más activa que la dispersión en el transporte de metanol. Por el

CAPÍTULO 5

contrario, para un suelo heterogéneo y dispersividad reducida, la dispersión en fase líquida nuevamente es el mecanismo de transporte predominante. Esto se debe a la acción conjunta de la presencia del bloque arcilloso y de un mayor secado de la parte superior del suelo, que originan un aumento de los gradientes de concentración por encima del bloque arcilloso.

(15) Los cambios en la presión capilar causados por variaciones en la composición de la mezcla son mayores para una dispersividad menor. Esto se ve reflejado por un aumento en el avance del frente de líquido, un crecimiento de la irregularidad observada en el perfil de contenido volumétrico de líquido, y un incremento en los flujos de líquido en las regiones con gradientes de concentración elevados.

(16) En esta tesis se ha propuesto también una nueva función de retención aplicable dentro del rango completo de contenidos de agua que toma ventaja de la robusticidad y de la consistencia física de la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller para describir la zona de sequedad extrema, al mismo tiempo que preserva el comportamiento capilar de la función clásica de Brooks-Corey dentro del rango de humedad elevada. La transición entre los mecanismos de adsorción y capilaridad se realiza mediante una generalización de la isoterma de adsorción de Bradley. La continuidad de la función y su derivada queda asegurada a lo largo de las distintas regiones de humedad.

(17) Dentro de la mayor parte del rango de saturación, la curva de retención de agua que se ha propuesto en este trabajo es muy similar a otros modelos de retención. Sin embargo, el comportamiento de la presión matricial conforme se aproxima a la condición de sequedad total es diferente. Mientras que la mayoría de las funciones extendidas a todo el rango de saturaciones predicen una presión finita para un contenido de agua nulo, la presente aproximación predice una presión matricial infinita, lo que está de acuerdo con las teorías clásicas de adsorción.

(18) En situaciones donde se prevén contenidos de líquido bajos, es de esperar que se obtengan diferencias importantes en las simulaciones del transporte de agua que consideran un modelo de retención u otro. Estas diferencias pueden afectar a los cálculos del transporte de sustancias químicas orgánicas, dado que la adsorción depende considerablemente de la humedad relativa.

El estudio de sistemas no pasivos es un campo de investigación aún no explorado completamente. Todavía es necesario verificar la capacidad del presente modelo de transporte de describir apropiadamente los efectos no pasivos sobre el flujo no saturado. Dependiendo del sistema de interés, el éxito de la simulación numérica puede requerir que en la modelización se tengan en cuenta factores adicionales, tales como la histéresis en las funciones hidráulicas, el transporte reactivo, fases líquidas no acuosas y/o biotransformaciones. Queda por estudiar también, escenarios donde la convección en fase gaseosa sea importante. Un desafío todavía mayor es la investigación del transporte no pasivo en condiciones no isotérmicas.

Las experiencias a escala de laboratorio y de campo que involucran el uso de sistemas no pasivos en la zona no saturada deberían monitorizarse de modo tal de poder medir los efectos no pasivos. Métodos directos de medición, como las cápsulas porosas de tensión, tensiómetros o lisímetros pueden utilizarse para tal efecto. Entre los métodos indirectos, la tomografía de resistencia eléctrica puede ser una alternativa atractiva, ya que los cambios de resistividad del medio poroso responden a las variaciones de humedad y composición de la mezcla líquida. Experimentos de volatilización/evaporación continua en columnas podrían realizarse para confirmar que los efectos que predice la ecuación de Kelvin realmente se cumplen en el caso de transporte de mezclas multicomponentes en la zona no saturada. La monitorización detallada de la zona vadosa para la recolección de este tipo de datos no sólo proporcionaría conocimiento valioso respecto del impacto de los efectos no pasivos causados sobre el flujo, sino que también contribuirían a un entendimiento más acabado de los fenómenos de transporte de contaminantes en la zona no saturada.

Por otra parte, las condiciones de sequedad que resultan a partir de los episodios de infiltración y volatilización estudiados en esta tesis evidenciaron la necesidad de emplear una función de retención válida en todo el rango de saturación. La aproximación de Rossi-Nimmo se escogió como una alternativa apropiada, ya que admite el escalamiento de Leverett para incluir la influencia de la composición sobre la curva de retención. Sin embargo, para describir la influencia de la composición sobre la retención de líquido en condiciones de sequedad extrema mediante un modelo de retención análogo al que se ha propuesto en este trabajo, es necesario considerar el fenómeno de adsorción competitiva. En este sentido, la isoterma de adsorción BET multicomponente surge como una opción adecuada, por medio de la cual se generalizaría la función de retención de agua que se presenta en esta tesis.

FE DE ERRATAS

LOCALIZACIÓN	DICE	DEBE DECIR
p. XVI, línea 5 (Resumen)	...favorecen la dispersión...	...favorecen un aumento...
CAPÍTULO 1		
p. 1-4, líneas 16 y 21	[<i>Silva y Grifoll, 2006</i>]	[<i>Silva y Grifoll, 2007</i>]
p. 1-12, línea 12	...105 110 °C...	...105-110 °C...
p. 1-19, línea 21	Silva, O. y J. Grifoll, J. (2006), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> doi:10.1016/j.advwatres.2006.06.004	Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> 30(4), 794-807.
CAPÍTULO 2		
p. 2-5, línea 18	...; <i>Silva y Grifoll, 2006</i>]	...; <i>Silva y Grifoll, 2006</i>]
p. 2-27, línea 26	Silva, O. y J. Grifoll, J. (2006), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> doi:10.1016/j.advwatres.2006.06.004	Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> 30(4), 794-807.
CAPÍTULO 3		
p. 3-22, líneas 11 y 29; p. 3-24, línea 28; p. 3-25, línea 7; p. 3-27, línea 31; p. 3-28, línea 9; p. 3-29, línea 18; p. 3-30, líneas 14 y 20; p. 3-32, línea 8; p. 3-34, línea 3; p. 3-40, línea 30; p. 3-43, línea 3;	[<i>Silva y Grifoll, 2006</i>]	[<i>Silva y Grifoll, 2007</i>]
p. 3-27, línea 14	[<i>Silva y Grifoll, 1996</i>]	[<i>Silva y Grifoll, 2007</i>]
p. 3-49, línea 6	Silva, O. y J. Grifoll, J. (2006), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> doi:10.1016/j.advwatres.2006.06.004	Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> 30(4), 794-807.

CAPÍTULO 4		
p. 4-7, líneas 8	...considerado como 1500 mbar).	...considerado como 15000 mbar).
p. 4-7, línea 11; p. 4-8, línea 27	-1500 mbar	-15000 mbar
p. 4-7, ecuación (4.8b)	$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{\lambda(\varepsilon - \theta_r)}{P_1^2} \left(\frac{P_1}{P_b}\right)^{-\lambda}$	$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{1}{\lambda(\theta_{w1} - \theta_r)}$
p. 4-11, línea 25	[Silva y Grifoll, 2006]	[Silva y Grifoll, 2007]
p. 4-15, línea 29	...del primero período...	... del primer período...
p. 4-18, línea 15	Ippisch, O., H. J. Vogel y B. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, <i>Adv. Water. Resour.</i> doi:10.1016/j.advwatres.2005.12.011.	Ippisch, O., H. J. Vogel y B. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, <i>Adv. Water. Resour.</i> 29(12), 1780-1789..
p. 4-19, línea 22	Silva, O. y J. Grifoll, J. (2006), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> doi:10.1016/j.advwatres.2006.06.004	Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, <i>Adv. Water Resour.</i> 30(4), 794-807.
CAPÍTULO 5		
p. 5-4, línea 4	...originan una atenuación...	...originan un aumento...
APÉNDICE IV		
p. 7, línea 13	(1500 mbar).	(15000 mbar).
p. 7, línea 15; p. 9, línea 1; p. 16, línea 12	-1500 mbar	-15000 mbar
p. 7, ecuación (8b)	$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{\lambda(\varepsilon - \theta_r)}{P_1^2} \left(\frac{P_1}{P_b}\right)^{-\lambda}$	$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{1}{\lambda(\theta_{w1} - \theta_r)}$
APÉNDICE V		
p. 1, línea 5; p. 2, líneas 29, 32; p. 4, línea 23;	Silva and Grifoll (2006)	Silva and Grifoll (2007)

p. 9, línea 25; p. 11, línea 6; p. 12, línea 23; p. 13, línea 7; p. 15, línea 10; p. 17, línea 30; p. 19, líneas 9, 29; p. 21, línea 16; p. 32, línea 26; p. 34, líneas 12, 20		
p. 2, líneas 12; p. 4, línea 29; p. 5, línea 6; p. 6, línea 17; p. 15, líneas 2, 17; p. 20, línea 3; p.21, línea 15; p. 23, línea 11; p. 29, línea 13	Silva and Grifoll, 2006	Silva and Grifoll, 2007
p. 17, línea 8	Silva and Grifoll (1996)	Silva and Grifoll (2007)
p. 34, línea 6; p. 36, línea 22	...dispersed...	...caused an increase in...
p. 41, línea 25	Silva, O., Grifoll, J., 2006. Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone. Adv. Water Resour. (2006), doi:10.1016/j.advwatres.2006.06.004	Silva, O., Grifoll, J., 2007. Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone. Adv. Water Resour. 30(4), 794-807.



Departament d'Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA**

Orlando Silva Rojas

TARRAGONA

2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA.
Orlando Silva Rojas
ISBN: 978-84-690-7612-5 / DL: T.1217-2007

**TRANSPORTE NO PASIVO
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
EN LA ZONA NO SATURADA**

MEMORIA PRESENTADA POR

Orlando Silva Rojas

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DIRIGIDA POR EL DR. JORDI GRIFOLL TAVERNA

MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE TESIS

PRESIDENTE: Dr. Francesc Giralt Prat
SECRETARIA: Dra. M. Dolors Puigjaner Riba
VOCALES
Dr. Javier Álvarez Benedí
Dr. Juan Vicente Giráldez Cervera
Dr. Francisco Ramírez de Cartagena Bisbe
SUPLENTE
Dr. Joan Rosell Llompart
Dr. Joan Rosell Urrutia

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

TARRAGONA

FEBRERO 2007

Los derechos de difusión de los artículos que se encuentran en los anexos de esta tesis son propiedad de las revistas donde están o serán publicados. Quienes reproduzcan total o parcialmente el material que se presenta en los anexos deben solicitar el permiso correspondiente al propietario de los derechos de difusión.

© 2007

Remedio p'al diente largo la "toná" de las "comías",
empiezo de "amanecía", por mi gusto y por encargo,
y si en el cuento me alargó, habrán de entender razones,
la fe de los comilones, puesta "toa" a mi servicio
p'a hacer este sacrificio y contar cómo se come

TITO FERNÁNDEZ, *El Temucano*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA.
Orlando Silva Rojas
ISBN: 978-84-690-7612-5 / DL: T.1217-2007

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el financiamiento recibido de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2001-1519, así como del DURSI (Generalitat de Catalunya) y del Fondo Social Europeo.

El autor quiere agradecer, además, el soporte moral y económico brindado por la familia Blanco Abellán durante los últimos años.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA.
Orlando Silva Rojas
ISBN: 978-84-690-7612-5 / DL: T.1217-2007

ÍNDICE	I
RELACIÓN DE FIGURAS	II
RELACIÓN DE TABLAS	III
NOMENCLATURA	IV
RESUMEN	V

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 TRANSPORTE NO PASIVO.....	1-3
1.2 RETENCIÓN DE AGUA BAJO CONDICIONES DE SEQUEDAD EXTREMA	1-10
1.3 OBJETIVOS.....	1-13
BIBLIOGRAFÍA	1-16
FIGURAS	1-21

CAPÍTULO 2

MODELO DE TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA

2.1 INTRODUCCIÓN.....	2-1
2.1.1 OBJETIVOS.....	2-2
2.2 MODELIZACIÓN.....	2-2
2.2.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES.....	2-3
2.2.2 RELACIONES ADICIONALES	2-6
<i>Tensor y coeficiente de difusión-dispersión</i>	2-6
<i>Relaciones hidráulicas</i>	2-8
<i>Ecuación de estado para la fase gaseosa. Presión de la fase gaseosa</i>	2-10
2.2.3 CONDICIONES DE CONTORNO	2-11
<i>Infiltración/evaporación en la superficie</i>	2-11
<i>Condiciones en el extremo inferior del sistema</i>	2-13
2.2.4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE QUE VARÍAN CON LA CONCENTRACIÓN.....	2-13
2.3 IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA	2-13

2.3.1 ECUACIONES DE TRANSPORTE DISCRETIZADAS.....	2-13
<i>Discretización de las ecuaciones de conservación en 1D</i>	2-14
<i>Discretización de los flujos en 1D</i>	2-15
<i>Discretización de las ecuaciones de conservación en 2D</i>	2-15
<i>Discretización de los flujos en 2D</i>	2-17
2.3.2 ESQUEMA DE LA SOLUCIÓN NUMÉRICA.....	2-18
<i>Estrategia de solución</i>	2-19
<i>Generación y selección de la malla y del paso de tiempo máximo</i>	2-23
2.4 VALIDACIÓN DEL MODELO.....	2-24
BIBLIOGRAFÍA	2-26
FIGURAS	2-29

CAPÍTULO 3

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA

3.1 INTRODUCCIÓN	3-1
3.1.1 OBJETIVOS.....	3-2
3.2 SIMULACIÓN UNIDIMENSIONAL.....	3-2
3.2.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA	3-3
3.2.2 INFILTRACIÓN DE BUTANOL DISUELTO	3-4
3.2.3 INFILTRACIÓN DE METANOL	3-6
<i>Caso de estudio I: transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol</i>	3-8
Condiciones de simulación	3-8
Selección del tamaño de malla y del paso de tiempo máximo	3-8
Perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada.....	3-9
Flujos de volatilización de metanol y evaporación de agua	3-11
Mecanismos de flujo capilar	3-13
Mecanismos de transporte predominantes	3-14
Análisis de sensibilidad a la dispersión.....	3-16
<i>Caso de estudio II: efecto Kelvin</i>	3-17

Condiciones de simulación	3-18
Efecto Kelvin sobre la difusión en fase gaseosa	3-18
Flujos de volatilización y evaporación.....	3-20
3.3 SIMULACIÓN BIDIMENSIONAL.....	3-21
3.3.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA	3-22
3.3.2 INFILTRACIÓN DE METANOL DESDE UNA FUENTE EN FORMA DE DISCO, REDISTRIBUCIÓN Y VOLATILIZACIÓN.....	3-22
<i>Caso de estudio III: suelo homogéneo</i>	3-23
Sensibilidad de la solución numérica al tamaño de malla y al paso de tiempo	3-24
Movimiento y redistribución de la mezcla líquida	3-24
Distribución de concentraciones y mecanismos de transporte	3-28
Campo de velocidad de la fase líquida.....	3-30
Volatilización de metanol	3-31
<i>Caso de estudio IV: en suelo heterogéneo</i>	3-33
Movimiento y redistribución de la mezcla líquida	3-35
Distribución de concentraciones y mecanismos de transporte	3-37
Campo de velocidad de la fase líquida.....	3-38
Volatilización de metanol	3-40
3.3.3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD A LA DISPERSIÓN	3-41
<i>Suelo homogéneo</i>	3-43
<i>Suelo heterogéneo</i>	3-45
BIBLIOGRAFÍA	3-47
TABLAS	3-51
FIGURAS	3-55

CAPÍTULO 4

UNA FUNCIÓN DE RETENCIÓN QUE INCLUYE LA ZONA DE SEQUEDAD EXTREMA EN CONCORDANCIA CON LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE BET

4.1 INTRODUCCIÓN	4-1
4.1.1 OBJETIVOS.....	4-3
4.2 MODELO DE RETENCIÓN DE AGUA.....	4-4

4.2.1 FORMULACIÓN.....	4-4
4.2.2 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA NO SATURADA	4-9
4.2.3 EVALUACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RETENCIÓN EN UN MODELO DE TRANSPORTE DE AGUA	4-11
<i>Ecuaciones básicas de transporte e implementación numérica.....</i>	4-11
<i>Simulación del transporte de agua</i>	4-13
BIBLIOGRAFÍA	4-17
TABLAS	4-20
FIGURAS	4-22

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

APÉNDICE I

Silva O. y J. Grifoll (2003), “Modelización y simulación numérica del transporte de solutos volátiles no pasivos”, Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI, 245-250, Eds. Javier Álvarez-Benedí y Pilar Marinero, Valladolid, ISBN 84-688-3698-2.

APÉNDICE II

Silva O. y J. Grifoll (2005), “Simulación numérica del transporte bidimensional no pasivo de compuestos orgánicos volátiles”, Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VII, 249-256, Eds. J. Samper y A. Paz, A Coruña, ISBN 84-9749-171-8.

APÉNDICE III

Silva O. y J. Grifoll (2007), “Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone”, *Advances in Water Resources* 30, 794-807.

APÉNDICE IV

Silva O. y J. Grifoll (2006), “A soil-water retention function that includes the nearly dry region through the BET adsorption isotherm”, enviado a *Water Resources Research*.

APÉNDICE V

Silva O. y J. Grifoll, “Non-passive transport of volatile organic compounds infiltrated from a soil surface disk source”, en preparación para ser enviado a *Journal of Contaminant Hydrology*.

APÉNDICE VI

Silva O. y J. Grifoll, “Una función de retención que incluye la región de sequedad extrema en concordancia con la isoterma de adsorción de BET”, en preparación para ser enviado a Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VIII, Córdoba 2007.

RELACIÓN DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Perfiles verticales del (A) subsuelo de la Tierra y (B) del régimen de agua en el subsuelo.....	1-21
---	------

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Condiciones de contorno para el problema de transporte no pasivo en 2D.	2-29
Figura 2.2. Flujos que intervienen en el balance 1D de masa discretizado de k -ésimo componente en el n -ésimo volumen de control del sistema.	2-30
Figura 2.3. Plano de coordenadas r - z para el sistema cilíndrico 2D y flujos que intervienen en el balance de masa discretizado de k -ésimo componente en el nm -ésimo volumen de control.....	2-30
Figura 2.4. Diagrama de flujo para el algoritmo de Newton-Raphson que resuelve el transporte no pasivo de soluto desde t a $t + \Delta t$	2-31
Figura 2.5. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución analítica reportada por <i>van Genuchten y Alves</i> [1982] para transporte 1D de soluto.	2-32
Figura 2.6. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución numérica reportada por <i>Gastó et al.</i> [2002]. (a) Infiltración 2D rápida de agua en un suelo de textura franco arenosa, (b) Infiltración 2D lenta de agua en un suelo de textura arcillo limosa.....	2-33

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Variación con la concentración de la tensión interfacial y la viscosidad dinámica de una solución acuosa de butanol [<i>Smith y Gillham</i> , 1999].	3-54
Figura 3.2. Evolución en el tiempo de la carga matricial y el contenido de líquido a una profundidad de 38 cm, durante la infiltración en arena de una solución acuosa de butanol al 7% p/p. Comparación entre los datos experimentales y la simulación numérica de <i>Smith y Gillham</i> [1999], y la presente simulación numérica.	3-54
Figura 3.3. Dependencia con la concentración de las propiedades físicas de una solución acuosa de metanol: (a) densidad, (b) viscosidad dinámica. (c) tensión interfacial, (d) coeficiente de difusión en fase líquida.....	3-55
Figura 3.4. Coeficientes de partición gas-líquido para el sistema metanol-agua.	3-56
Figura 3.5. Dependencia de la concentración y el contenido de líquido en la superficie del suelo con (a) el tamaño de malla y (b) el máximo paso de tiempo.....	3-57
Figura 3.6. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en una suelo franco arcillo arenoso. Resultados al cabo de 48 horas con una dispersividad de 7.8 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.....	3-58
Figura 3.7. Evolución de los flujos normalizados de volatilización de metanol y de evaporación	

de agua para varias composiciones de la mezcla de infiltración. (a) Volatilización de metanol, (b) evaporación de agua.....	3-59
Figura 3.8. Flujo de líquido en función de la concentración de metanol, descompuesto en su componente capilar y gravitacional, al cabo de 48 horas. (a) Componente capilar, (b) componente gravitacional.....	3-60
Figura 3.9. Flujo capilar de líquido y sus componentes al cabo de 48 horas de simulación con una dispersividad saturada igual a 7.8 cm. (a) $C_{l,in} = 0.001 \text{ kg/m}^3$, (b) $C_{l,in} = 200 \text{ kg/m}^3$, (c) $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$, (d) $C_{l,in} = 600 \text{ kg/m}^3$, (e) $C_{l,in} = 786.6 \text{ kg/m}^3$	3-60
Figura 3.10. Flujos parciales de metanol normalizados por el flujo de volatilización en superficie, correspondientes a la infiltración 1D de mezclas acuosas de metanol en un suelo franco arcillo arenoso, obtenidos a las 48 horas. (a) Flujo difusivo parcial en fase gaseosa, (b) flujo dispersivo parcial en fase líquida, (c) flujo convectivo parcial en fase líquida.....	3-63
Figura 3.11. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en un suelo franco arcillo arenoso. Resultados obtenidos a las 48 horas con una dispersividad de 0.2 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.....	3-64
Figura 3.12. Flujo capilar de líquido y sus componentes a las 48 horas de simulación, $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ y una dispersividad igual a 0.2 cm.....	3-64
Figura 3.13. Perfiles correspondientes a la infiltración, redistribución y volatilización de una mezcla acuosa de metanol en un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración de metanol en fase líquida.....	3-65
Figura 3.14. Efecto Kelvin sobre los flujos parciales normalizados obtenidos en un suelo arcillo limoso a las 168 horas y $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Flujo difusivo parcial de metanol en fase gaseosa, (b) flujo difusivo parcial de agua en fase gaseosa.....	3-65
Figura 3.15. Efecto Kelvin sobre la volatilización de metanol y la evaporación de agua desde un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Volatilización de metanol, (b) evaporación de agua.....	3-66
Figura 3.16. Dominio de solución con las condiciones de contorno e inicial asumidas en la simulación bidimensional del transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol. (a) <i>Caso de estudio III</i> : suelo homogéneo, (b) <i>Caso de estudio IV</i> : suelo heterogéneo.....	3-67
Figura 3.17. Dependencia de la concentración (a) y del contenido de líquido (b) en la superficie del suelo con el tamaño de malla Δz . Simulaciones 2D con $N_r = 43$ y $\Delta t_{max} = 160 \text{ s}$	3-68
Figura 3.18. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo homogéneo. Resultados del <i>Caso de estudio III</i> obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p, (f) 90% p/p.....	3-69
Figura 3.19. Perfiles de viscosidad de la fase líquida al final de la simulación del <i>Caso de estudio III</i> : suelo homogéneo. Mezclas de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p.....	3-71
Figura 3.20. Perfil de contenido volumétrico de líquido obtenido al final de la simulación 2D para suelo homogéneo, con la mezcla de infiltración al 90% p/p y viscosidad constante.....	3-72
Figura 3.21. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del <i>Caso de estudio III</i> : suelo homogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p.....	3-73

Figura 3.22. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el <i>Caso de estudio III</i> : suelo homogéneo.	3-74
Figura 3.23. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo heterogéneo. Resultados del <i>Caso de estudio IV</i> obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p y (f) 90% p/p.	3-75
Figura 3.24. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del <i>Caso de estudio IV</i> : suelo heterogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. El rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso.	3-77
Figura 3.25. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el <i>Caso de estudio IV</i> : suelo homogéneo.	3-78
Figura 3.26. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p, en un suelo homogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida.	3-79
Figura 3.27. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p en un suelo heterogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida (el rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso).	3-80

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Comparación entre la nueva curva de retención y los datos experimentales: (a) Palouse, (b) Palouse B, (c) Walla Walla, (d) Salkum, (e) Royal, (f) L-Soil, (g) Rothamsted.	4-22
Figura 4.2. Ajuste del nuevo modelo de retención a los datos de adsorción de agua y el modelo de Campbell a partir de <i>Chen et al.</i> [2000a, 2000b] (suelo franco limoso Yolo).	4-24
Figura 4.3. Comparación entre los datos experimentales de transporte de agua LW2 [<i>Chen et al.</i> , 2000b] y la simulación numérica con la nueva función de retención (a) porcentaje de agua inicial remanente en el suelo, (b) perfil de contenido de agua al final del experimento (la línea discontinua corresponde al contenido inicial de agua).	4-25
Figura 4.4. Evolución del contenido volumétrico de agua medido y calculado, a diferentes profundidades durante el experimento LW2 [<i>Chen et al.</i> , 2000b]. Profundidades nominales para los datos experimentales: ● 1 cm, ○ 10 cm. Las líneas continuas corresponden a los resultados de la simulación a la profundidad indicada.	4-26

RELACIÓN DE TABLAS

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de butanol disuelto†.	3-50
Tabla 3.2. Coeficientes polinomiales obtenidos por ajuste de los datos experimentales† a 20 °C a la ecuación (3.3).	3-51
Tabla 3.3. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.	3-52
Tabla 3.4. Condiciones de simulación 2D y parámetros hidráulicos. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.	3-53

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Parámetros de la isoterma de adsorción BET (ecuación 4.1) extraídos de la literatura.....	4-20
Tabla 4.2. Parámetros de la nueva función de retención ajustados a los datos experimentales.	4-21
Tabla 4.3. Bondad de ajuste de la nueva función de retención.	4-21

NOMENCLATURA

Acrónimos

1D	una dimensión; unidimensional
2D	dos dimensiones; bidimensional
A	arcilloso
BC	Brooks-Corey
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BTEX	benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes
COV	compuesto orgánico volátil
CPU	central process unit
DNAPL	dense non-aqueous phase liquid
FAA	franco arcillo arenoso
FEMWATER	Finite element model for groundwater (groundwater modeling systems)
HYDRUS-2D	Code for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Porous Media
MtBE	methyl tert-butyl ether
NAPL	non-aqueous phase liquid
PCE	tetracloroetano
RMSE	root mean square error
RN	Rossi-Nimmo
STOMP	Subsurface Transport Over Multiple Phases
TDR	time domain reflectometry
UNSAT-H	Unsaturated Soil Water and Heat Flow Model
USA	United States of America
VG	van Genuchten
VST2D	a model for simulating transient, Variably Saturated, coupled water-heat-solute Transport in heterogeneous, anisotropic 2-Dimensional, ground-water systems with variable fluid density

Alfanumérico

Unidades

a	como superíndice hace referencia al aire	
a	como superíndice hace referencia al aire. Constante en correlación de tensión interfacial (ecuación 3.1). Coeficiente constante en ecuación (4.7)	% p/p
a_j	coeficiente polinomial (ecuación 3.3)	
a_{ij}^k	área interfacial entre las fases i y j por volumen unitario de matriz porosa	m^2/m^3
A	zona de infiltración en 2D	
b	constante en correlación de tensión interfacial (ecuación 3.1). Coeficiente constante en ecuación (4.7)	
B	zona de volatilización pura en 2D	
B	Parámetro de la isoterma de adsorción de BET	
c	coeficiente constante en ecuación (4.7)	
C	composición de la mezcla. Concentración de soluto en la fase líquida	kg/m^3
C_l	concentración de butanol en fase líquida. Concentración de metanol en fase líquida	% p/p kg/m^3
C_0	concentración de soluto en la solución de entrada	kg/m^3
C_g^a	concentración de aire seco en la fase gaseosa	kg/m^3
C_b^k	concentración de fondo del k -ésimo componente en la atmósfera	kg/m^3
C_{g0}^k	concentración del k -ésimo en fase gaseosa y en la superficie del suelo	kg/m^3
C_{l0}	concentración de metanol en la superficie del suelo	kg/m^3
C_{l0}^∞	concentración de metanol en la superficie del suelo extrapolada a un número infinito de volúmenes de control	kg/m^3
$C_{l,in}$	concentración de metanol en la mezcla de infiltración	kg/m^3
C_i^k	concentración del k -ésimo componente en la fase i	kg/m^3
$C_{l,in}^k$	concentración del k -ésimo componente en el líquido de infiltración	kg/m^3
C_g^a	vector que reúne los valores de concentración de aire seco en fase gaseosa	

C_i	en cada celda de la malla de discretización	kg/m^3
\mathbf{C}_i	vector que reúne los valores de concentración de soluto en fase líquida	
d	en cada celda de la malla de discretización	kg/m^3
	constante en correlación de viscosidad cinemática (ecuación 3.2).	$\% \text{ p/p}$
	Coefficiente constante en ecuación (4.7)	
D	coeficiente de difusión-dispersión efectivo	m^2/s
D_i^k	coeficiente de difusión-dispersión longitudinal para el k -ésimo componente	
	en la fase i	m^2/s
D_{Li}	coeficiente de dispersión longitudinal en la fase i	m^2/s
D_{Wg}	coeficiente de difusión del vapor de agua en el aire	m^2/s
D_{W0g}	coeficiente de difusión molecular del agua en la fase gaseosa	m^2/s
D_{0i}^k	coeficiente de difusión molecular del k -ésimo componente en la fase i	m^2/s
\mathbf{D}_i^k	tensor de difusión-dispersión del k -ésimo componente	m^2/s
e	constante en correlación de viscosidad cinemática (ecuación 3.2)	
e_n^a	acumulación de aire seco en n -ésimo volumen de control	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
e_n^k	término de acumulación de componente k en n -ésimo volumen de control	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
\mathbf{e}_z	vector unitario en dirección vertical (positivo hacia arriba)	
E_{nm}^a	término de acumulación de aire seco en nm -ésimo volumen de control	$\text{kg/m}^3 \text{ s}$
E_{nm}^k	término de acumulación de componente k en nm -ésimo volumen de control	$\text{kg/m}^3 \text{ s}$
g	aceleración de gravedad	m/s^2
g	como subíndice hace referencia a la fase gaseosa	
H_{ij}^k	coeficiente de partición del k -ésimo componente, entre las fases i y j	
H_{gl}^{*k}	coeficiente de partición gas-líquido para interfaces planas o constante de Henry	
H_{sl}^m	coeficiente de partición sólido-líquido para el metanol	
I	integral de Burdine (ecuaciones 2.18 y 2.19)	
j	como superíndice hace referencia al tiempo anterior	
J_{Wg}	flujo difusivo de vapor de agua	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
\mathbf{J}_g^a	vector de densidad de flujo de masa difusivo-dispersivo	
	del aire seco en el gas	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
\mathbf{J}_i^k	vector de densidad de flujo de masa difusivo-dispersivo	
	del k -ésimo componente en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{ir}^a	flujo difusivo-dispersivo en dirección radial de aire seco en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{iz}^a	flujo difusivo-dispersivo en dirección axial de aire seco en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{irz}^a	flujo difusivo-dispersivo en dirección radial-axial de aire seco en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{izr}^a	flujo difusivo-dispersivo en dirección axial-radial de aire seco en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{ir}^k	flujo difusivo-dispersivo en dirección radial	
	del k -ésimo componente en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{iz}^k	flujo difusivo-dispersivo en dirección axial	
	del k -ésimo componente en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{irz}^k	flujo difusivo-dispersivo en dirección radial-axial	
	del k -ésimo componente en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
J_{izr}^k	flujo difusivo-dispersivo en dirección axial-radial	
	del k -ésimo componente en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
$J_{conv,i}^k$	flujo parcial por convección de componente k en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
$J_{dif,i}^k$	flujo parcial por difusión de componente k en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
$J_{disp,i}^k$	flujo parcial por dispersión de componente k en la fase i	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
\mathbf{J}_l^w	vector de densidad de flujo de masa difusivo-dispersivo	
	del agua en el líquido	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
k	como superíndice hace referencia al k -ésimo componente del sistema	
k_{w0}	coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua	m/s
k_0^k	coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera	
	para el k -ésimo componente	m/s
k_{ri}	permeabilidad relativa de la fase i	
k_{rw}	permeabilidad relativa del agua líquida	
\mathbf{k}	tensor de permeabilidad intrínseca del medio	m^2
l	como subíndice hace referencia a la fase líquida	
l_k	parámetro de van Genuchten en el modelo de permeabilidad relativa	
L	profundidad del suelo	m

m	parámetro de van Genuchten. Como subíndice hace referencia al m -ésimo volumen de control. Como superíndice hace referencia al metanol	
$m\pm 1/2$	como subíndice hace referencia a la posición de las facetas del nm -ésimo volumen de control en dirección radial	
m_k	parámetro de van Genuchten en el modelo de permeabilidad relativa	
M_i	valor medido de la presión matricial correspondiente a la i -ésima medición	Pa
M_w	masa molecular del agua	kg/mol
M^k	peso molecular del k -ésimo componente.	kg/kmol
M_{inf}^k	Masa de componente k que se volatiliza a la atmósfera	kg
n	masa infiltrada de componente k	kg
n	parámetro de van Genuchten. Como subíndice hace referencia al n -ésimo volumen de control o a la iteración n del método de Newton-Raphson	
$n\pm 1/2$	como subíndice hace referencia a la posición de las facetas del n -ésimo o nm -ésimo volumen de control en dirección vertical	
N	número de componentes del sistema. Número total de mediciones	
N_c	número de volúmenes de control	
N_r	número de volúmenes de control en dirección radial	
N_z	número de volúmenes de control en dirección vertical	
N_{w0}	flujo de evaporación de agua en la superficie del suelo	kg/m ² s
N_{ij}^k	flujo másico local interfacial del k -ésimo componente desde la fase i a la fase j	kg/m ² s
N_0^k	flujo de masa del k -ésimo componente en superficie	kg/m ² s
\overline{N}_0^k	flujo medio de volatilización de componente k	kg/m ² s
N_0^m	flujo local de volatilización de metanol	kg/m ² s
$N_{0,ini}^m$	flujo de volatilización de metanol al comienzo del período de volatilización	kg/m ² s
N_0^w	flujo local de evaporación de agua	kg/m ² s
$N_{0,ini}^w$	flujo de evaporación de agua al comienzo del período de evaporación	kg/m ² s
$N_{n\pm 1/2}^a$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de aire seco asociadas al n -ésimo volumen de control	kg/m ² s
$N_{n\pm 1/2}^k$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de componente k asociadas al n -ésimo volumen de control	kg/m ² s
$N_{r,nm\pm 1/2}^a$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de aire seco en dirección radial asociadas al volumen de control nm	kg/m ² s
$N_{z,n\pm 1/2m}^a$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de aire seco en dirección vertical asociadas al volumen de control nm	kg/m ² s
$N_{r,nm\pm 1/2}^k$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de componente k en dirección radial asociadas al volumen de control nm	kg/m ² s
$N_{z,n\pm 1/2m}^k$	densidades de flujo de entrada (-) y salida (+) de componente k en dirección vertical asociadas al volumen de control nm	kg/m ² s
p	función polinomial de la concentración que hace referencia a una propiedad física genérica (ecuación 3.3)	
p^*	presión de vapor de agua	Pa
p_{vap}^k	presión de vapor del k -ésimo componente	Pa
pF	logaritmo de la altura de la columna de agua necesaria para dar una succión determinada	
P	presión matricial	Pa
P_{atm}	presión atmosférica	Pa
P_b	presión de burbuja (parámetro de Brooks-Corey)	Pa
P_c	presión capilar	Pa
P_d	presión matricial del agua a sequedad de horno	Pa
P_i	presión de la fase i . Valor predicho de la presión matricial correspondiente a la i -ésima medición	Pa
P_M	presión matricial del líquido	Pa
$P_{M,w}$	presión matricial del agua	Pa
P_1	presión de unión en punto de marchitamiento	mbar

P_2	presión de unión entre zona de transición e isoterma BET	MPa
q_{i0}	descarga líquida específica de infiltración	m/s
$q_{l,cap}$	componente capilar del flujo de líquido	m/s
$q_{l,grav}$	componente gravitacional del flujo de líquido	m/s
$q_{l,cap}^C$	flujo capilar de líquido debido a variaciones en la concentración de metanol	m/s
$q_{l,cap}^\theta$	flujo capilar de líquido debido a variaciones en el contenido de líquido	m/s
q_{iz}	componente axial del vector de descarga específica de la fase i	m/s
q_{ir}	componente radial del vector de descarga específica de la fase i	m/s
q_i	descarga específica de la fase i	m/s
r	coordenada radial	m
r_c	radio del disco de infiltración en 2D	m
$r_{m\pm 1/2}$	posiciones de las fronteras laterales del nm -ésimo volumen de control	m
R	constante universal de los gases	Pa m ³ /K mol
R^2	coeficiente de correlación en el ajuste de la isoterma BET	
\mathbf{R}	función vectorial de descuadres o residuales másicos	kg/m ² s
R^a	descuadre másico o residual para el aire	kg/m ² s
R^k	descuadre másico o residual para el k -ésimo componente	kg/m ² s
R_0	radio del dominio de solución en 2D	m
S	área de la superficie del suelo bajo régimen de volatilización.	m ²
	Saturación de agua	
S_e	saturación efectiva de líquido	
S_{ej}	saturación efectiva de líquido en punto de unión (Rossi-Nimmo)	
S_i	saturación real de la fase i	
S_{ij}	saturación real de líquido en punto de unión (Rossi-Nimmo)	
S_{ir}	saturación real de líquido en condiciones residuales	
s	como subíndice hace referencia a la fase sólida	
$(s)_{n\pm 1/2}$	propiedad escalar en la entrada (-) y la salida (+) del n -ésimo volumen de control	
t	tiempo	s
t_c	tiempo de infiltración en 2D	s
T	temperatura	K
\hat{V}^k	volumen molar parcial del k -ésimo componente en la fase líquida	m ³ /mol
\hat{V}_m	volumen molar parcial de la mezcla líquida	m ³ /mol
\hat{V}_w	volumen molar de agua líquida	m ³ /mol
w	como superíndice hace referencia al agua	
W_m	capacidad másica de monocapa	kg/kg
x	humedad relativa	
\mathbf{x}	vector de variables primarias	
\mathbf{x}_n	vector de variables primarias en la iteración n del método de Newton-Raphson	
\mathbf{x}_{n+1}	vector de variables primarias corregidas	
z	coordenada axial	m
$z_{n\pm 1/2}$	posiciones de las fronteras verticales del n -ésimo o nm -ésimo volumen de control	m
$\partial \mathbf{R}(\mathbf{x})/\partial \mathbf{x}$	matriz Jacobiana del método de Newton-Raphson	
$\partial \mathbf{R}^k/\partial \mathbf{x}_i$	submatriz de la matriz Jacobiana que da cuenta de los residuales de la ecuación de conservación de componente k respecto de la variable primaria \mathbf{x}_i	

Letras griegas

α_{Li}	dispersividad longitudinal en la fase i	m
α_{Li}^0	dispersividad longitudinal en la fase i a saturación	m
α_{RN}	parámetro de Rossi-Nimmo	
α_{Ti}	dispersividad transversal en la fase i	m
α_{VG}	parámetro de van Genuchten	cm ⁻¹
β_{kr}	componente radial del vector β_k	m/s
β_{kz}	componente axial del vector β_k	m/s

β_k	vector de velocidad para el k -ésimo componente (ecuación 2.3)	m/s
$\delta\theta_i$	incremento en el contenido volumétrico de líquido	m^3/m^3
δC_g^a	incremento en la concentración de aire seco	kg/m^3
δC_j^l	incremento en la concentración de componente j en fase líquida	kg/m^3
δ_{xy}	función delta de Kronecker	
Δh	diferencia de entalpía entre el vapor en la fase gaseosa y la fase líquida condensada y/o adsorbida, excluyendo la entalpía o calor latente de vaporización	J/mol
Δz	tamaño de la malla dirección axial	m
Δr	tamaño de malla en dirección radial	m
Δt	paso de tiempo	s
Δt_{max}	paso de tiempo máximo	s
$(\Delta\theta_w)_{max}$	discrepancia máxima de contenido de agua	m^3/m^3
$\overline{\Delta\theta_w}$	discrepancia promedio de contenido de agua	m^3/m^3
Δx	vector de corrección de las variables primarias en el método de Newton-Raphson	
ε	porosidad del medio	m^3/m^3
γ^k	coeficiente de actividad del k -ésimo componente	
φ	coeficiente de distribución de fases	m^3/m^3
φ_k	coeficiente de distribución del k -ésimo componente (ecuación 2.3)	m^3/m^3
λ	índice de distribución de tamaño de poro (parámetro de Brooks-Corey)	
μ_i	viscosidad dinámica de la fase i	$\text{kg}/\text{m s}$
μ_w	viscosidad dinámica del agua	$\text{kg}/\text{m s}$
ν	velocidad efectiva del líquido	m/s
ν	viscosidad cinemática del líquido	cS
ν_0	viscosidad cinemática de referencia	cS
σ	tensión interfacial del líquido	N/m
σ_w	tensión interfacial del agua	N/m
θ_i	fracción volumétrica de la fase i	m^3/m^3
θ_j	contenido volumétrico en punto de unión (parámetro de Rossi-Nimmo)	m^3/m^3
θ_0	contenido volumétrico de líquido en la superficie del suelo	m^3/m^3
θ_{0^∞}	contenido volumétrico de líquido en la superficie del suelo extrapolado a un número infinito de volúmenes de control	m^3/m^3
θ_r	contenido volumétrico residual de agua (parámetro de van Genuchten)	m^3/m^3
θ_r	contenido residual de agua (parámetro de Brook-Corey)	m^3/m^3
θ_w	contenido volumétrico de agua	m^3/m^3
θ_{wm}	contenido volumétrico de agua correspondiente a una monocapa	m^3/m^3
θ_1	vector que reúne los valores de contenido de líquido en cada celda de la malla de discretización	m^3/m^3
ρ_i	densidad de la fase i	kg/m^3
ρ_s	densidad de la fase sólido-suelo	kg/m^3
ρ_v	densidad del vapor de agua	kg/m^3
ρ_{v0}	densidad del vapor de agua en la superficie del suelo	kg/m^3
ρ_w	densidad del agua líquida	kg/m^3
ρ_{wbk}	densidad del vapor de agua de fondo en la atmósfera	kg/m^3
ρ_g	densidad molar de la fase gaseosa	kmol/m^3
π	constante pi	
τ_i	tortuosidad de la fase i	
Ψ	carga matricial	m

RESUMEN

La forma más habitual de modelar el transporte de solutos en la zona no saturada es considerar que se comportan de manera pasiva y utilizar la solución del movimiento de las fases fluidas como información de entrada. La presencia de algunas sustancias químicas puede afectar a las propiedades físicas de los fluidos, originando así procesos de transporte no pasivos. El objetivo principal de esta tesis ha sido formular un modelo detallado que describa el transporte no pasivo en la zona no saturada y en condiciones isotérmicas de compuestos orgánicos volátiles solubles en agua.

El modelo propuesto incluye las dependencias de la densidad, la viscosidad, la tensión interfacial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida, y los coeficientes de distribución gas-líquido, con la composición de la mezcla acuosa. También se ha tenido en cuenta la reducción de los coeficientes de distribución gas-líquido debida a presiones capilares elevadas, de acuerdo a la ecuación de Kelvin válida para mezclas multicomponentes.

Se ha implementado el modelo en dos códigos numéricos. El primero permite la simulación en dominios unidimensionales y el segundo en bidimensionales con simetría cilíndrica. En el caso de sistemas 1D se ilustra la infiltración y redistribución de mezclas acuosas de alcoholes. La simulación de la infiltración de mezclas de butanol y agua en arena estuvo de acuerdo con las simulaciones y datos experimentales que se reportan en la literatura. La simulación de la infiltración, redistribución y volatilización de mezclas acuosas de metanol en dos suelos diferentes, mostró que la concentración de metanol afecta significativamente los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración, al igual que los flujos normalizados de volatilización y evaporación. La dispersión en fase líquida fue el mecanismo predominante en el transporte de metanol para una dispersividad longitudinal a saturación de 7.8 cm. El flujo de líquido estuvo gobernado principalmente por gradientes de presión capilar inducidos por cambios en el contenido volumétrico de líquido. Sin embargo, considerando una dispersividad longitudinal a saturación de 0.2 cm, los cambios de la tensión interfacial debidos a variaciones en la composición indujeron un flujo importante de líquido, y la convección en fase líquida fue el mecanismo de transporte más activo. Al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo, la difusión en fase gaseosa se redujo significativamente, resultando en menores flujos de evaporación de agua y mayores contenidos volumétricos de líquido cerca de la superficie del suelo.

En el caso de sistemas 2D, el modelo se implementó bajo una condición de contorno en la superficie del suelo que permite que diferentes zonas se encuentren bajo régimen de infiltración o volatilización independientemente. El modelo se aplicó a la simulación de la infiltración bidimensional de mezclas acuosas de metanol desde una fuente con forma de disco, su redistribución y volatilización, en suelo homogéneo y heterogéneo. Las simulaciones mostraron que la concentración de metanol tiene un impacto significativo sobre los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración, al igual que sobre la fracción de masa infiltrada de metanol que se volatiliza a la atmósfera. La dependencia de la viscosidad con la concentración tuvo el impacto mayor sobre el flujo de líquido, actuando en el mismo sentido o contrarrestando los efectos de la tensión interfacial, dependiendo de la composición y de la magnitud de los gradientes de concentración desarrollados en el suelo. La heterogeneidad del suelo favoreció que se manifestaran los efectos no pasivos, ya que las diferencias en contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada de metanol aumentaron durante el transporte a través de un suelo compuesto de un bloque arcilloso inmerso dentro de una matriz principal de textura franco arcillo arenosa. La dispersión en fase líquida fue el mecanismo predominante en el transporte de metanol para una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm. Sin embargo, cuando esta se fijó en 1.0 cm, los cambios en la tensión

interfacial debidos a variaciones de la composición indujeron un flujo de líquido significativamente mayor, mientras que la convección en fase líquida fue el mecanismo de transporte más activo, para suelos homogéneos y mezclas de infiltración altamente concentradas. Por el contrario, dado que el bloque arcilloso y el secado mayor de la parte superior del suelo favorecen un aumento de los gradientes de concentración por arriba del bloque, en esta situación de suelo heterogéneo con una menor dispersividad la dispersión en fase líquida fue nuevamente el mecanismo de transporte predominante.

Finalmente, y como contribución al estudio del comportamiento de solutos en condiciones de sequedad, se ha propuesto una función de retención capaz de describir coherentemente el movimiento del agua y la adsorción de solutos. En la mayoría de las funciones de retención que cubren todo el rango de saturaciones, las curvas de presión capilar se extienden en la región de sequedad alta asumiendo que el contenido de agua se anula para un valor finito del potencial matricial. La definición más común de sequedad completa consiste en la de sequedad de horno, en la cual se supone que el contenido de agua es cero a una succión de 10^7 cm. Sin embargo, físicamente es imposible que una cantidad nula de agua ejerza una presión finita. Por otro lado, existen en la bibliografía varios trabajos experimentales que muestran que la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) describe adecuadamente el equilibrio entre el vapor de agua y el agua adsorbida sobre la matriz sólida que forma el suelo.

En esta tesis, se propone utilizar esta isoterma BET para describir la curva de retención de agua en la región más seca de la curva. Para cubrir todo el rango de contenidos de agua, se toma la función clásica de Brooks-Corey en el rango húmedo, mientras que la transición entre los mecanismos de capilaridad y adsorción se obtiene por medio de una generalización de la isoterma de adsorción de Bradley. Se obtuvo un buen ajuste entre el nuevo modelo de retención y siete conjuntos de datos experimentales. Finalmente, se evaluó el desempeño de la nueva función de retención dentro de un modelo de transporte de agua, observándose su validez para describir la dinámica de los flujos en todo el rango de condiciones de contenido en agua.

Es bien conocido que la adsorción de compuestos orgánicos volátiles en los suelos casi secos se realiza de manera competitiva con el vapor de agua. La presente propuesta permite calcular estos procesos de adsorción competitiva de manera coherente con los procesos de flujo y evaporación de agua.