

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 extrapola 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

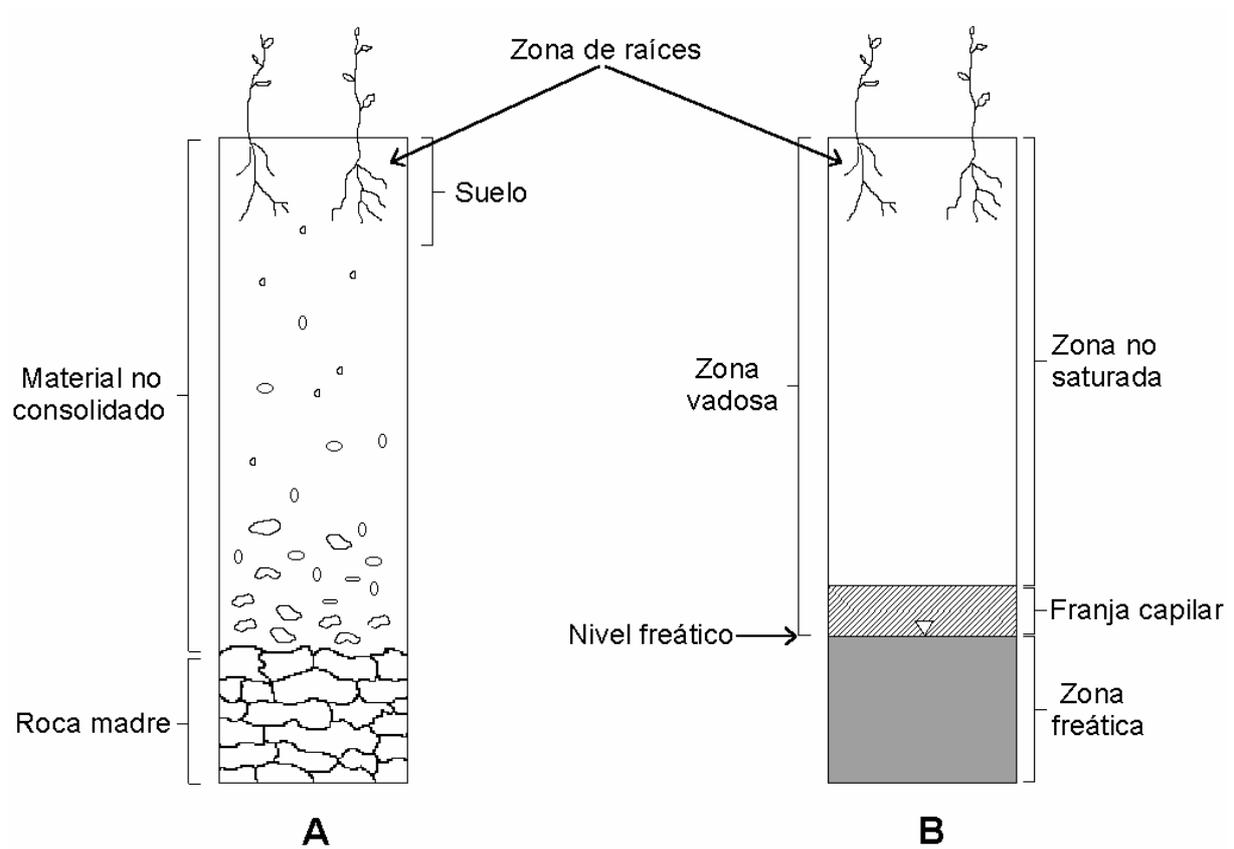


Figura 1.1. Perfiles verticales del (A) subsuelo de la Tierra y (B) del régimen de agua en el subsuelo.