

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/m³) 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} (m²) representa el tensor de permeabilidad intrínseca del medio, g (m/s²) 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/m³) 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 (kg/m² s), y para el agua en el líquido, \mathbf{J}_l^w (kg/m² 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 $\mathbf{C}_g^a = (C_{g^a1}, C_{g^a2}, \dots, C_{g^aN_c})^T$ 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

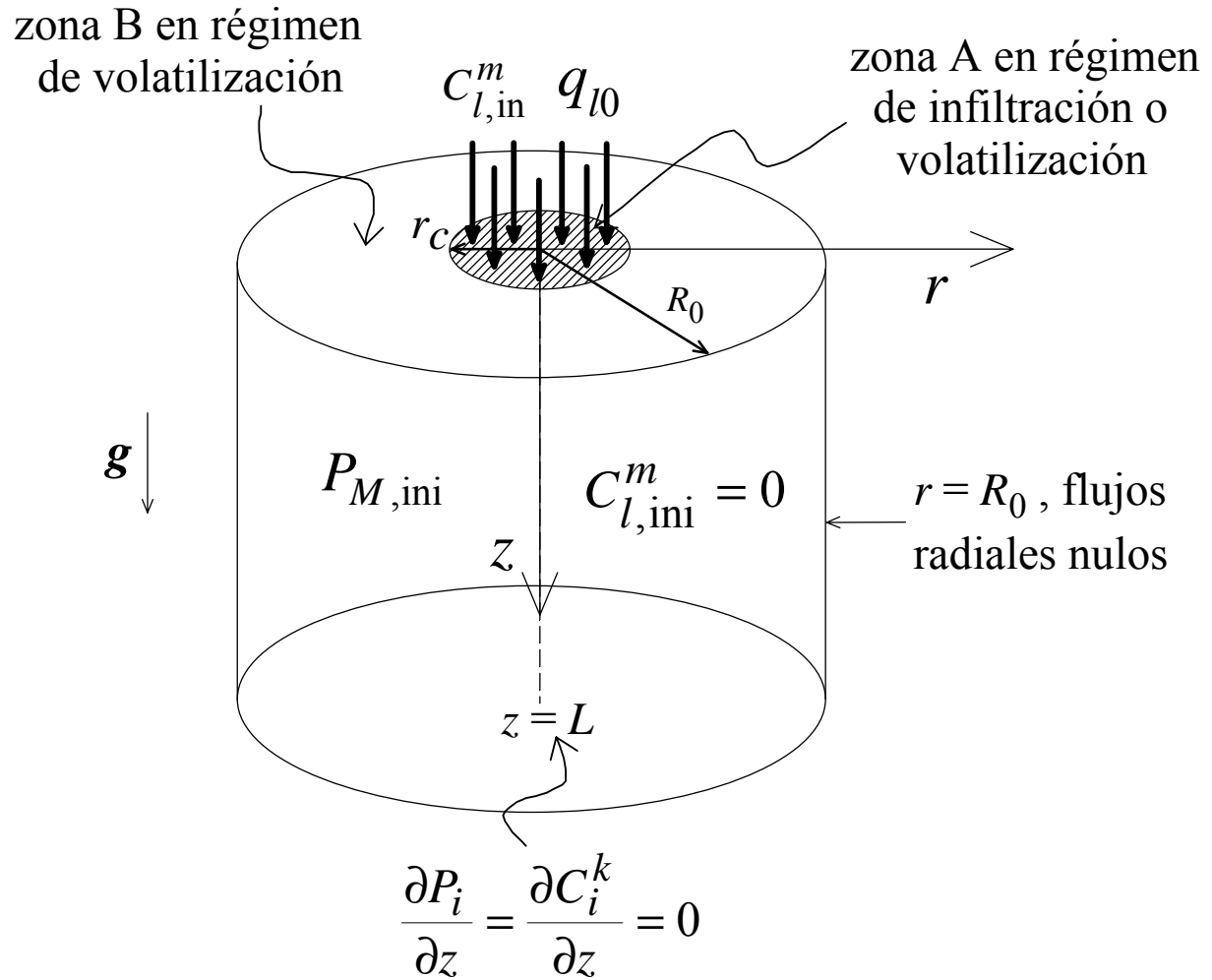


Figura 2.1. Condiciones de contorno para el problema de transporte no pasivo en 2D.

CAPÍTULO 2

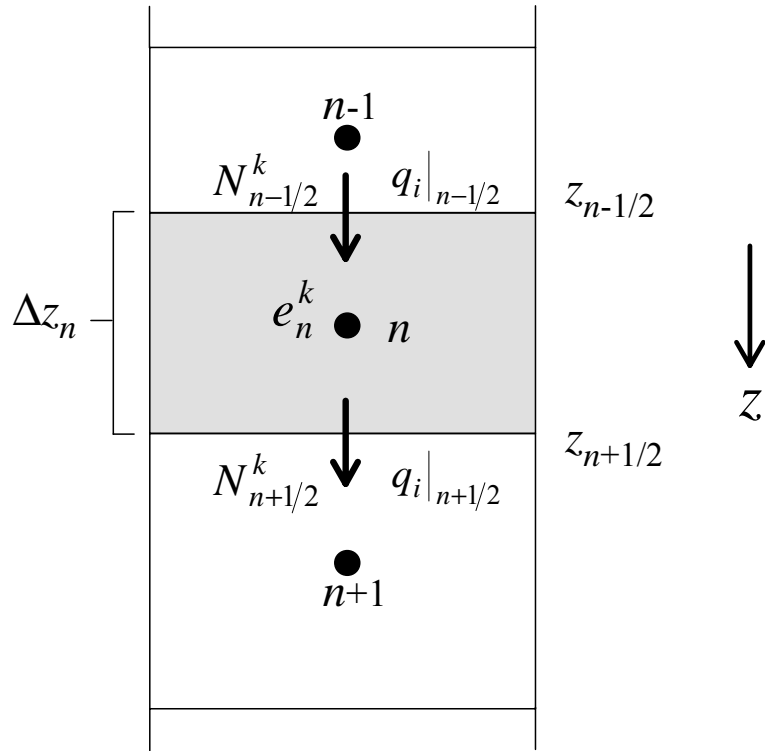


Figura 2.2. Flujos que intervienen en el balance 1D de masa discretizado de k -ésimo componente en el n -ésimo volumen de control del sistema.

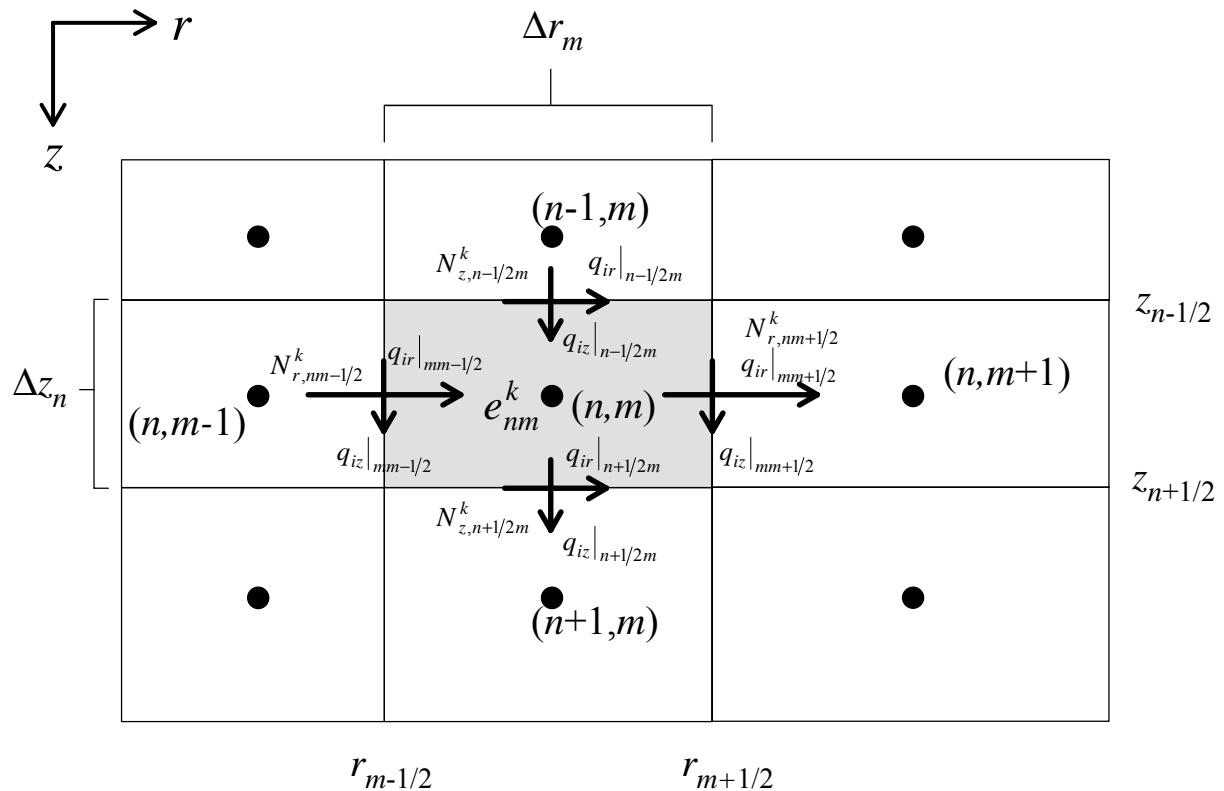


Figura 2.3. Plano de coordenadas r - z para el sistema cilíndrico 2D y flujos que intervienen en el balance de masa discretizado de k -ésimo componente en el nm -ésimo volumen de control.

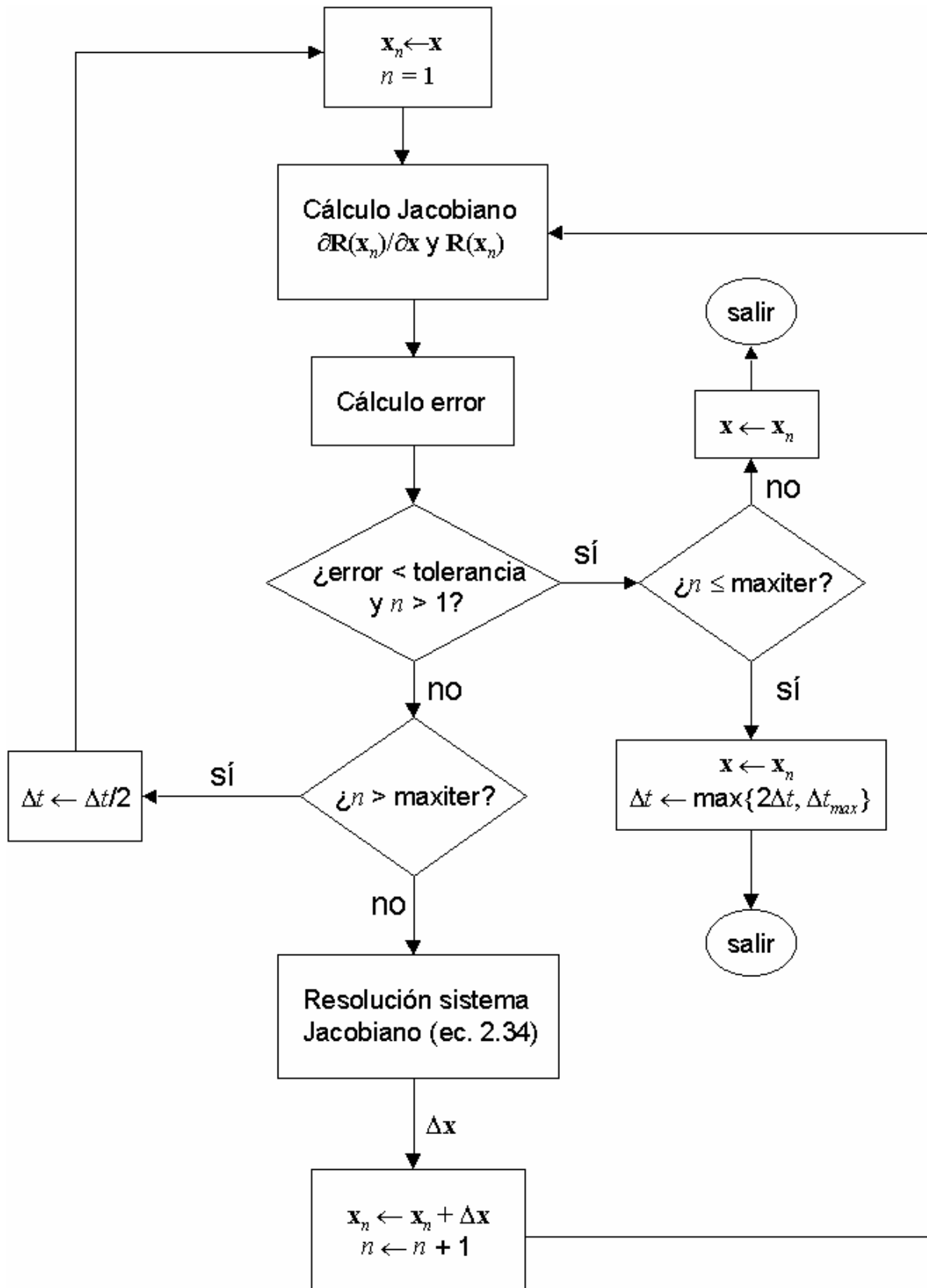


Figura 2.4. Diagrama de flujo para el algoritmo de Newton-Raphson que resuelve el transporte no pasivo de soluto desde t a $t + \Delta t$.

CAPÍTULO 2

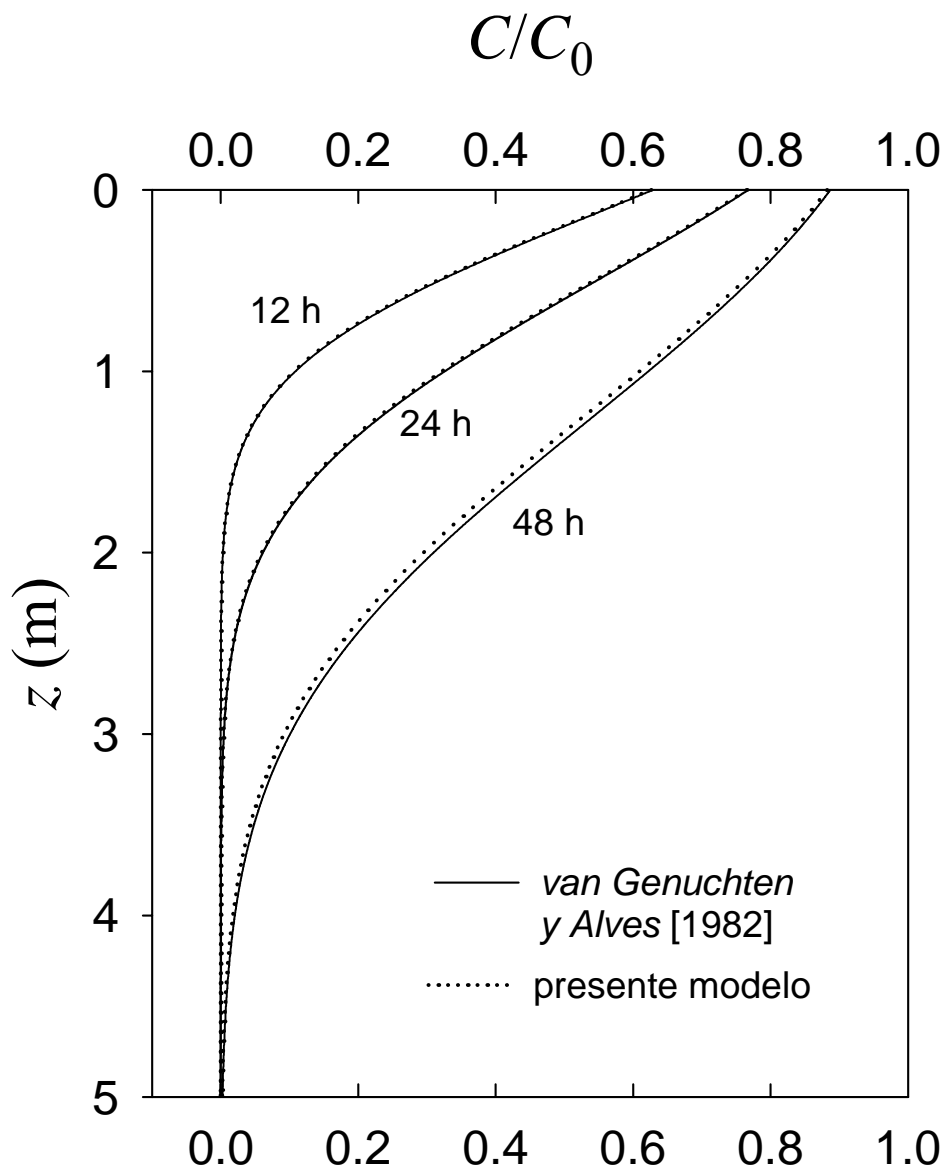


Figura 2.5. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución analítica reportada por *van Genuchten y Alves* [1982] para transporte 1D de soluto.

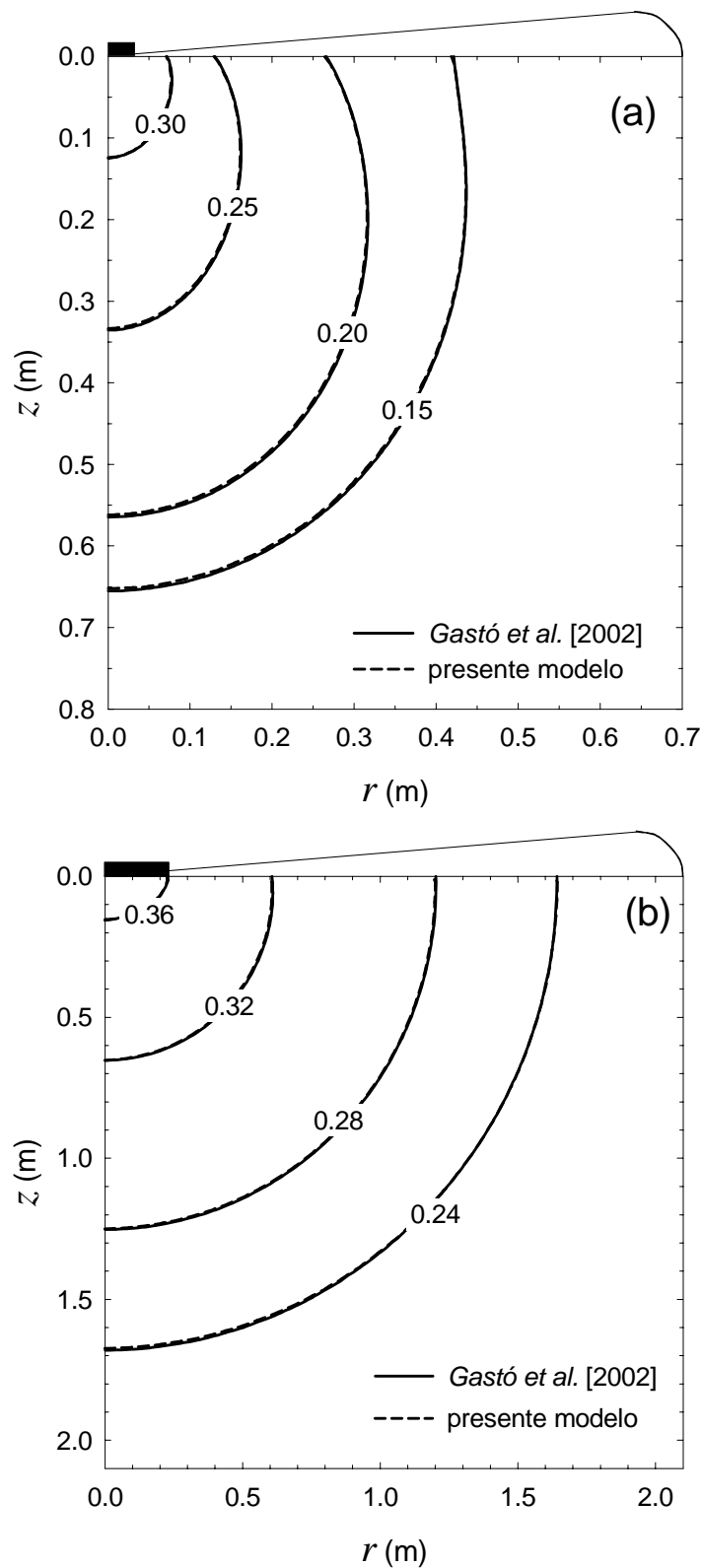


Figura 2.6. Comparación de la solución numérica de la ecuación (2.3) con la solución numérica reportada por *Gastó et al. [2002]*. (a) Infiltración 2D rápida de agua en un suelo de textura franco arenosa, (b) Infiltración 2D lenta de agua en un suelo de textura arcillo limosa.