

CAPÍTULO 3

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

3.1 INTRODUCCIÓN

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

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

CAPÍTULO 3

3.1.1 OBJETIVOS

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

3.2 SIMULACIÓN UNIDIMENSIONAL

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

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

3.2.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA

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

CAPÍTULO 3

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

3.2.2 INFILTRACIÓN DE BUTANOL DISUELTO

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

3.2.3 INFILTRACIÓN DE METANOL

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

Caso de estudio II: efecto Kelvin

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

3.3 SIMULACIÓN BIDIMENSIONAL

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

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

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

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

3.3.1 PARÁMETROS NUMÉRICOS Y SELECCIÓN DE LA MALLA

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

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

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

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

Caso de estudio III: suelo homogéneo

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

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

Caso de estudio IV: suelo heterogéneo

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

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

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

CAPÍTULO 3

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

Es bien sabido que las estructuras de pequeña escala, tales como bloques pequeños de arena, pueden afectar de manera significativa al flujo y transporte multifásico [Walker et al., 1998; Hofstee et al., 1998; Taylor et al., 2001; Rathfelder et al., 2001; Oostrom et al., 2003; Taylor et al., 2004; Braun et al., 2005]. Varios experimentos de laboratorio sugieren que las fuerzas capilares tienen un impacto considerable sobre el comportamiento del transporte bifásico, en prácticamente todas las escalas del medio poroso [Illangasekare et al., 1995; Eichel et al., 2005]. Estos estudios han mostrado que los NAPL no pueden penetrar dentro de una región de material fino, siempre y cuando la presión capilar no exceda el valor correspondiente a la presión de entrada [Braun et al., 2005; Eichel et al., 2005]. Por el contrario, las simulaciones del presente trabajo muestran que un soluto miscible como el metanol penetra el bloque arcilloso, tal como se aprecia en la Figura 3.23d-f. Sin embargo, hasta cierto punto, las distribuciones de contenido de líquido y concentración de la Figura 3.23 representan “saturaciones residuales” de líquido y metanol que resultan al final de la simulación, como consecuencia de los procesos de infiltración, redistribución y volatilización. Durante la infiltración, la mezcla líquida se encharca en la parte superior del bloque arcilloso y fluye por arriba de éste. Esto se debe a que, durante la infiltración, la baja permeabilidad intrínseca del bloque arcilloso origina unas velocidades de flujo menores que las velocidades dentro del material franco arcillo arenoso. De esta manera, la dirección principal de flujo cambia de vertical a horizontal, si se compara esta situación con el transporte en suelo homogéneo que se analiza en el *Caso de estudio III*. Por lo tanto, en muchos aspectos, durante la infiltración el comportamiento de transporte no pasivo de las mezclas metanol-agua causado por la presencia de una estructura arcillosa de baja permeabilidad, es similar a las características que se han observado en el transporte de NAPL en suelos heterogéneos [Braun et al., 2005].

Movimiento y redistribución de la mezcla líquida. El mismo análisis efectuado en el *Caso de estudio III* puede usarse para describir el comportamiento de transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en el caso de suelo heterogéneo. A conclusiones similares se llega sobre los efectos de la no-pasividad provocados sobre cada una de las escalas del suelo, esto es, las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido y concentración normalizada que se desarrollan por separado dentro del bloque arcilloso y en la matriz principal franco arcillo arenosa.

Las simulaciones efectuadas en este caso de estudio, muestran que la volatilización de metanol fue superior en el transporte no pasivo a través de un suelo no saturado heterogéneo. Al igual que en el caso de suelo homogéneo, la infiltración de la mezcla al 90% p/p resultó en concentraciones mayores de metanol dentro del suelo, produciendo una mezcla líquida más viscosa. Esta mezcla inicial más concentrada se movió más lento y, consecuentemente, al permanecer cerca de la superficie un período más prolongado de tiempo durante la infiltración ($t < 72$ h), experimentó una volatilización mayor. En los tres experimentos la volatilización fue mayor que en el caso de suelo homogéneo, puesto que durante la infiltración el bloque arcilloso actuó como una barrera capilar que mantuvo al metanol más cerca de la superficie. Al mismo tiempo, el bloque arcilloso promovió un aumento del flujo lateral, causando un aumento de la evaporación y la volatilización en la zona B durante el período de infiltración. La Figura 3.23a-c muestra que el proceso de secado de la parte superior del suelo fue más severo en la infiltración de la mezcla al 90% p/p. Aunque el volumen de líquido que se libera a la atmósfera fue mayor para esta configuración de suelo heterogéneo que el volumen respectivo obtenido en el caso homogéneo, comparando las Figuras 3.18a-c y 3.23a-c se observa también, que el volumen de líquido dentro del bloque arcilloso al final de la simulación fue mayor. Esto obviamente se debió a que, acabado el período de infiltración, el bloque arcilloso actúa como una barrera capilar que retiene líquido dentro.

Para el sistema de suelo heterogéneo, la influencia de la viscosidad sobre el movimiento de líquido a través de su dependencia con la concentración (ecuación 3.3, Tabla 3.2), tuvo similares consecuencias que las de la simulación con suelo homogéneo. La Figura 3.23a-c muestra claramente que la mezcla más diluida (5% p/p) se movió más rápido dentro del bloque arcilloso y a través de la matriz principal. Gracias a la viscosidad menor de esta mezcla, el flujo lateral fue mayor. Como se muestra en la Figura 3.23a, esto permitió además, que, para esta mezcla diluida, el frente de líquido (definido por un contorno de contenido de humedad correspondiente a la humedad inicial) avanzara verticalmente alrededor del bloque

CAPÍTULO 3

arcilloso, sobrepasando incluso la profundidad de su cara inferior ($z = 0.2$ m), dentro de la matriz de textura franco arcillo arenosa. Del mismo modo, dentro del bloque arcilloso el líquido se extendió vertical y lateralmente mucho más que las mezclas de infiltración al 50 y 90% p/p. A causa de unas velocidades mayores, a $t = 168$ h la mezcla al 5% p/p alcanzó la frontera lateral del bloque. Además, la acumulación total de líquido dentro del bloque arcilloso fue mayor que en los otros dos experimentos. Por el contrario, para la mezcla al 90% p/p y a $t = 168$ h, aún hubieron zonas secas (contenido de líquido igual al inicial) dentro del bloque arcilloso (Figura 3.23c).

En los diferentes experimentos, las diferencias en los perfiles de contenido volumétrico de líquido son, principalmente, resultado del flujo gobernado por las variaciones de viscosidad debidas a cambios en la concentración. Estas diferencias se ven acrecentadas por la presencia del bloque arcilloso. Cabe resaltar que las diferencias en el avance del frente de líquido a la escala del bloque arcilloso son mucho mayores que las diferencias que se obtuvieron en el sistema de suelo homogéneo. Suponiendo que el frente de líquido dentro del bloque arcilloso está definido por un contenido volumétrico de líquido $\theta_l = 0.17$ m³/m³, la diferencia en la posición del frente dentro del bloque, entre las mezclas de infiltración menos y más concentrada, es alrededor de 43%. La máxima diferencia relativa en contenido volumétrico de líquido entre los perfiles de las mezclas al 5% y 90% p/p, para esta configuración heterogénea, fue aproximadamente 142% y se localizó en $z = 1.25$ cm, $r = 25.7$ cm.

Distribución de concentraciones y mecanismos de transporte. Como se observa en la Figura 3.23d-f, las diferencias en los perfiles de concentración normalizada fueron mucho mayores que en el caso de suelo homogéneo. La máxima diferencia relativa de concentración normalizada de metanol, entre los perfiles correspondientes a las mezclas al 5 y 90% p/p, fue aproximadamente igual a 275% y se localizó en $z = 19.25$ cm, $r = 29.8$ cm. Al final de la simulación, las limitaciones a la transferencia de metanol desde el interior del suelo a la superficie, fueron aún mayores que en el caso de suelo homogéneo para las mezclas más diluidas. Esto se debió a que la concentración de metanol se redujo sustancialmente por encima del bloque arcilloso (primeros 10 cm adyacentes a la superficie), causando una reducción leve en los gradientes de concentración, en comparación con la situación transporte en suelo homogéneo. Puesto que además, en comparación al caso de suelo homogéneo la parte superior del suelo experimenta un secado más severo, la permeabilidad relativa disminuye aún más en esta zona, disminuyendo así la velocidad de la fase líquida. Por lo

tanto, los principales mecanismos de transporte de metanol –globalmente, la dispersión en la fase líquida y localmente, la difusión en fase gaseosa cerca de la superficie del suelo- son menos activos en comparación con el caso de suelo homogéneo. La Figura 3.23d-f sugiere además, que hay diferencias notables en la forma en que el metanol se distribuye a lo largo de la matriz principal y dentro del bloque arcilloso. Las diferencias de concentración normalizada de metanol desarrolladas por encima del bloque arcilloso fueron causadas por un mayor flujo lateral en esta zona, que potencia los procesos de evaporación y volatilización, en el caso de la mezcla de infiltración más concentrada. Las diferencias de concentración normalizada dentro del bloque arcilloso se debieron por una parte, a diferencias en la composición de la mezcla de infiltración (la infiltración de mezclas más concentradas resulta en concentraciones más elevadas, tanto dentro del bloque arcilloso como en la matriz principal) y por otra, a diferencias en la velocidad de la fase líquida causadas por el efecto de la viscosidad sobre la conductividad hidráulica no saturada (la infiltración de soluciones más concentradas produjo una mezcla más viscosa dentro del bloque arcilloso, resultando en un flujo radial y vertical menor en esta zona). De esta manera, la acumulación de metanol en el fondo del bloque arcilloso que se observa en la Figura 3.23d, fue provocada por las velocidades elevadas que se obtienen en el caso de la mezcla más diluida, mientras que la distribución de metanol dentro del bloque arcilloso en el caso de la mezcla más concentrada (Figura 3.23f) fue consecuencia de la infiltración de una mayor cantidad de metanol, que origina un flujo viscoso mayor. Análogamente al caso de suelo homogéneo, la infiltración de la mezcla al 90% p/p en el suelo heterogéneo llevó a la formación de una protuberancia en la distribución de la concentración de metanol (Figura 3.23f) y de una irregularidad en el contenido volumétrico de líquido (Figura 3.23c). Estas anomalías se desarrollaron alrededor de la esquina superior derecha del bloque arcilloso. Una observación conjunta de las Figuras 3.23c y 3.23f muestra que el avance del frente de soluto causó una irregularidad más acentuada que la que se obtuvo en el caso de suelo homogéneo. En gran parte, esto se debe al impacto de la composición sobre la tensión interfacial (ecuación 2.17), lo que produce gradientes de presión capilar elevados en torno a una región de alta variabilidad de las propiedades hidráulicas, causando así un aumento local en el flujo de líquido. Por lo tanto, los efectos de la tensión interfacial debidos a cambios de concentración sobre la curva de retención de líquido, en las zonas de transición entre altas y bajas concentraciones, son magnificados por la heterogeneidad del suelo.

CAPÍTULO 3

Campo de velocidad de la fase líquida. En la Figura 3.24 se muestran el campo de velocidad de la fase líquida obtenido al final de la simulación para suelo heterogéneo, en cada una de los tres experimentos considerados en el presente trabajo. Se observa que por encima del bloque arcilloso el campo es similar al campo de velocidad en la zona de flujo ascendente que se obtuvo en el caso de suelo homogéneo (Figura 3.21). Al igual que en este último, el flujo de líquido fue globalmente mayor para la mezcla más diluida (5% p/p). Esto es, el efecto de la viscosidad sobre el movimiento del líquido, a través de su influencia sobre la conductividad hidráulica relativa, fue globalmente mayor (ecuación 2.5). Al mismo tiempo, cerca de la superficie la velocidad de la fase líquida se reduce en comparación al caso homogéneo, para la mezcla más concentrada. Esto se debe a que, para la configuración heterogénea el secado del suelo es aún más severo en esta zona cuanto más concentrada en metanol es la mezcla de infiltración, lo cual reduce la conductividad hidráulica relativa y, consecuentemente, el flujo de la fase líquida.

Por otro lado, en la Figura 3.24 se observa que dentro del bloque arcilloso la mezcla más diluida se mueve más rápido que las otras dos mezclas. Dentro de esta estructura, la mezcla líquida al 50% p/p se mueve principalmente en las direcciones lateral y descendente. Cabe mencionar que para la mezcla más diluida, dentro del bloque arcilloso la dirección del gradiente de concentración descendente es precisamente hacia arriba, mientras que el gradiente de contenido de líquido (y el gradiente de presión matricial) decrece hacia abajo. Debido a las velocidades del líquido más elevadas, a $t = 168$ h la mezcla al 5% p/p alcanzó la cara lateral del bloque. Al llegar a esta frontera el líquido se movió principalmente hacia abajo, ya que aquí el gradiente capilar en dirección radial fue pequeño. Estas velocidades elevadas resultaron en una mayor acumulación de líquido dentro del bloque arcilloso, superior a los otros dos experimentos (ver Figura 3.23a-c). Cerca de la cara superior del bloque arcilloso, el gradiente de presión matricial en dirección vertical fue menor para la mezcla intermedia (50% p/p). De este modo, el flujo axial disminuyó en esta zona del bloque, lo que hizo que el líquido se moviera principalmente en dirección lateral. En el caso de la mezcla de infiltración al 90% p/p (Figura 3.24c), cerca de la cara superior del bloque y dentro de éste, los gradientes de concentración y contenido de líquido descienden hacia arriba, provocando un movimiento del líquido en dirección ascendente en esta zona. Por otra parte, alrededor de la esquina superior derecha del bloque se produjo un aumento local del flujo en dirección vertical descendente, en el caso de la mezcla más concentrada (Figura 3.24c). Como se aprecia en las Figuras 3.23c y 3.23f, por encima del bloque la concentración de metanol es

muy alta, mientras que el contenido volumétrico de líquido dentro del bloque es bajo ($0.15 \leq z \leq 0.125$, $0.15 \leq r \leq 0.25$). Las direcciones descendentes de los gradientes de concentración y contenido de líquido coinciden en esta zona, lo que origina un aumento local de la velocidad de la fase líquida alrededor de $0.075 \leq z \leq 0.1$, $0.15 \leq r \leq 0.25$. Este resultado es consistente con el efecto de la composición sobre la curva de retención de líquido (ecuaciones 2.16 y 2.17), lo cual sugiere que el líquido tiende a moverse desde regiones concentradas hacia regiones libres de soluto [Smith y Gillham, 1994, 1999; Henry y Smith, 2002]. Adicionalmente, la Figura 3.24c muestra que, para la mezcla más concentrada, al final de la simulación se establece un flujo de líquido descendente por debajo de la parte central de la cara inferior del bloque arcilloso ($z = 0.2$ m, $r \leq 0.1$ m). Este flujo es menos evidente para $C_{l,in}^m = 50\%$ p/p (Fig. 3.24b) y prácticamente inexistente para $C_{l,in}^m = 5\%$ p/p (Fig. 3.24a). Este aumento local del flujo coincide con un aumento en el contenido de líquido que se desarrolla en esta zona en el caso de las mezclas intermedia y más concentrada (Figuras 3.23b-c), siendo proporcional a la concentración de metanol que hay justo por encima de la cara inferior del bloque arcilloso (Figura 3.23e-f). Hasta cierto punto, estos resultados son similares al comportamiento observado por Henry y Smith [2002], quienes encontraron que, en ciertas circunstancias, la presión aumenta al disminuir el contenido de líquido, contrariamente al comportamiento normal observado en los sistemas con tensión interfacial constante para los cuales un aumento de la presión está asociado a eventos de humectación. Por lo tanto, el transporte de mezclas acuosas de metanol concentradas en un suelo heterogéneo puede resultar en flujos importantes inducidos por las variaciones de la tensión interfacial con la composición.

Volatilización de metanol. Aparte de un aumento en la volatilización de la mezcla promovido por la presencia del bloque arcilloso, el comportamiento con la concentración inicial de la fracción de masa de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera no varió significativamente respecto de la situación observada en el caso de suelo homogéneo. En la Figura 3.25 se ilustra la evolución de la volatilización relativa acumulada $M^m(t)/M_{inf}^m$, que se obtiene con el sistema heterogéneo. Los mecanismos responsables del comportamiento observado en las tasas de volatilización relativa de metanol, siguen siendo los mismos que se describen en el *Caso de estudio III* para el transporte no pasivo en suelo homogéneo. Es decir, el efecto Kelvin (ecuación 2.8) sobre los flujos de volatilización local y promedio (ecuaciones 2.24 y 3.7) promovido por el secado de la superficie del suelo, y el efecto viscoso en el caso

CAPÍTULO 3

de la mezcla más concentrada, que reduce la movilidad del líquido para alcanzar la superficie en las zonas donde se volatiliza (zona B durante la infiltración, zonas A y B después de la infiltración). Análogamente al caso homogéneo, para $t > t_c$, hay un período de tiempo corto durante el cual las tasas de volatilización aumentan en todos los experimentos debido a la disponibilidad de la zona A para volatilización/evaporación. A consecuencia del secado más rápido que resulta en el sistema heterogéneo y del efecto de una viscosidad mayor, la volatilización de la mezcla de infiltración más concentrada estuvo más afectada en comparación con el caso de suelo homogéneo. Como se observa en la Figura 3.25, la fracción de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera en el caso de la mezcla al 90% p/p, fue menor que en los otros dos experimentos durante casi toda la simulación. Al final de la simulación, el porcentaje de masa de metanol infiltrado que se libera a la atmósfera fue aproximadamente de 65, 71 y 59% para $C_{l,in}^m = 5, 50$ y 90% p/p, respectivamente. Esto es, en todos los casos, la heterogeneidad del suelo causó un aumento aproximado de 9% en la masa de metanol infiltrado, en comparación con la masa de metanol que se libera en el caso de suelo homogéneo.

Puede concluirse que, tanto en el sistema de suelo homogéneo como en el heterogéneo, la extensión e intensidad del campo de velocidades responde claramente a las distribuciones de líquido y metanol dentro del suelo. Del mismo modo, los perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol reflejan la dinámica del movimiento de líquido. Las simulaciones 2D presentadas en los *Casos de estudio II y IV* confirman los resultados obtenidos en una dimensión, en el sentido de que el transporte no pasivo acoplado de líquido y metanol en la zona no saturada es un fenómeno altamente interactivo, en el cual los gradientes de presión matricial pueden inducir transporte de soluto y, recíprocamente, la composición de la mezcla puede afectar las propiedades de transporte e inducir un patrón de flujo determinado.

3.3.3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD A LA DISPERSIÓN

Puesto que el transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol en la zona no saturada implica que las propiedades dependen de la concentración, la dispersividad juega un papel importante en las simulaciones [Smith y Gillham, 1994, 1999; Henry et al., 2001, 2002; Silva y Grifoll, 2007]. Los resultados de los *Casos de estudio III y IV*, especialmente aquellos que se obtuvieron con la mezcla más diluida y un suelo homogéneo, parecen ser

inconsistentes con las observaciones experimentales y las simulaciones de *Smith y Gillham* [1999], *Henry y Smith* [2002] y *Henry et al.* [2002]. A diferencia de los resultados presentados en la sección 3.3.2 que predicen que el principal mecanismo de flujo es debido al gradiente capilar gobernado por variaciones en el contenido de líquido, y al efecto de la composición sobre la viscosidad de la mezcla líquida, estos autores observaron que la tensión interfacial tiene un impacto significativo sobre el flujo no saturado mediante su dependencia con la concentración de soluto. Al igual que en 1D, estas discrepancias pueden tener su origen en el uso de un valor de dispersividad a saturación relativamente grande ($\alpha_{Li}^0 = 7.8$ cm), causando un aumento sustancial de la dispersión del soluto y, por ende, una reducción notable del impacto de la concentración sobre el flujo no saturado, particularmente en el caso de las mezclas de infiltración diluidas para las cuales la reducción de la tensión interfacial es menor. Cabe mencionar aquí que los experimentos y simulaciones efectuadas por *Smith y Gillham* [1994, 1999], *Henry et al.* [2002] y *Henry y Smith* [2002, 2006] involucran sólo escenarios de infiltración pura en suelos homogeneizados previamente, mientras que las simulaciones del presente trabajo intentan reflejar el comportamiento en suelos naturales con apariencia homogénea. Como se ha señalado en el *Caso de estudio I* de la sección 3.2.3, la reducción en la tensión interfacial de mezclas acuosas de metanol es de 70% en todo el rango de solubilidad. Sin embargo, para $C_{i,in}^m = 90\%$ p/p, al final de las simulaciones que se presentan en la sección anterior, la concentración de metanol dentro del suelo disminuyó hasta menos del 50% de la concentración de entrada, lo cual implica una reducción de 52% en la tensión interfacial. De esta manera, con el objeto de estudiar la sensibilidad de los resultados a la dispersión, se repitieron las simulaciones con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm, tanto en suelo homogéneo como heterogéneo y la mezcla de infiltración al 90% p/p, para la cual se espera que los efectos no pasivos sean más notorios.

Henry et al. [2002] observaron una dependencia importante de sus resultados sobre la dispersividad longitudinal empleada en las simulaciones. Aunque en su trabajo sólo se describen los resultados obtenidos con una dispersividad longitudinal de 1.0 cm, estos autores sugieren claramente que a dispersividades mayores los gradientes de concentración dentro del frente de soluto fueron menos agudos, produciendo gradientes de presión capilar menores cerca del frente líquido. Por el contrario, dispersividades longitudinales menores que 1.0 cm causaron gradientes de presión capilar inducidos por surfactante más agudos. En las simulaciones de esta tesis, el efecto de un aumento en los gradientes de presión capilar debido a una disminución de la dispersividad longitudinal es mayor que en los resultados de *Henry et*

al. [2002], producto del secado de la superficie del suelo en la zona B durante la infiltración, y de la presencia del bloque arcilloso en el caso de suelo heterogéneo. A diferencia de *Henry et al.* [2002] y de *Henry y Smith* [2006], quienes supusieron condiciones de contorno de no-flujo en la superficie, excepto en la zona definida por la fuente de inyección, en las simulaciones del presente trabajo se consideran diferentes regiones de la superficie simultáneamente en infiltración (zona A, para $t \leq t_c$) o volatilización (zona B). Puesto que al inicio del período de infiltración, celdas muy húmedas están directamente en contacto con celdas muy secas en $r = r_c$ cerca de la superficie, el gradiente de presión matricial en dirección radial es muy agudo en esta zona. Durante la infiltración, el gradiente de presión matricial en dirección vertical y cerca de la superficie también es muy agudo en la zona B, sobretodo en las celdas más cercanas a la frontera lateral ($r = R_0$). Esto también se cumple en toda la superficie del suelo (zonas A y B), después de finalizar la infiltración ($t \geq t_c$). A consecuencia de estos gradientes de presión matricial más agudos que se obtienen con una dispersividad de 1.0 cm, durante algunas etapas de la simulación con suelo heterogéneo los pasos de tiempo necesarios para alcanzar la tolerancia fueron sustancialmente menores que en la simulación con una dispersividad saturada de 7.8 cm.

Suelo homogéneo

En la Figura 3.26 se muestran los perfiles de contenido volumétrico de líquido, de la concentración normalizada de metanol, y el campo de velocidades de la fase líquida, obtenidos al final de la simulación con $\alpha_{L_i}^o = 1.0$ cm y $C_{L_i, \text{in}}^m = 90\%$ p/p en el experimento con suelo homogéneo. Ambas componentes del vector de velocidad (Figura 3.26c) en la zona de flujo descendente ($z \geq 0.15$ m) obtenida con $\alpha_{L_i}^o = 1.0$ cm fueron mayores que las respectivas componentes simuladas con una dispersividad longitudinal a saturación igual a 7.8 cm (ver Figura 3.21c). Este aumento en el flujo de líquido se debió a un incremento del gradiente de presión capilar, causado por la dependencia de la tensión interfacial con la concentración [*Smith y Gillham*, 1994, 1999; *Henry et al.*, 2002]. Como se aprecia en la Figura 3.26b, para una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm, el frente de soluto está más retardado que el frente de líquido (Figura 3.26a), comparado a la situación con $\alpha_{L_i}^o = 7.8$ cm. La zona que delimita el frente de líquido abarca una región muy concentrada encima de otra muy diluida. Puesto que para una menor dispersividad las variaciones de concentración son menores, el gradiente de concentración en el frente de soluto fue mayor, provocando un aumento en los

flujos de líquido de acuerdo a las ecuaciones (2.5) y (2.17). Debido a que la viscosidad de la mezcla líquida es una función cóncava de la concentración, que alcanza un máximo en $C_l^m = 392 \text{ kg/m}^3$ [Silva y Grifoll, 2007], la viscosidad que se obtiene con dispersividades menores (concentración más elevada) es más baja que con la dispersividad de $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$, donde la concentración está cercana al punto de viscosidad máxima ($C_l^m = 392 \text{ kg/m}^3$, ver Figura 3.19c). Por lo tanto, los efectos de un flujo menos viscoso y una reducción mayor de la tensión interfacial se combinan positivamente, dando origen a un desplazamiento mayor de líquido y unos contenidos volumétricos de líquido localmente más bajos que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$ (ver Figuras 3.18c y 3.26a).

El frente de líquido avanzó aproximadamente 4% más que en la simulación efectuada con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm, mientras que el volumen total de líquido dentro del suelo aumentó en un 0.6%. Por otro lado, el gradiente de concentración menos disperso y las concentraciones elevadas que se obtienen con una dispersividad menor, llevaron a la formación de una protuberancia más grande en torno a la parte superior derecha del perfil de contenido de líquido (Figura 3.26a), lo que no fue tan evidente en la simulación con una dispersividad de 7.8 cm para la mezcla al 90% p/p y suelo homogéneo (Figura 3.18c). Al mismo tiempo, en la región de flujo ascendente ($z < 0.15 \text{ m}$) se observa un comportamiento opuesto de la velocidad cerca de la superficie y por debajo de la zona A. Esto es, el flujo de la fase líquida en esta zona simulado con una dispersividad de 1.0 cm fue menor que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$. Esto se debió al efecto combinado de una viscosidad menor y una reducción de la permeabilidad relativa. Debido a que para una dispersividad menor hubo mayores concentraciones de metanol cerca de la superficie del suelo, el flujo de líquido en esta zona fue aún más viscoso, y por lo tanto más lento, que cuando $\alpha_{Li}^o = 7.8 \text{ cm}$. Asimismo, estas concentraciones mayores hacen que la parte superior del suelo se seque más rápido, reduciéndose así la conductividad hidráulica y, consecuentemente, la velocidad de la fase líquida. Cabe notar, sin embargo, que para una dispersividad longitudinal de 1.0 cm el flujo de líquido aumentó en una región que coincide con el frente de soluto cerca de la superficie del suelo, en la zona B. Una vez más, esto se debió a la reducción de la tensión interfacial provocada por concentraciones relativamente elevadas, que indujeron un flujo de líquido ascendente mayor para $\alpha_{Li}^o = 1.0 \text{ cm}$. Este flujo localmente elevado causó un ascenso mayor del líquido alrededor de $r = 0.25 \text{ m}$ (Figura 3.26a).

CAPÍTULO 3

Por otra parte, para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm la volatilización de metanol fue mayor, ya que a lo largo de la simulación hubo mayores concentraciones de metanol cerca de la superficie. El secado más severo promovido por concentraciones elevadas de metanol cerca de la superficie, provocó una reducción mayor de los flujos locales de volatilización, de acuerdo con la ecuación de Kelvin (2.8). Así, la tasa de volatilización relativa acumulada experimentó una disminución significativa. A pesar de esta reducción, el porcentaje de metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera, al final de la simulación, aumentó de 51% para $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, a 54%, para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

Merece la pena mencionar además, que con una dispersividad menor el mecanismo que globalmente predomina en el transporte de metanol fue la convección en fase líquida. Debido al secado más severo de la superficie, la difusión en fase gaseosa en esta parte del suelo fue aún más activa que con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm. Estos resultados son similares a los que se obtuvieron en 1D (*Caso de estudio I*), con un suelo de textura franco arcillo arenosa y una dispersividad a saturación de 0.2 cm.

Suelo heterogéneo

Los efectos de una dispersividad menor sobre el transporte no pasivo de una mezcla acuosa concentrada de metanol ($C_{i,in}^m = 90\%$ p/p) en suelo heterogéneo se ilustran en la Figura 3.27. Comparando los perfiles de contenido de líquido de las Figuras 3.23c y 3.27a, se observa que para $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm el líquido avanzó más a través de la matriz principal y dentro bloque arcilloso, que con una dispersividad longitudinal a saturación de 7.8 cm. Por un lado, la Figura 3.27a muestra primero que, el frente de líquido llegó hasta la cara derecha del bloque arcilloso moviéndose por la matriz principal. En segundo lugar, al igual que en la simulación con una dispersividad menor y suelo homogéneo, cerca de la superficie hubo un ascenso mayor del frente de líquido alrededor de $r = 0.25$ m (zona B). Por otra parte, dentro del bloque arcilloso el frente de líquido avanzó más, de modo que la zona “seca” ubicada cerca de la esquina superior derecha del bloque y que se obtuvo con una dispersividad mayor, desapareció en la simulación con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm.

La simulación con una dispersividad menor resultó, además, en un contenido volumétrico de líquido localmente menor, tanto por arriba como por debajo de la frontera superior del bloque, aunque el volumen total de líquido dentro del suelo aumentó en un 0.8%. Al igual que en el caso de suelo homogéneo, estos resultados se deben al efecto combinado de

la viscosidad y la tensión interfacial sobre el movimiento, que afectan a los flujos de la fase líquida en respuesta a la distribución de metanol dentro del suelo (Figura 3.27b). La zona altamente concentrada que hay por encima del bloque arcilloso crea un movimiento menos viscoso que contribuye a aumentar aún más el flujo ascendente inducido por los cambios de tensión interfacial, causados por los gradientes de concentración elevados que hay en esta zona. Por el contrario, las concentraciones dentro del bloque arcilloso fueron mayores que con $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm, e incluso, estuvieron dentro del rango de viscosidad creciente. Sin embargo, el flujo viscoso consiguientemente mayor fue insuficiente para contrarrestar el flujo inducido por las variaciones de la tensión interfacial, provocadas por los gradientes de concentración elevados que se obtienen con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. Comparando los campos de velocidad de las Figuras 3.24c y 3.27c, este aumento en el flujo de líquido se traduce, principalmente, en una zona más extensa de flujo dentro del bloque arcilloso y un aumento en el flujo ascendente de líquido cerca de la superficie en torno a $r = 0.25$ m (zona B), cuando $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm. De manera análoga al caso de suelo homogéneo, para esta dispersividad menor el porcentaje de metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera aumentó a 64%, mientras que en el caso $\alpha_{Li}^o = 7.8$ cm fue del 54%.

A diferencia de lo que ocurrió en el experimento con suelo homogéneo y una dispersividad baja, al final de la simulación con suelo heterogéneo y $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, la dispersión en fase líquida fue nuevamente el mecanismo que gobierna globalmente el transporte de metanol. Esto se debe a que el bloque arcilloso y el secado más severo de la parte superior del suelo obtenido con $\alpha_{Li}^o = 1.0$ cm, provocaron un aumento de los gradientes de concentración por arriba del bloque. Debido a lo anterior y a las concentraciones más elevadas, la difusión de metanol en fase gaseosa fue nuevamente más activa cerca de la superficie del suelo, que con una dispersividad longitudinal saturada de 7.8 cm.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, F., J. Simunek, J. Feyen, M. Th. van Genuchten y P. J. Shouse (2003), Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: homogeneous soil, *T. ASAE* 46(4), 1085-1095.
- Allred, B. y G. O. Brown (1996a), Anionic surfactant transport characteristics in unsaturated soil, *Soil Science* 161(7), 415-425.
- Allred, B. y G. O. Brown (1996b), Boundary condition and soil attribute impacts on anionic surfactant mobility in unsaturated soil, *Ground Water* 34(6), 964-971.
- Benson, G. C. y O. Kiyohara (1980), Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-n-alcohol mixtures at several temperatures, *J. Solution Chem.* 9(10), 791-804.
- Bes, E. (1997), *Caracterització del transport i de les fraccions residuals de contaminants en la zona no saturada del sòl*, memòria presentada per optar al grau de doctor en enginyeria química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Biggar, J. W. y D. R. Nielsen (1976), Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 1, 78-84.
- Braun, Ch., R. Helmig y S. Manthey (2005), Macro-scale effective constitutive relationships for two-phase flow processes in heterogeneous porous media with emphasis on the relative permeability-saturation relationship, *J. Contam. Hydrol.* 76, 47-85.
- Brutsaert, W. (1975), A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.* 11(4), 543-550.
- Chen, D., D. E. Rolston y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen, D., D. E. Rolston y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen, D. y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Choy, B., D. D. Reible y K. T. Valsaraj (2001), Volatile emissions from variable moisture content sediments, *Environ. Eng. Sci.* 18(5):279-289.
- Derlacki, Z. J, A. J. Easteal, A. V. J. Edge, L. A. Woolf y Z. Roksandic (1985), Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K, *J. Phys. Chem.* 89(24), 5318-5322.
- Eichel, H., R. Helmig, I. Neuweiler y O. A. Cirpka (2005), Upscaling of two-phase flow processes in porous media, in *Upscaling multiphase flow in porous media. From pore to core and beyond*, 237-257, Eds. D. B. Das y S. M. Hassanizadeh, Springer, Dordrecht.

- Gammon, B. E., K. N. Marsh y A. K. R. Dewan (1993), *Transport properties and related thermodynamics data of binary mixtures. Part 1*, American Institute of Chemical Engineers, New York.
- Gmehling, J., U. Onken y J. R. Rarey-Nies (1988), *Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous systems. Vol. I, part 1b (Supplement 2)*, DECHEMA, Frankfurt.
- Grifoll, J. y Y. Cohen (1996), Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *J. Contam. Hydrol.* 23, 185-211.
- Henry, E. J. y J. E. Smith (2002), The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects, *J. Contam. Hydrol.* 56, 247-270.
- Henry, E. J., J. E. Smith y A. W. Warrick (2002), Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow, *Water Resour. Res.* 38(11), 33-1-33-16.
- Henry, E. J., y J. E. Smith (2006), Numerical demonstration of surfactant-concentration dependent capillarity and viscosity effects on infiltration from a constant flux line source, *J. Hydrol.* 329, 63-74.
- Hofstee, C., M. Oostrom, J. H. Dane y R. C. Walker (1998), Infiltration and redistribution of perchloroethylene in partially saturated, stratified porous media, *J. Contam. Hydrol.* 34, 293-313.
- Illangasekare, T. H., J. L. Ramsey Jr., K. H. Jensen y M. B. Butts (1995), Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers, *J. Contam. Hydrol.* 20, 1-25.
- Jaynes, D. B. (1991), Field study of bromacil transport under continuous-flood irrigation, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 658-664.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Kikuchi, M. y E. Oikawa (1967), Viscosities of alcohol-water mixtures, *Nippon Kagaku Zasshi* 88, 1259-1267.
- Kircher, K. (1983), *Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung*, Hanser Verlag, Deutschland.
- Konobeev, B. I. y V. V. Lyapin (1970), Density, viscosity and surface tension data on certain binary mixtures, *J. Appl. Chem. USSR.* 43(4), 806-813.
- Kyle, B. G. (1999), *Chemical and process thermodynamics*, Prentice Hall, New Jersey.

CAPÍTULO 3

- Lenhard, R. J., M. Oostrom, C. S. Simmons y M. D. White (1995), Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: experiment and a model validation exercise, *J. Contam. Hydrol.* 19, 47-67.
- Leverett, M. C. (1941), Capillary behavior in porous solids, *Trans AIME* 142, 152-169.
- Lide, D.R. y H. V. Kehiaian (1994), *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*, CRC Press.
- Livingston, J., R. Morgan y M. Neidle (1913), The weight of a falling drop and the laws of Tate, XVIII. The drop weights, surface tensions and capillary constants of aqueous solutions of ethyl, methyl and amyl alcohols, and of acetic and formic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 35(12), 1856-1865.
- Mato, F. y J. L. Hernández (1969), Viscosity of binary liquid mixtures 2, *An. R. Soc. Esp. Fís. Quím. Serv. B* 65, 9-18.
- Morel-Seytoux, H. J., y J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Nielsen, D. R. y J. W. Biggar (1973), Spatial variability of field-measured soil-water properties, *Hilgardia* 42(7), 215-259.
- Oostrom, M., C. Hofstee, R. J. Lenhard, y T. W. Wietsma (2003), Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media, *J. Contam. Hydrol.* 64, 93-112.
- Ouyang, Y. y Ch. Zheng (1999), Density-driven transport of dissolved chemicals through unsaturated soil, *Soil Science* 164(6), 376-390.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.
- Rathfelder, K. M., L. M. Abriola, T. P. Taylor y K. D. Pennell (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 2. Numerical simulation, *J. Contam. Hydrol.* 48, 351-374.
- Ravikrishna, R., K. T. Valsaraj, S. Yost, C. B. Price y J. M. Brannon (1998), Air emissions from exposed, contaminated sediments and dredged materials 2. Diffusion from laboratory-spiked and aged field sediments, *J. Hazard. Mater.* 60, 89-104.
- Rawls, W. J. y D. L. Brakensiek (1989), Estimation of soil water retention and hydraulic properties, en *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*, Kluwer Academic Publishers.
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz y B. E. Poling (1987), *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Inc., New York.

- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Salvucci, G. D. (1997), Soil and moisture independent estimation of stage-two evaporation from potential evaporation and albedo or surface temperature, *Water Resour. Res.* 33(1), 111-122.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (1994), The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: a pressure head-based formulation and numerical model, *Water Resour. Res.* 30(2), 343-354.
- Smith, J. E. y R. W. Gillham (1999), Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: laboratory sand column experiments, *Water Resour. Res.* 35(4), 973-982.
- Taylor, T. P., K. D. Pennell, L. M. Abriola y J. H. Dane (2001), Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 1. Experimental studies, *J. Contam. Hydrol.* 48, 325-350.
- Taylor, T. P., K. M. Rathfelder, K. D. Pennell, K.D. y L. M. Abriola (2004), Effects of ethanol addition on miscellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene, *J. Contam. Hydrol.* 69, 73-99.
- Traube, J. (1886), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19, 871-892.
- Valsaraj, K. T., B. Choy, R. Ravikrishna, D. D. Reible, L. J. Thibodeaux, C. B. Price, J. M. Brannon y T. E. Myers (1997), Air emissions from exposed, contaminated sediments and dredged materials 1. Experimental data in laboratory microcosms and mathematical modelling, *J. Hazard. Mater.* 54, 65-87.
- Walker, R. C., C. Hofstee, J. H. Dane y W. E. Hill (1998), Surfactant enhanced removal of PCE in a partially saturated, stratified porous media, *J. Contam. Hydrol.* 34, 31-46.

Tabla 3.1. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de butanol disuelto†

	<u>Condiciones de simulación</u>
Tipo de suelo	arenoso (Ottawa graded sand)
Profundidad del suelo (m)	2
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-0.25
Tasa de infiltración (cm/h), q_{10}	10.12
Dispersividad a saturación (cm), α_{Li}^o	0.177
	<u>Curva de retención</u>
Porosidad del suelo, ε	0.303
Contenido de agua residual, θ_r	0.0
Parámetro de van Genuchten, n	8.806
Parámetro de van Genuchten, m	0.886
Parámetro de van Genuchten, α_{VG} (cm ⁻¹)	0.0406
	<u>Conductividad hidráulica</u>
Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	1.218
Parámetro de van Genuchten, m_K	1.036
Parámetro de van Genuchten, l_K	1.72
	<u>Tensión interfacial</u>
σ_0 (mN/m)	72.0
a (% p/p)	0.365
b	0.215
	<u>Viscosidad cinemática</u>
ν_0 (cS)	0.9017
d (% p/p)	34.39
e	1.366

†Datos extraídos de *Smith y Gillham* [1999].

Tabla 3.2. Coeficientes polinomiales obtenidos por ajuste de los datos experimentales[†] a 20 °C a la ecuación (3.3)

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

[†]Datos experimentales extraídos de *Gammon et al.* [1993].

Tabla 3.3. Condiciones de simulación 1D y propiedades hidráulicas del suelo. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.

	<i>Caso de estudio I</i>	<i>Caso de estudio II</i>
<u>Condiciones de simulación</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso	arcillo limoso
Profundidad del suelo (m)	0.5	0.5
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-100	-500
Tasa de infiltración (cm/h), q_{i0}	0.25	0.075
Tiempo total de simulación (h)	72	168
Período inicial de infiltración (h)	15	20
Dispersividad a saturación (cm), α_{Li}^0	0.2; 7.8	7.8
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el metanol (kg/m ² s), k_0^m	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua (kg/m ² s), k_0^w	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
<u>Propiedades hidráulicas del suelo</u>		
^b Porosidad del suelo, ε	0.33	0.423
^b Contenido de agua residual, θ_r	0.068	0.056
^b Parámetro de Brooks-Corey, λ	0.25	0.127
^b Presión de burbuja, P_{bw} (Pa)	2754	3352
^b Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	0.43	0.09
^c Contenido volumétrico de líquido en punto de unión, θ_j	0.1415	0.3079
^c Parámetro de Rossi-Nimmo, α_{RN}	0.0557	0.0756

^aCalculado de acuerdo a *Brutsaert* [1975] asumiendo una velocidad del viento igual a 2 m/s y una rugosidad de la superficie de 1 cm.

^bA partir de *Rawls y Brakensiek* [1989].

^cCalculado según *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999].

Tabla 3.4. Condiciones de simulación 2D y parámetros hidráulicos. Transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol.

<u>Condiciones de simulación</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso (FAA), arcilloso (A)	
Profundidad, L (m)	0.5	
Radio, R_0 (m)	0.5	
Carga matricial inicial (m), $P_{M,ini}$	-100 (FAA), -1490 (A)	
Tasa de infiltración (cm/h), q_{i0}	0.3	
Tiempo total de simulación (h)	168	
Período inicial de infiltración, t_c (h)	72	
Dispersividad longitudinal a saturación (cm), α_{Li}^o	7.8, 1.0	
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el metanol ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^m	3.5×10^{-3}	
^a Coefficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$), k_0^w	4.0×10^{-3}	
<u>Propiedades hidráulicas del suelo</u>		
Tipo de suelo	franco arcillo arenoso	arcilloso
^b Porosidad del suelo, ε	0.33	0.385
^b Contenido de agua residual, θ_r	0.068	0.09
^b Parámetro de Brooks-Corey, λ	0.25	0.131
^b Presión de burbuja, P_{bw} (Pa)	2754	3658
^b Conductividad hidráulica a saturación, K_s (cm/h)	0.43	0.06
^c Contenido volumétrico de líquido en punto de unión, θ_j	0.1415	0.3205
^c Parámetro de Rossi-Nimmo, α_{RN}	0.0557	0.0784

^aCalculado de acuerdo a *Brutsaert* [1975] asumiendo una velocidad del viento igual a 2 m/s y una rugosidad de la superficie de 1 cm.

^bA partir de *Rawls y Brakensiek* [1989].

^cCalculado según *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999].

FIGURAS

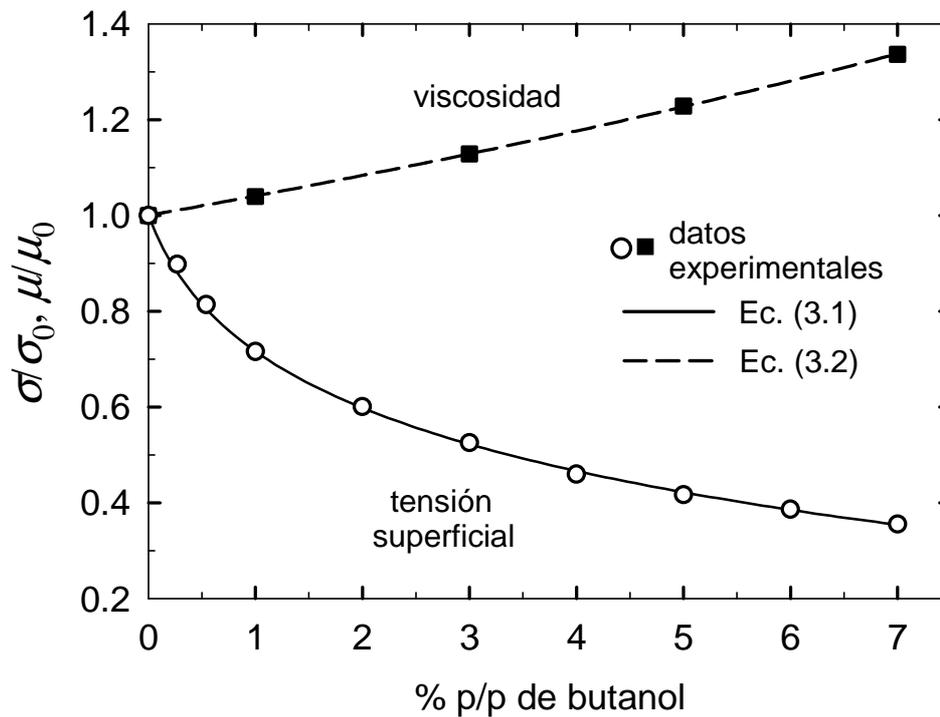


Figura 3.1. Variación con la concentración de la tensión interfacial y la viscosidad dinámica de una solución acuosa de butanol [Smith y Gillham, 1999].

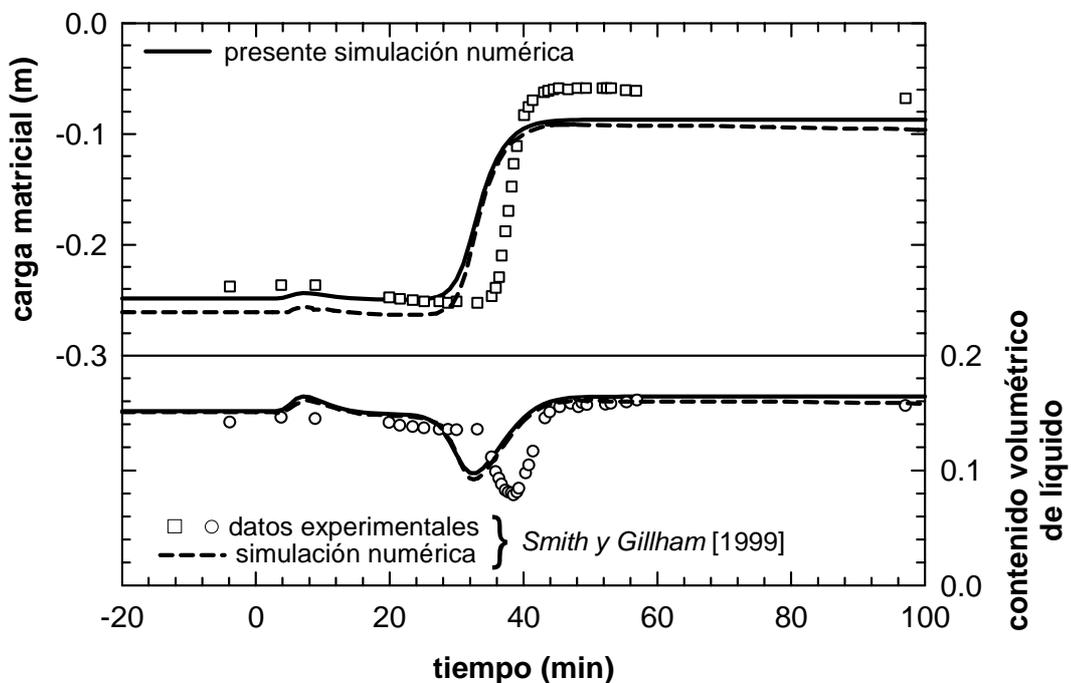
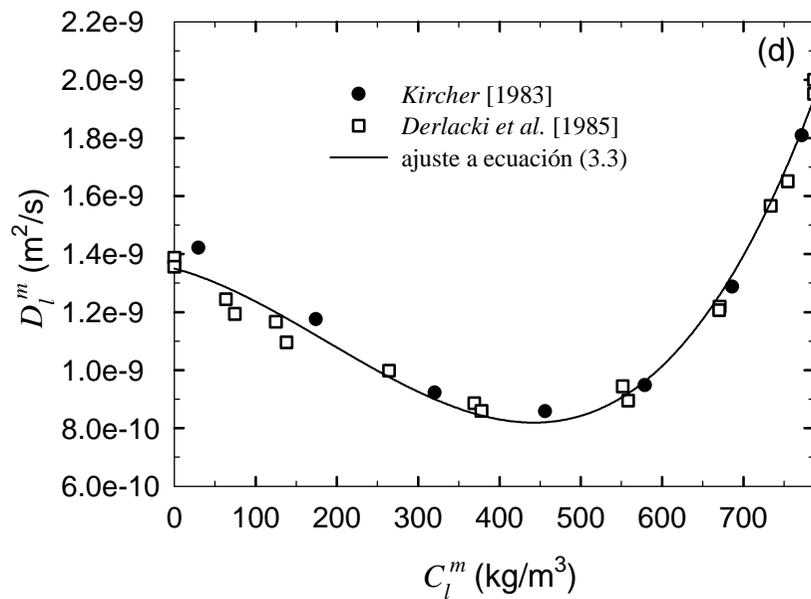
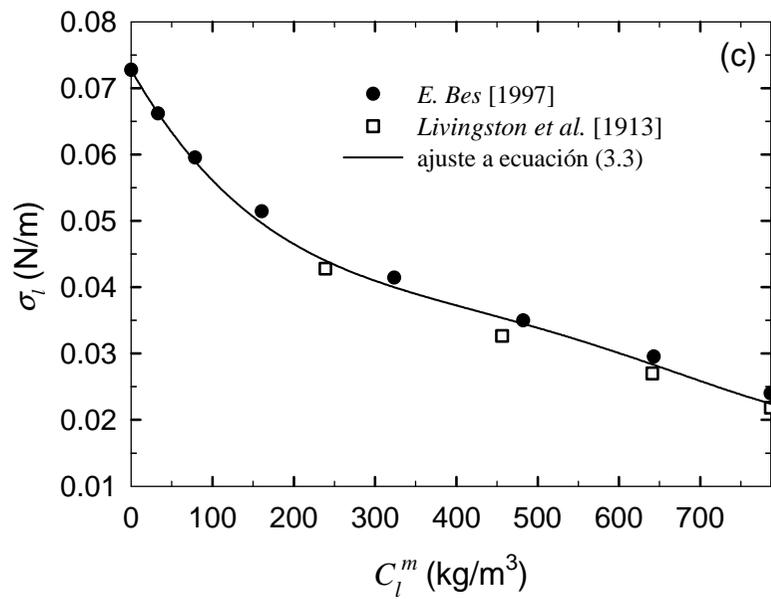
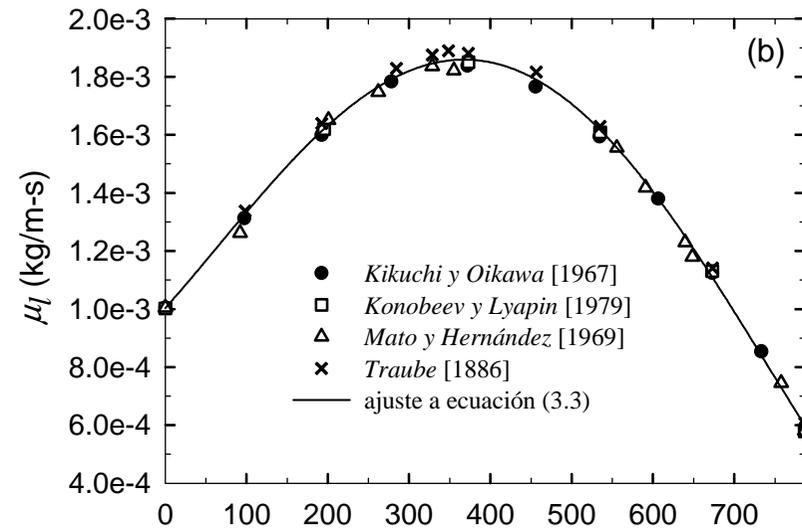
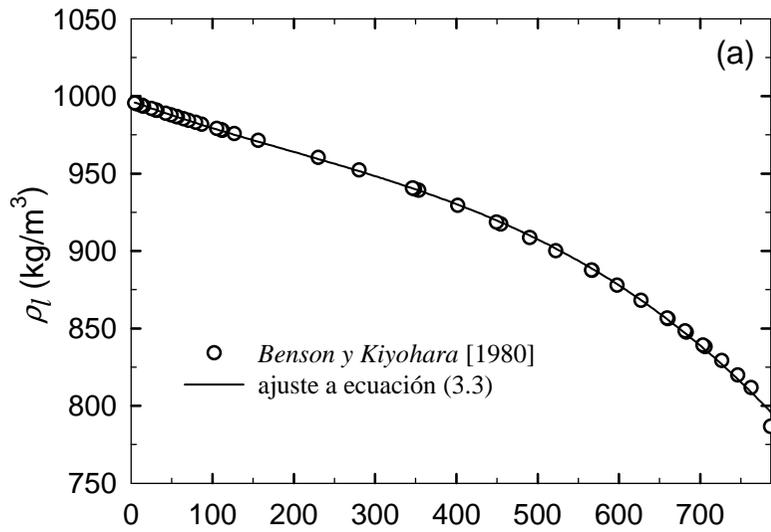


Figura 3.2. Evolución en el tiempo de la carga matricial y el contenido de líquido a una profundidad de 38 cm, durante la infiltración en arena de una solución acuosa de butanol al 7% p/p. Comparación entre los datos experimentales y la simulación numérica de Smith y Gillham [1999], y la presente simulación numérica.



CAPÍTULO 3

Figura 3.3. Dependencia con la concentración de las propiedades físicas de una solución acuosa de metanol: (a) densidad, (b) viscosidad dinámica. (c) tensión interfacial, (d) coeficiente de difusión en fase líquida.

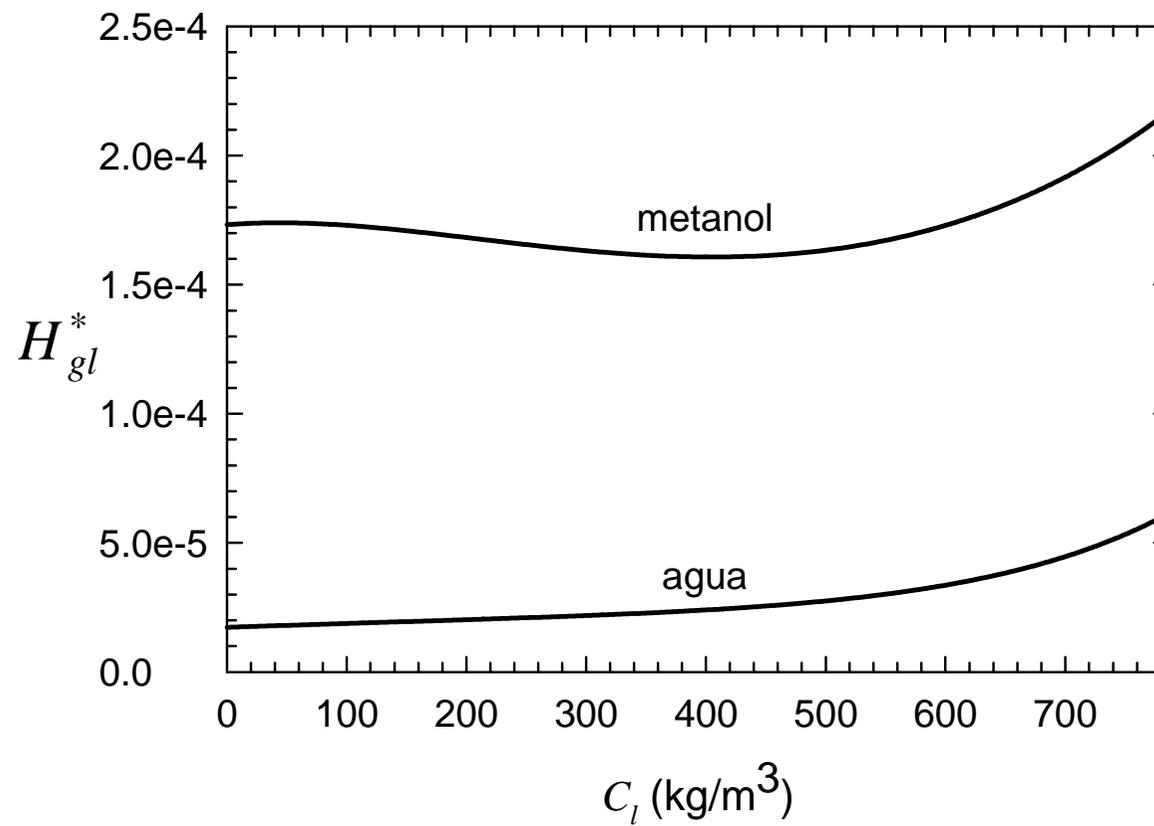


Figura 3.4. Coeficientes de partición gas-líquido para el sistema metanol-agua.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
TRANSPORTE NO PASIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ZONA NO SATURADA.
Orlando Silva Rojas
ISBN: 978-84-690-7612-5 / DL: T.1217-2007

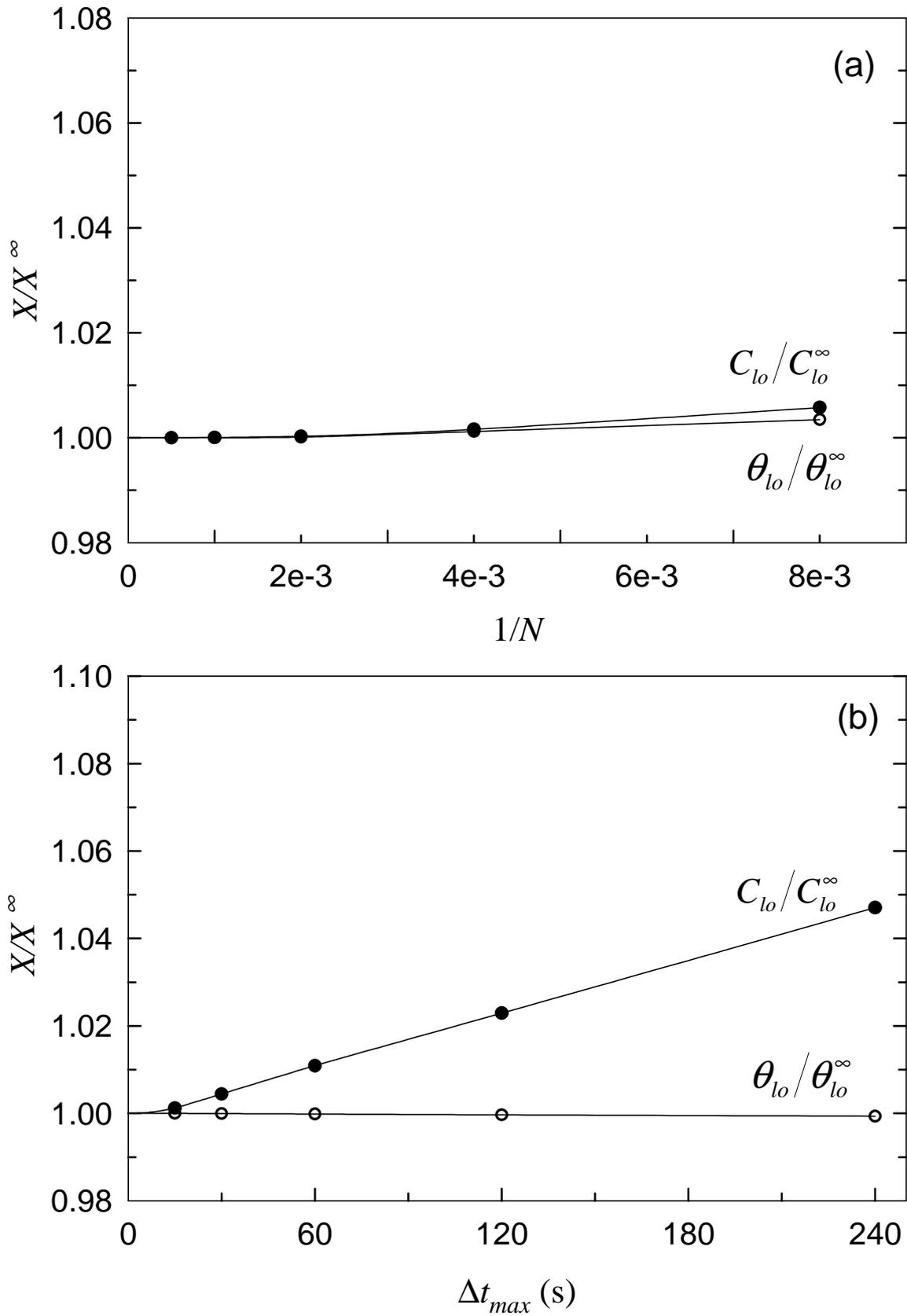


Figura 3.5. Dependencia de la concentración y el contenido de líquido en la superficie del suelo con (a) el tamaño de malla y (b) el máximo paso de tiempo.

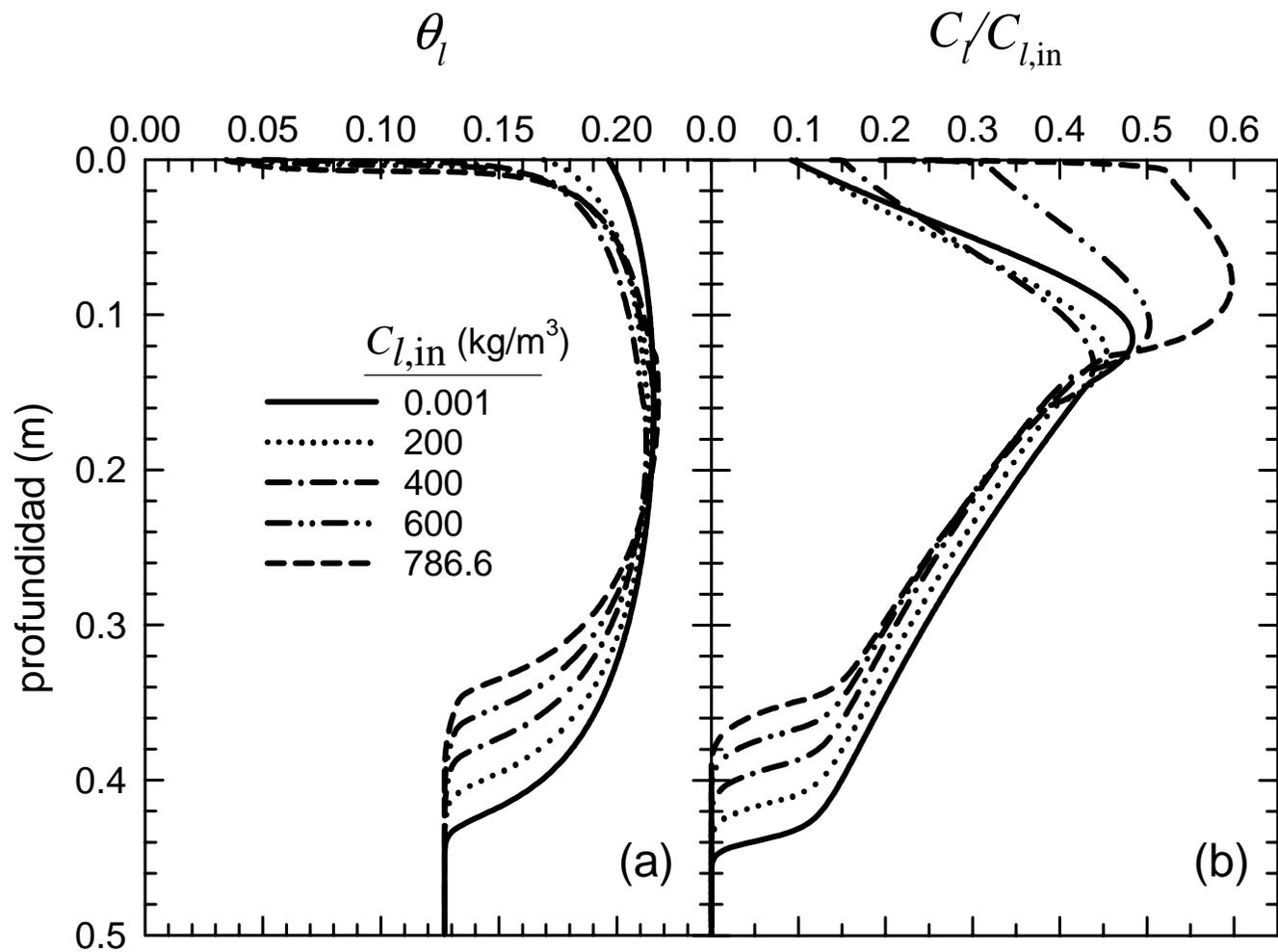


Figura 3.6. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en una suelo franco arcillo arenoso. Resultados al cabo de 48 horas con una dispersividad de 7.8 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.

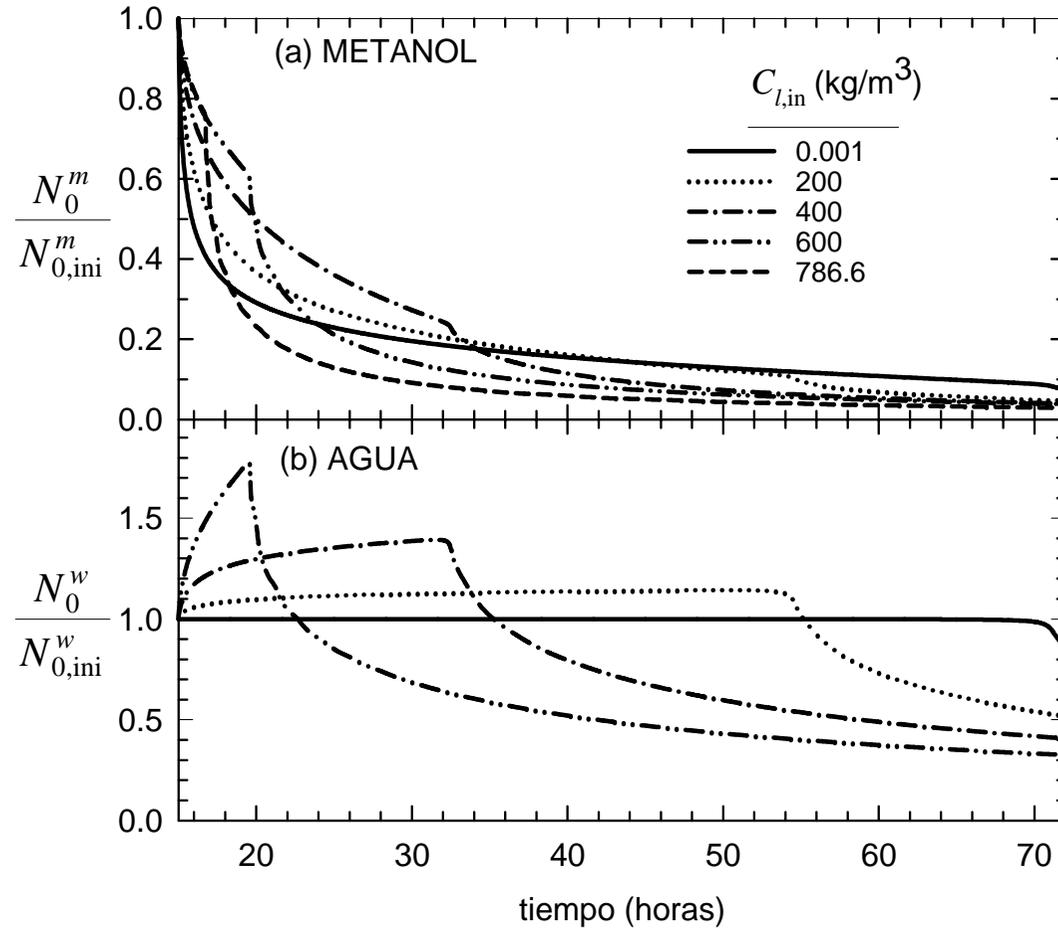


Figura 3.7. Evolución de los flujos normalizados de volatilización de metanol y de evaporación de agua para varias composiciones de la mezcla de infiltración. (a) Volatilización of metanol, (b) evaporación de agua.

CAPÍTULO 3

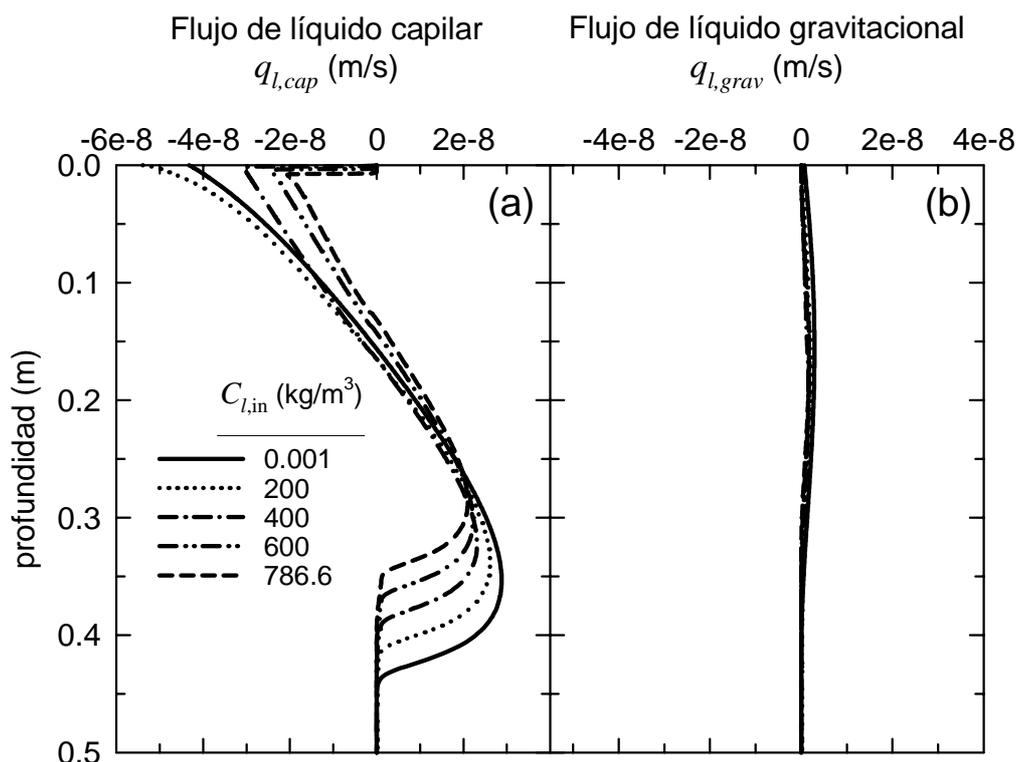


Figura 3.8. Flujo de líquido en función de la concentración de metanol, descompuesto en su componente capilar y gravitacional, al cabo de 48 horas. (a) Componente capilar, (b) componente gravitacional.

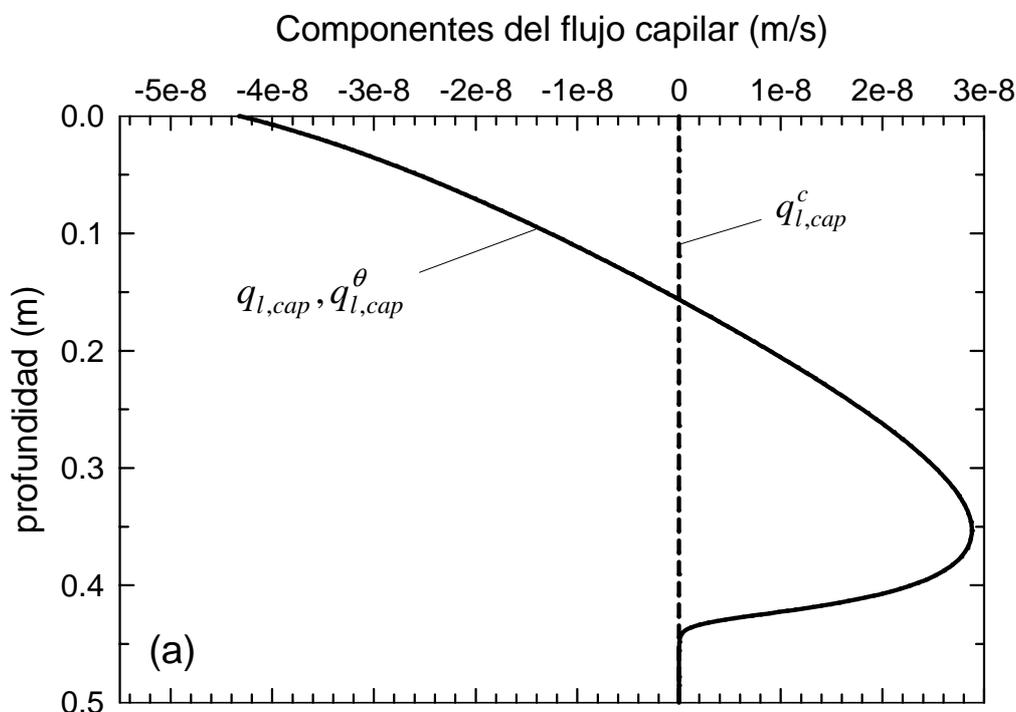


Figura 3.9. Flujo capilar de líquido y sus componentes al cabo de 48 horas de simulación con una dispersividad saturada igual a 7.8 cm. (a) $C_{l,in} = 0.001$ kg/m³, (b) $C_{l,in} = 200$ kg/m³, (c) $C_{l,in} = 400$ kg/m³, (d) $C_{l,in} = 600$ kg/m³, (e) $C_{l,in} = 786.6$ kg/m³.

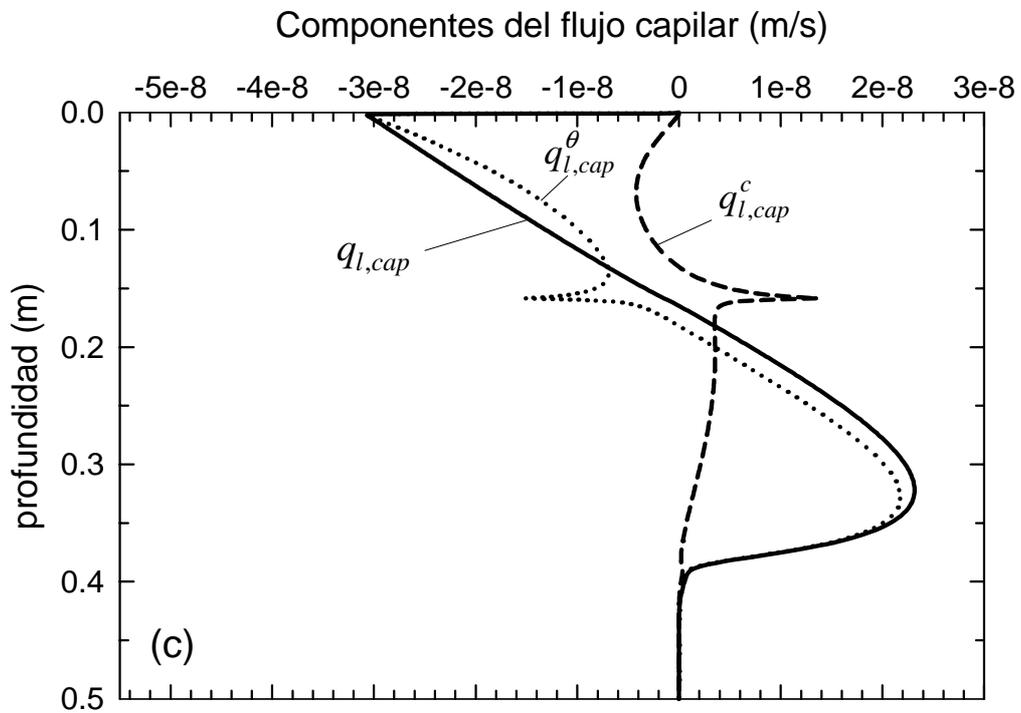
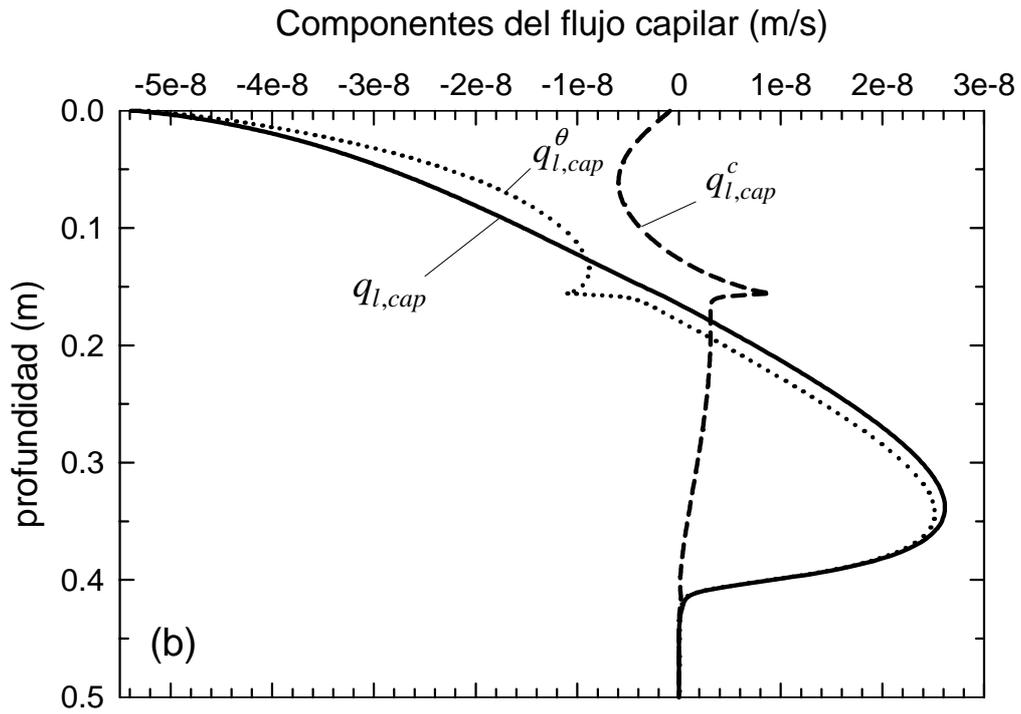


Figura 3.9. (Continuación)

CAPÍTULO 3

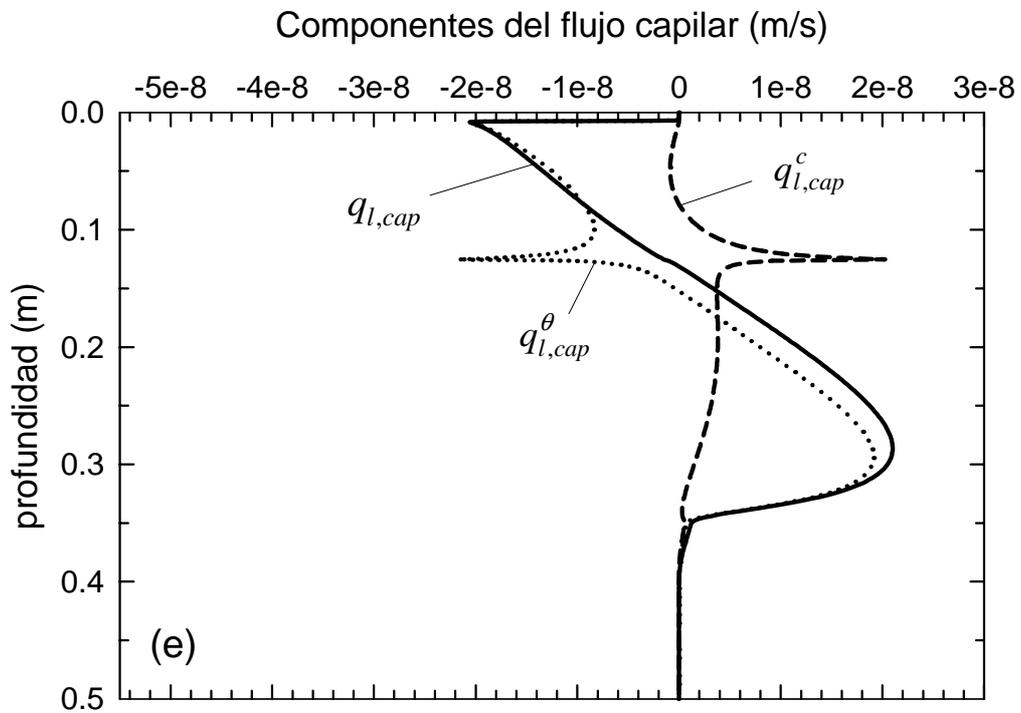
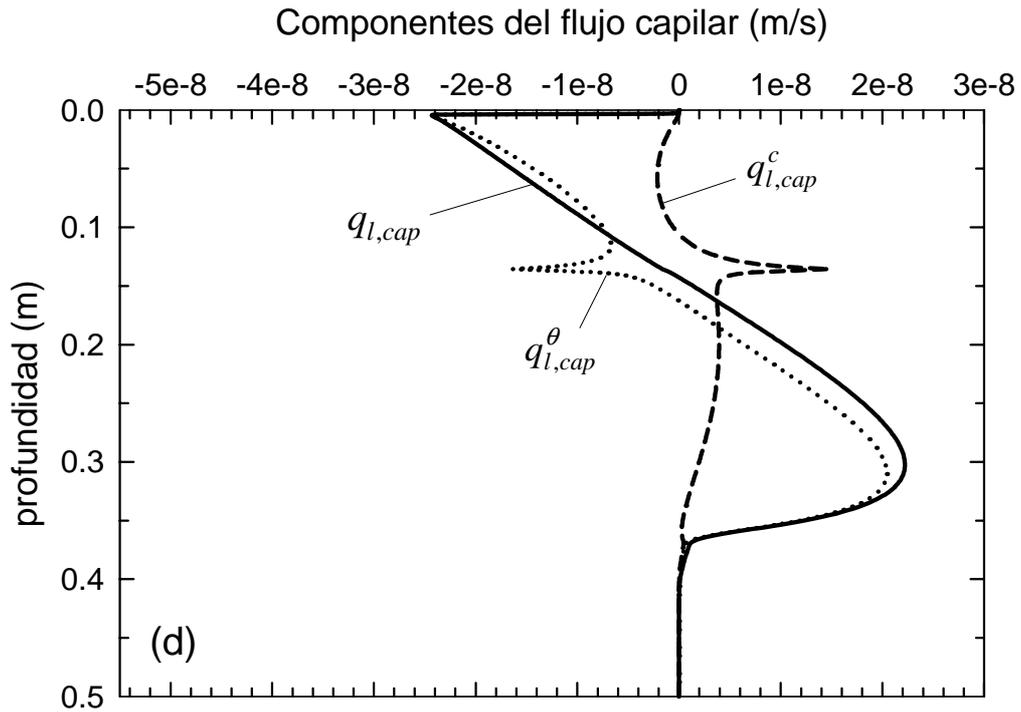


Figura 3.9. (Continuación)

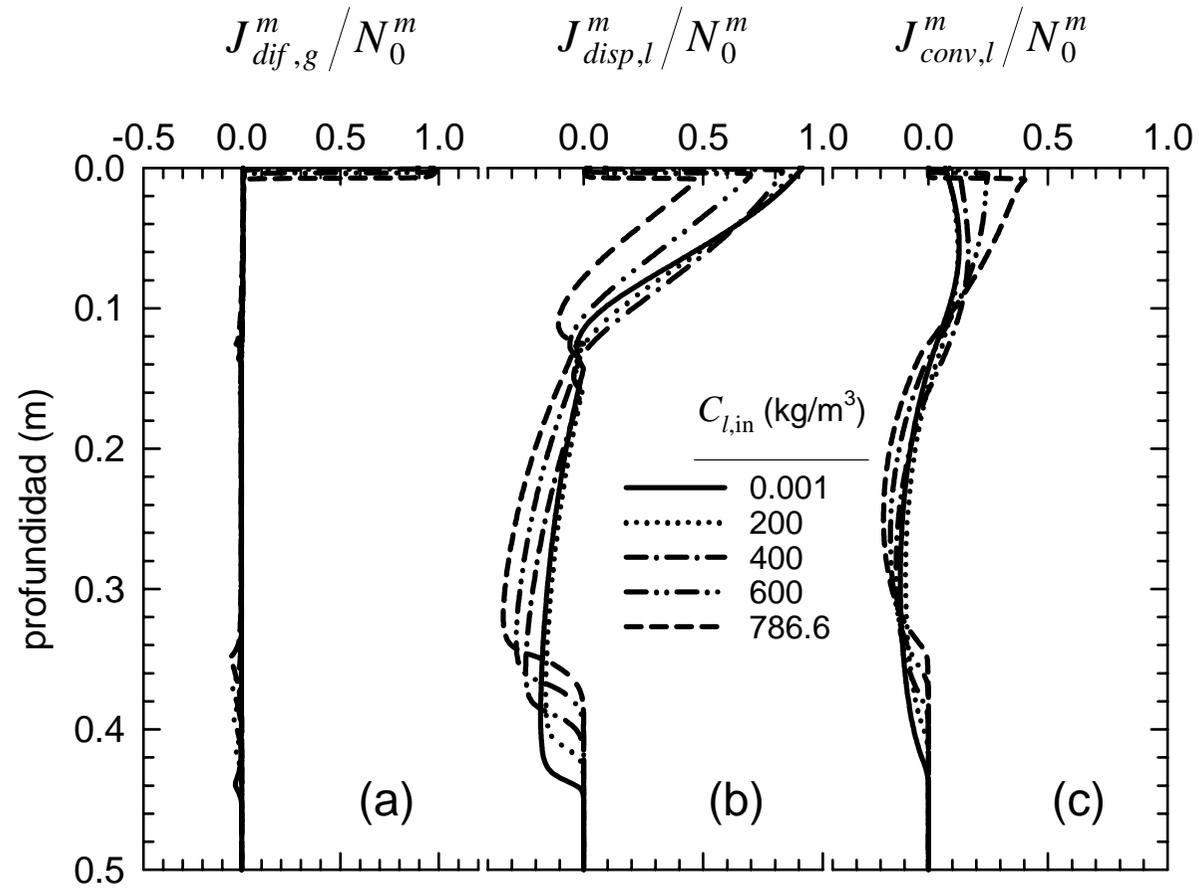


Figura 3.10. Flujos parciales de metanol normalizados por el flujo de volatilización en superficie, correspondientes a la infiltración 1D de mezclas acuosas de metanol en un suelo franco arcillo arenoso, obtenidos a las 48 horas. (a) Flujo difusivo parcial en fase gaseosa, (b) flujo dispersivo parcial en fase líquida, (c) flujo convectivo parcial en fase líquida.

CAPÍTULO 3

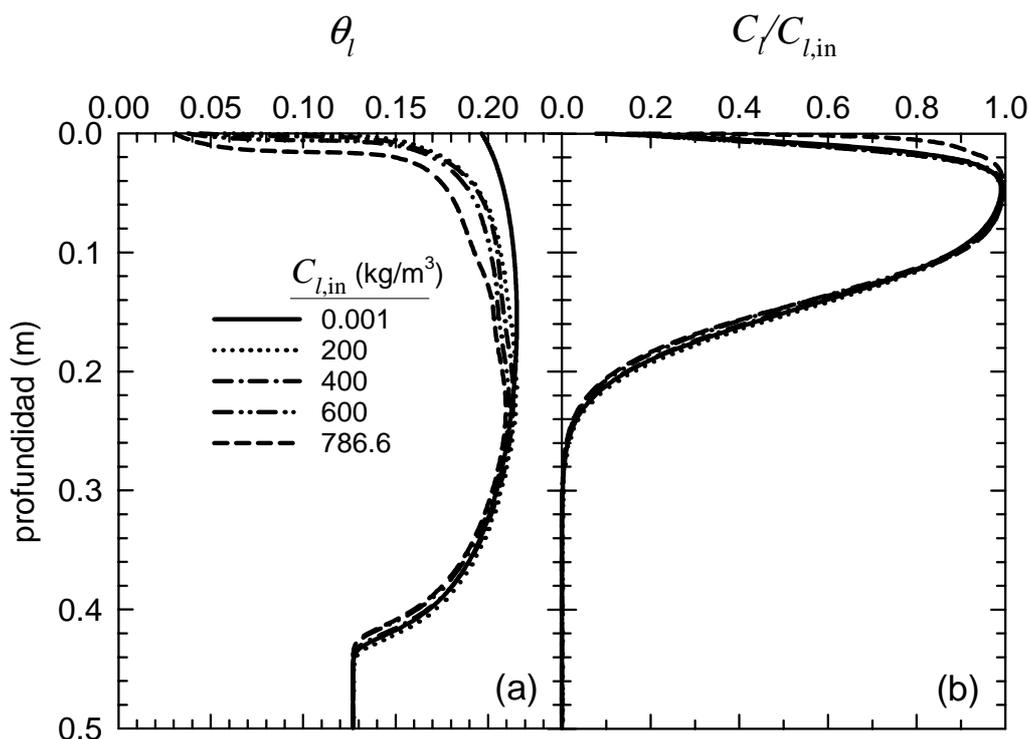


Figura 3.11. Simulación 1D de la infiltración y redistribución de mezclas metanol-agua de diferente composición en una suelo franco arcillo arenoso. Resultados obtenidos a las 48 horas con una dispersividad de 0.2 cm. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol en fase líquida.

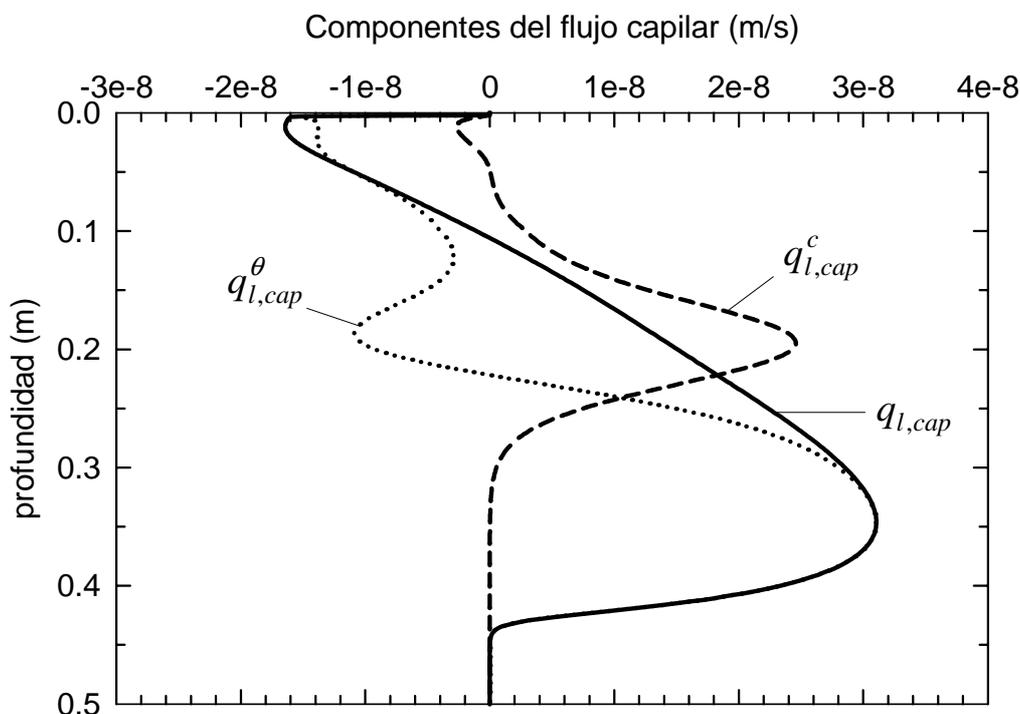


Figura 3.12. Flujo capilar de líquido y sus componentes a las 48 horas de simulación, $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ y una dispersividad igual a 0.2 cm.

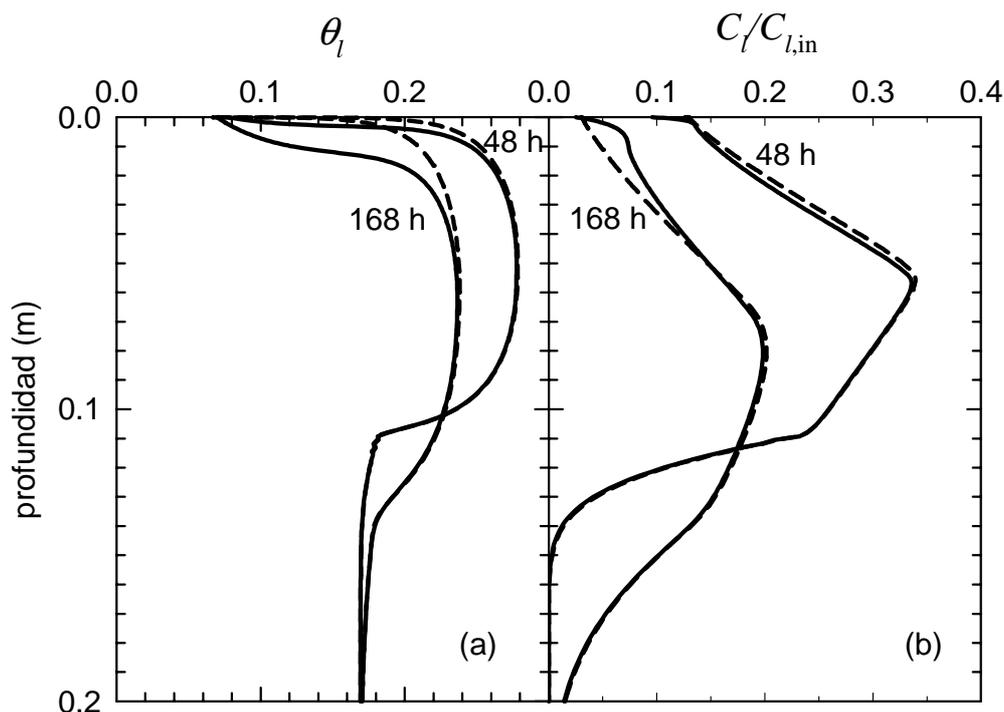


Figura 3.13. Perfiles correspondientes a la infiltración, redistribución y volatilización de una mezcla acuosa de metanol en un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración de metanol en fase líquida.

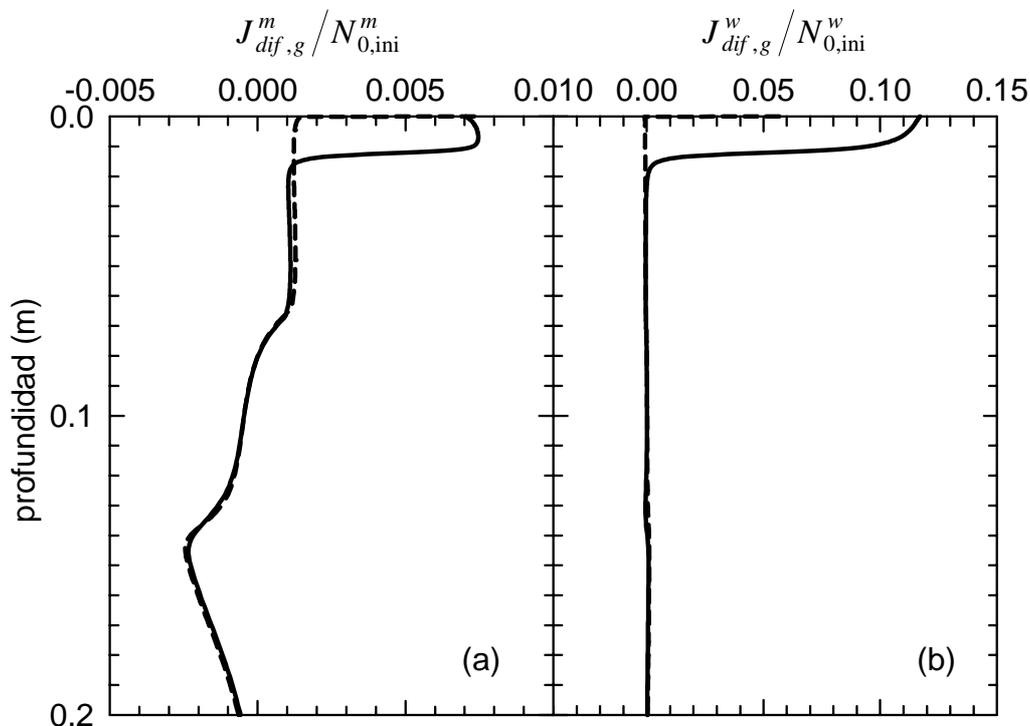


Figura 3.14. Efecto Kelvin sobre los flujos parciales normalizados obtenidos en un suelo arcillo limoso a las 168 horas y $C_{l,in} = 400 \text{ kg/m}^3$ (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Flujo difusivo parcial de metanol en fase gaseosa, (b) flujo difusivo parcial de agua en fase gaseosa.

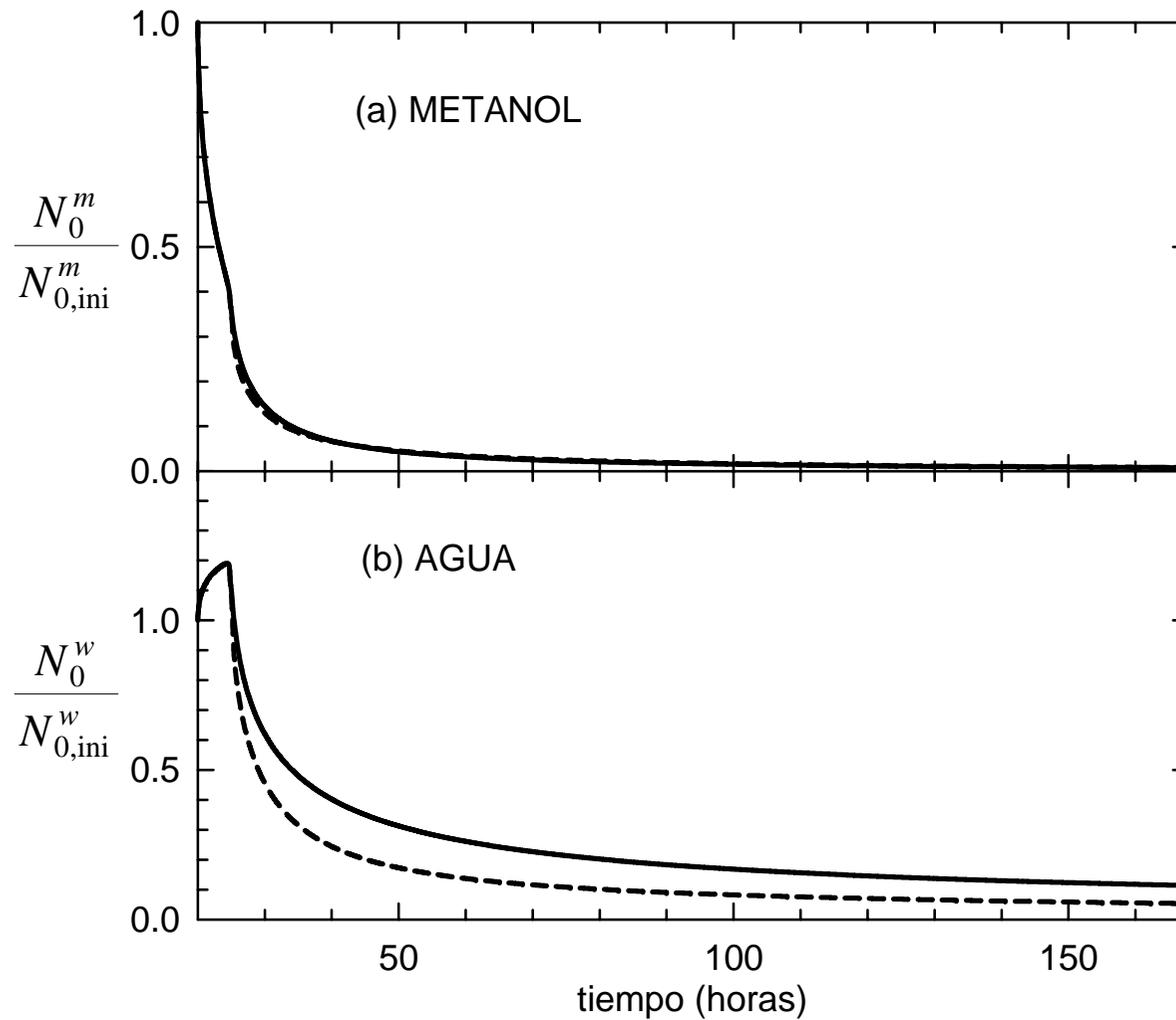


Figura 3.15. Efecto Kelvin sobre la volatilización de metanol y la evaporación de agua desde un suelo arcillo limoso (línea discontinua representa los resultados obtenidos al ignorar el efecto Kelvin dentro del suelo). (a) Volatilización de metanol, (b) evaporación de agua.

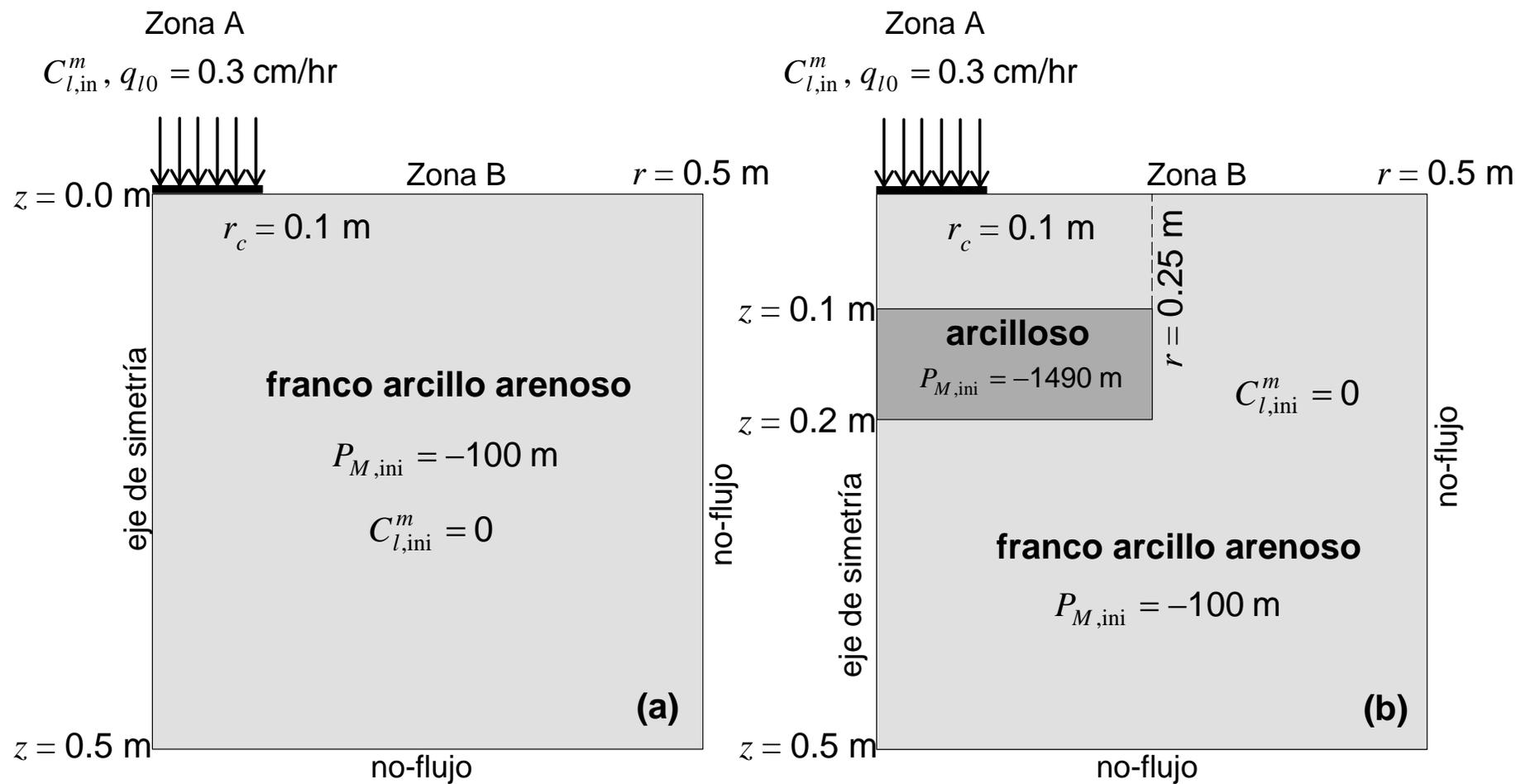


Figura 3.16. Dominio de solución con las condiciones de contorno e inicial asumidas en la simulación bidimensional del transporte no pasivo de mezclas acuosas de metanol. (a) *Caso de estudio III*: suelo homogéneo, (b) *Caso de estudio IV*: suelo heterogéneo.

CAPÍTULO 3

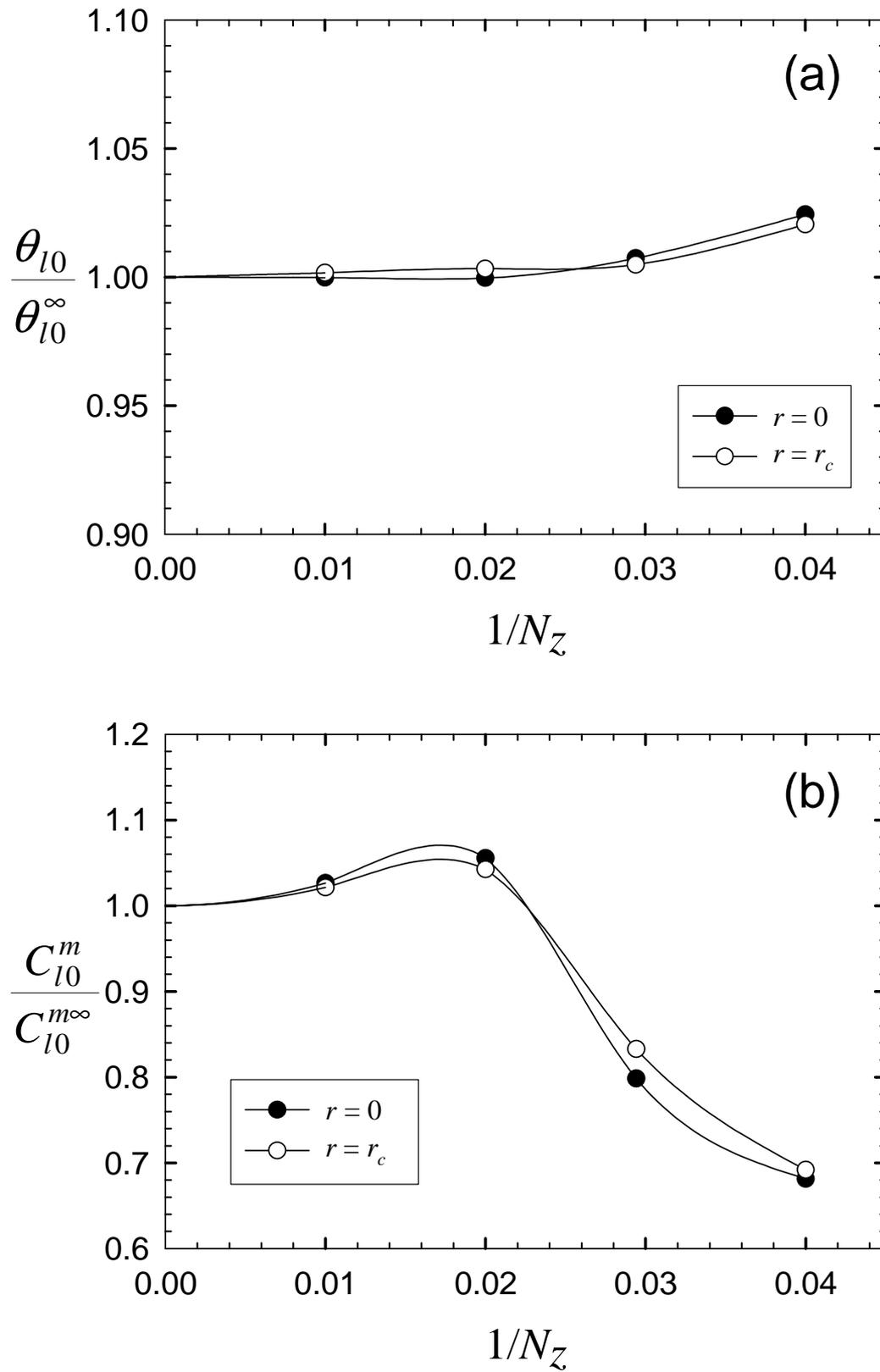


Figura 3.17. Dependencia de la concentración (a) y del contenido de líquido (b) en la superficie del suelo con el tamaño de malla Δz . Simulaciones 2D con $N_r = 43$ y $\Delta t_{max} = 160$ s.

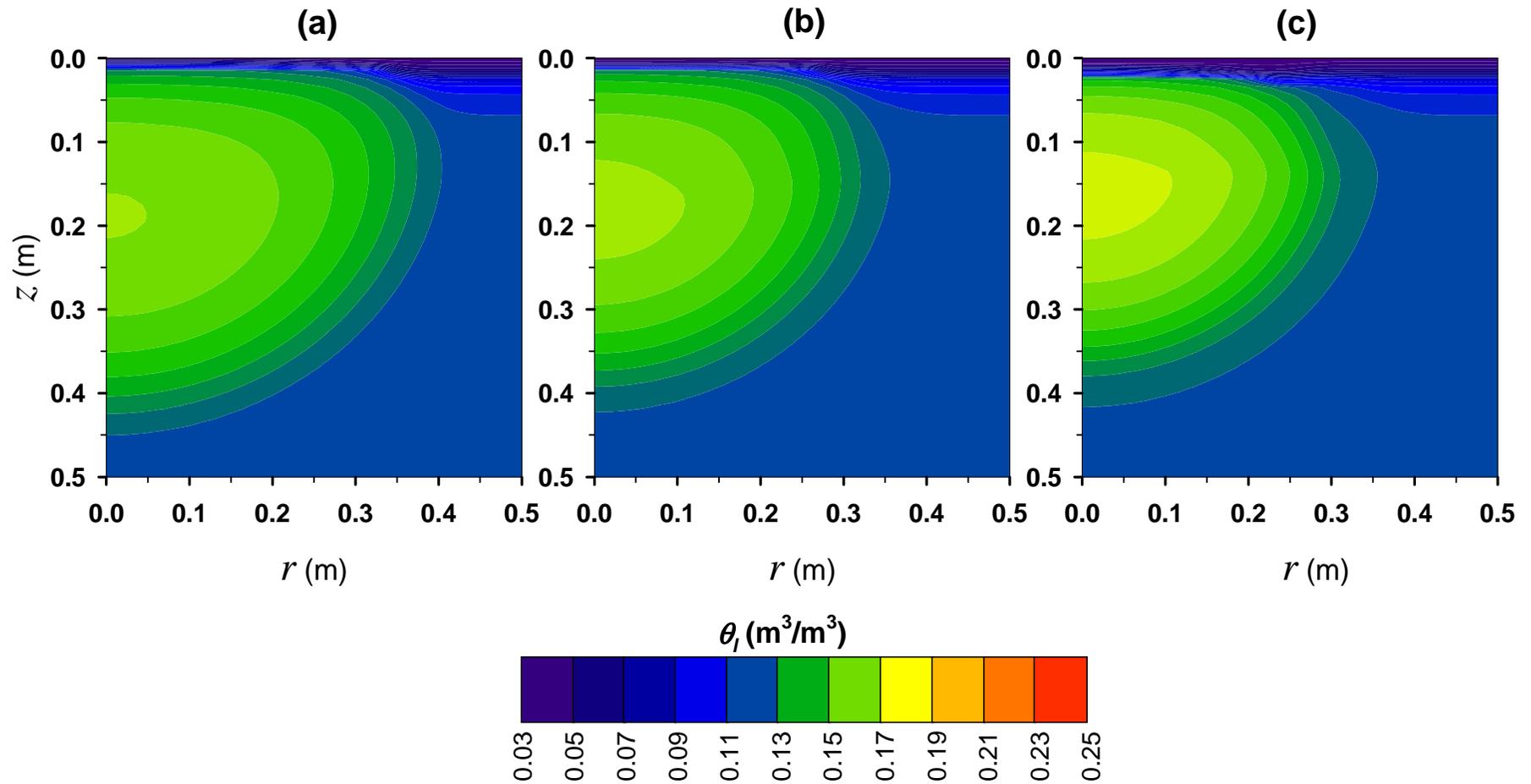


Figura 3.18. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo homogéneo. Resultados del *Caso de estudio III* obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p, (f) 90% p/p.

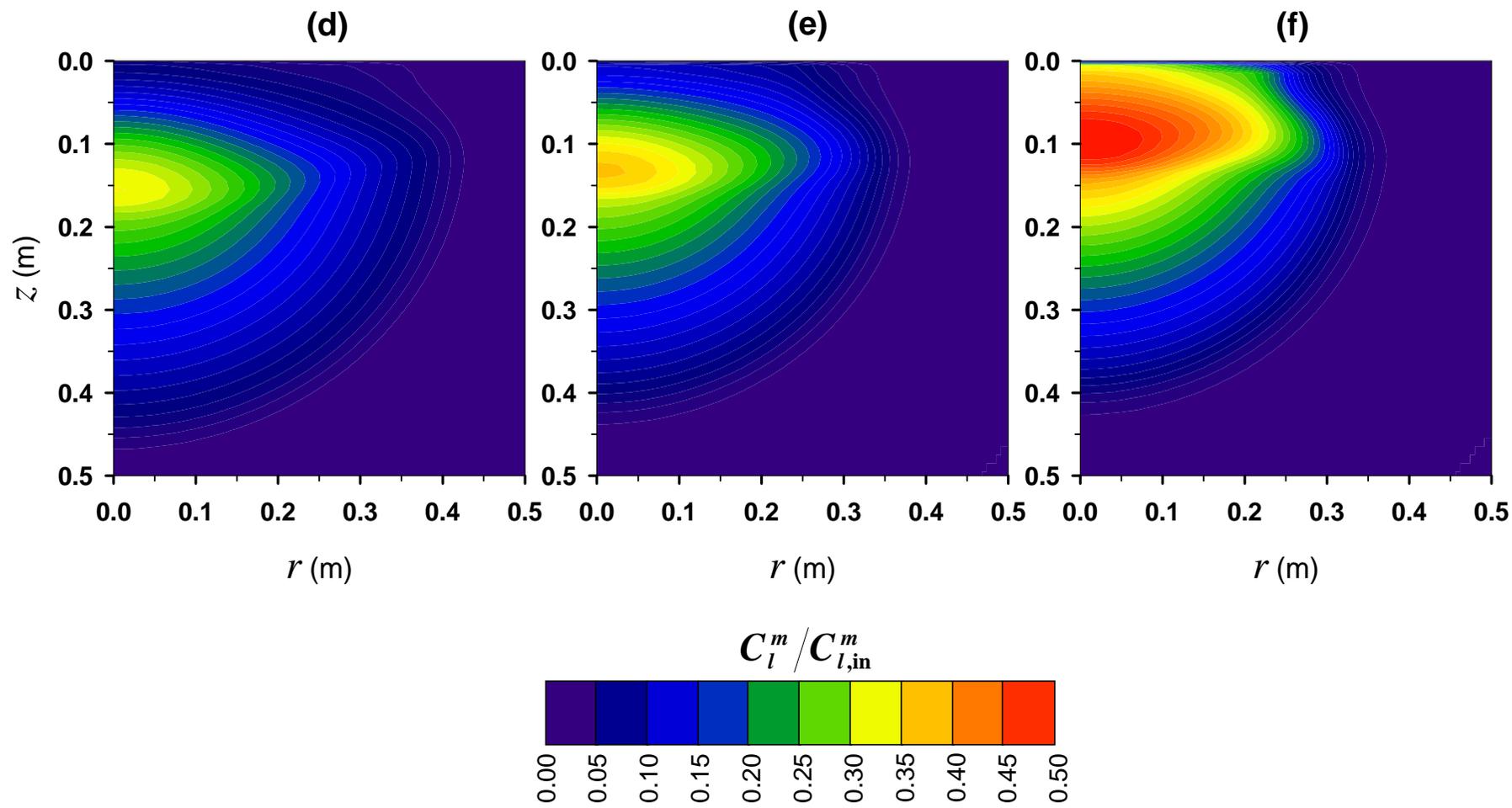


Figura 3.18. (Continuación).

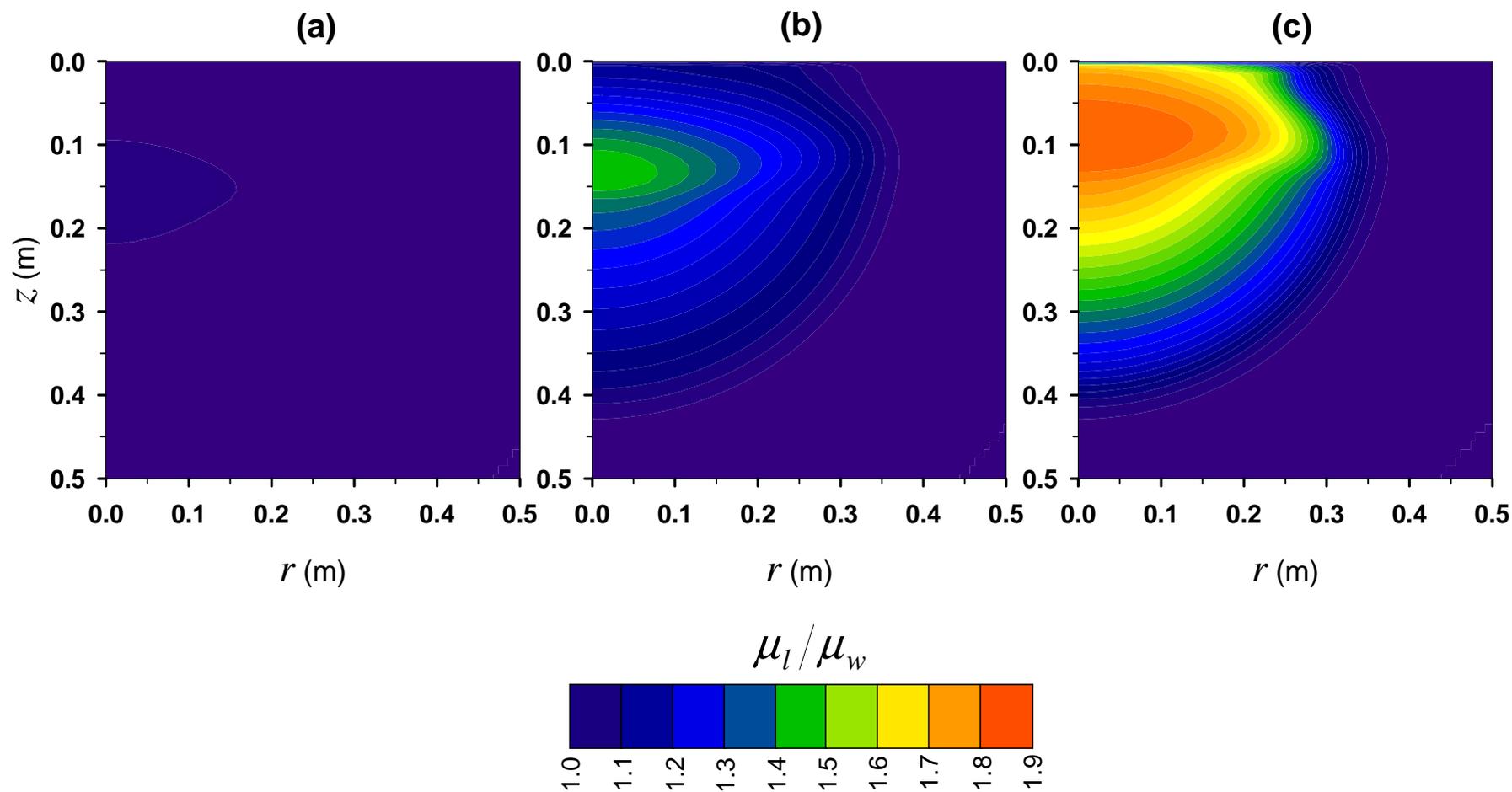


Figura 3.19. Perfiles de viscosidad de la fase líquida al final de la simulación del *Caso de estudio III*: suelo homogéneo. Mezclas de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p, (c) 90% p/p.

CAPÍTULO 3

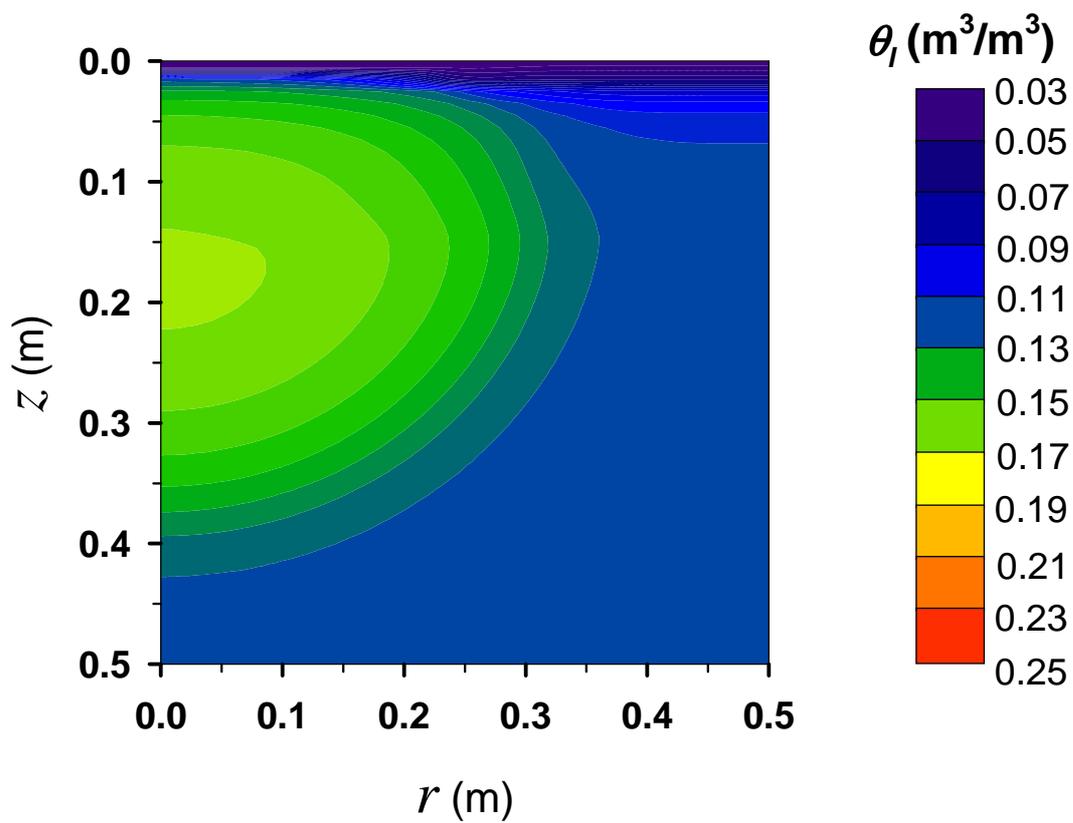


Figura 3.20. Perfil de contenido volumétrico de líquido obtenido al final de la simulación 2D para suelo homogéneo, con la mezcla de infiltración al 90% p/p y viscosidad constante.

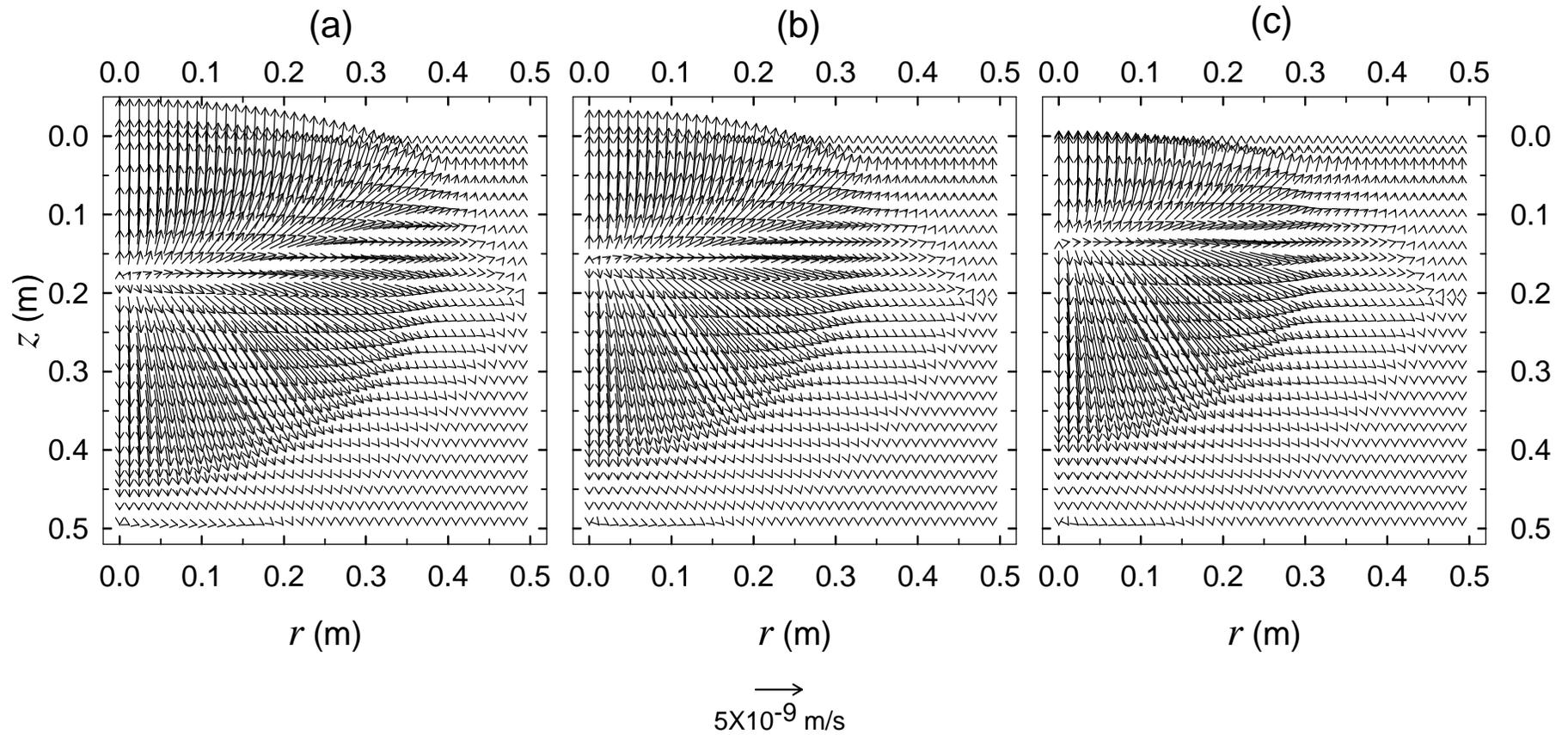


Figura 3.21. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del *Caso de estudio III*: suelo homogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p.

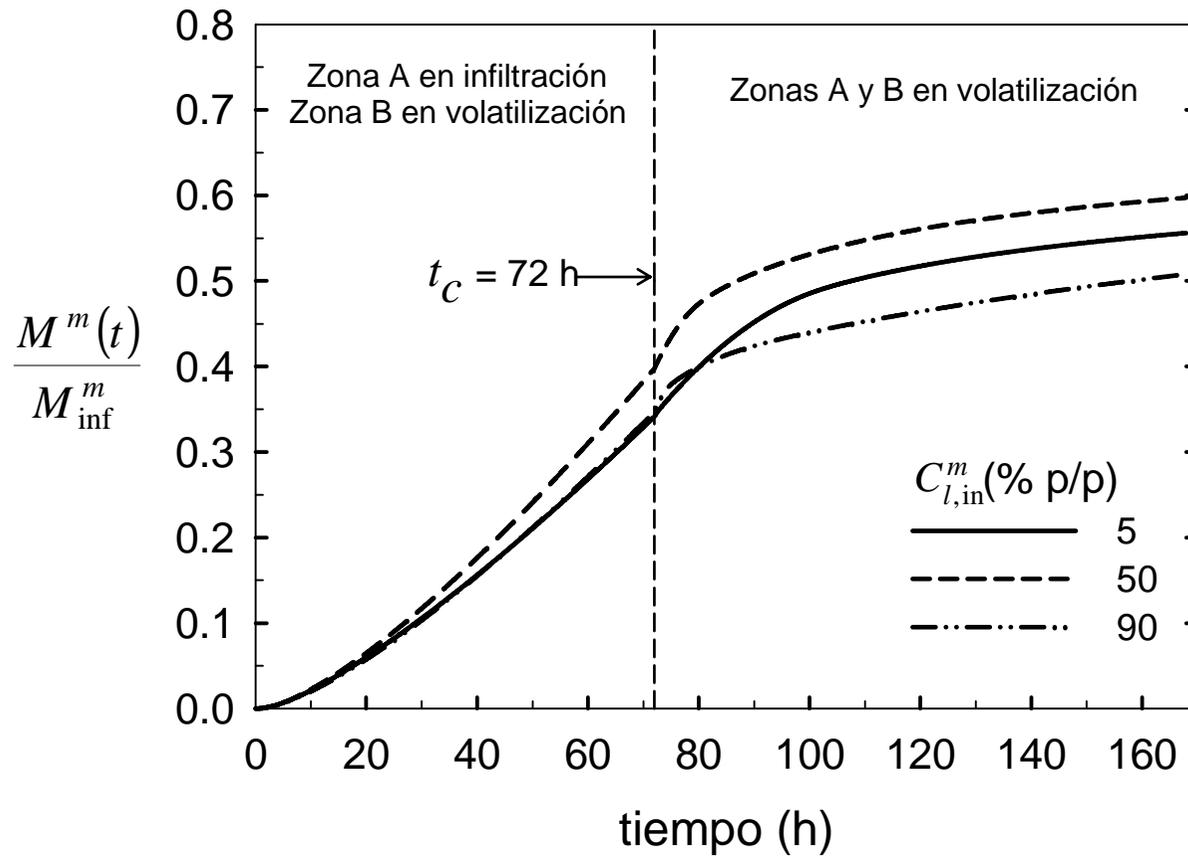


Figura 3.22. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el *Caso de estudio III*: suelo homogéneo.

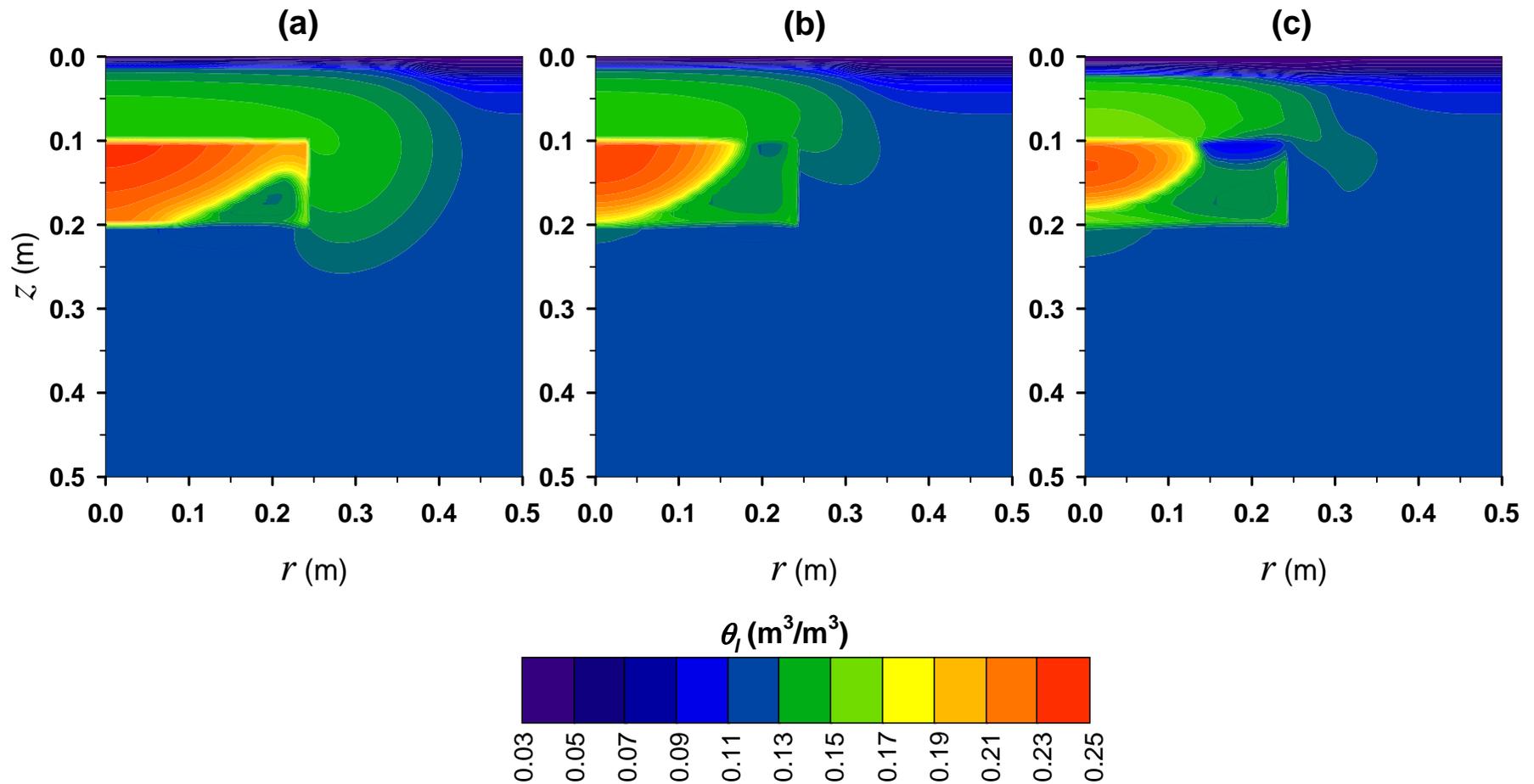


Figura 3.23. Infiltración, redistribución y volatilización de 3 mezclas acuosas de metanol en un suelo heterogéneo. Resultados del *Caso de estudio IV* obtenidos al cabo de 168 horas y una dispersividad de 7.8 cm. Perfiles de contenido volumétrico de líquido para las mezclas al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. Perfiles de concentración normalizada para las mezclas al (d) 5% p/p, (e) 50% p/p y (f) 90% p/p.

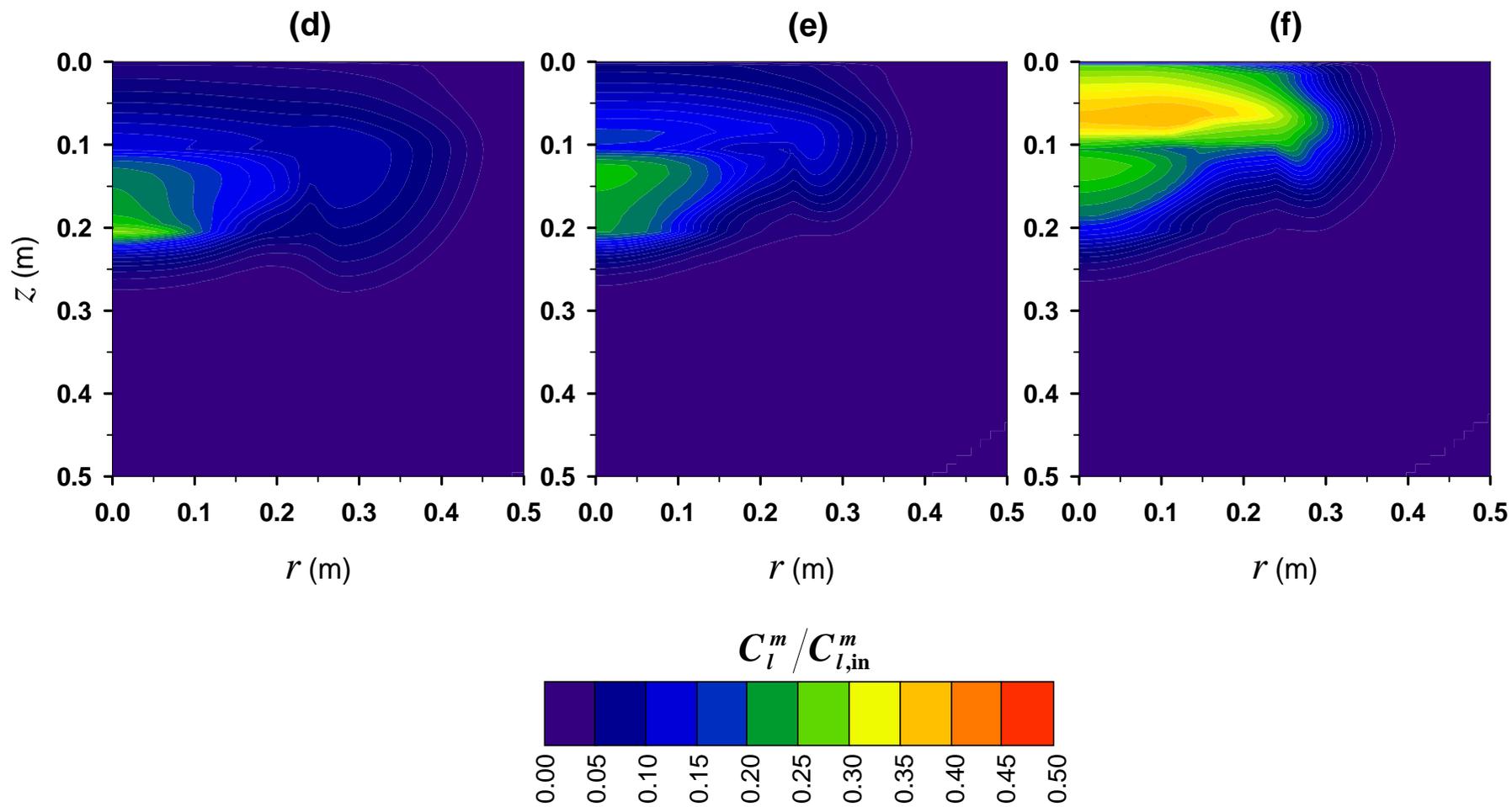


Figura 3.23. (Continuación).

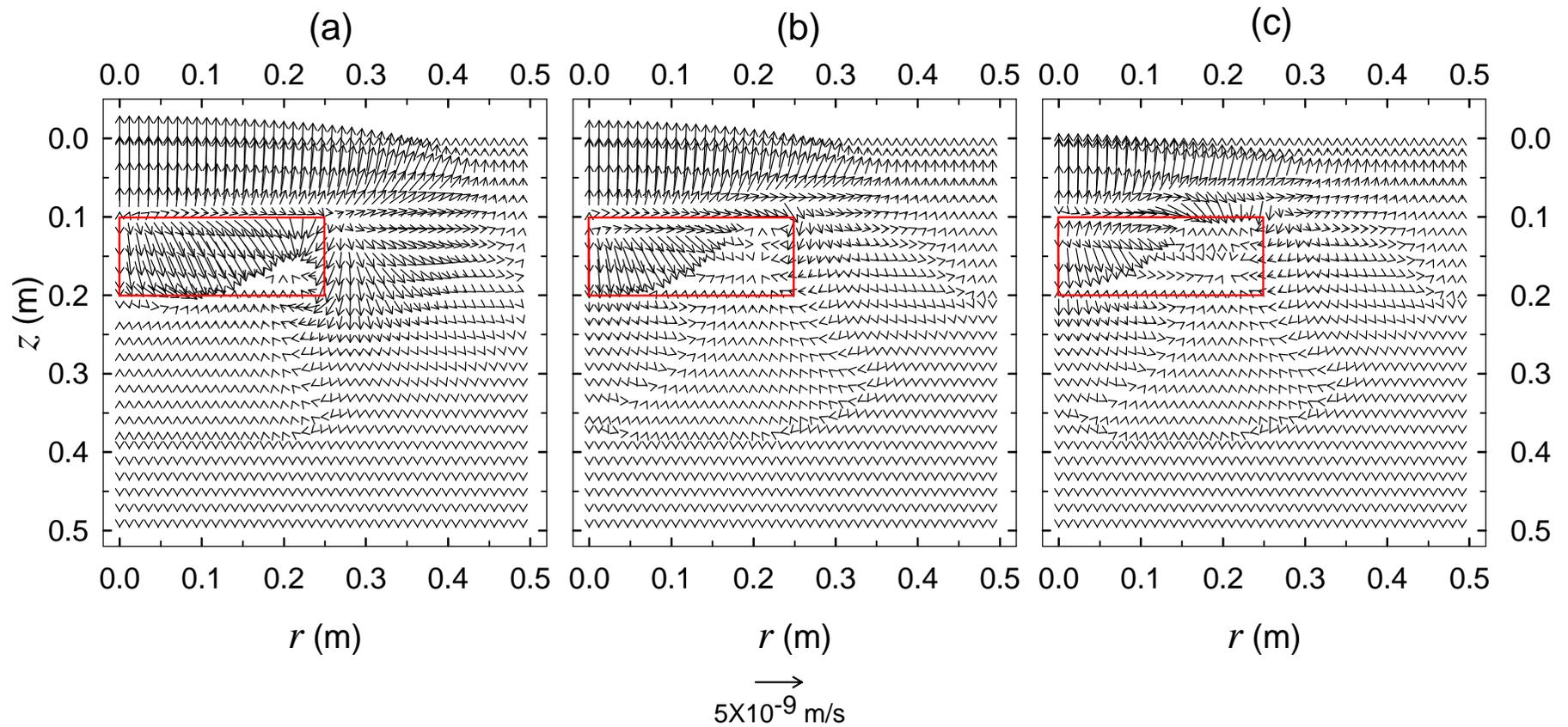


Figura 3.24. Campos de velocidad de la fase líquida obtenidos al final de la simulación del *Caso de estudio IV*: suelo heterogéneo. Mezcla de infiltración al (a) 5% p/p, (b) 50% p/p y (c) 90% p/p. El rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso.

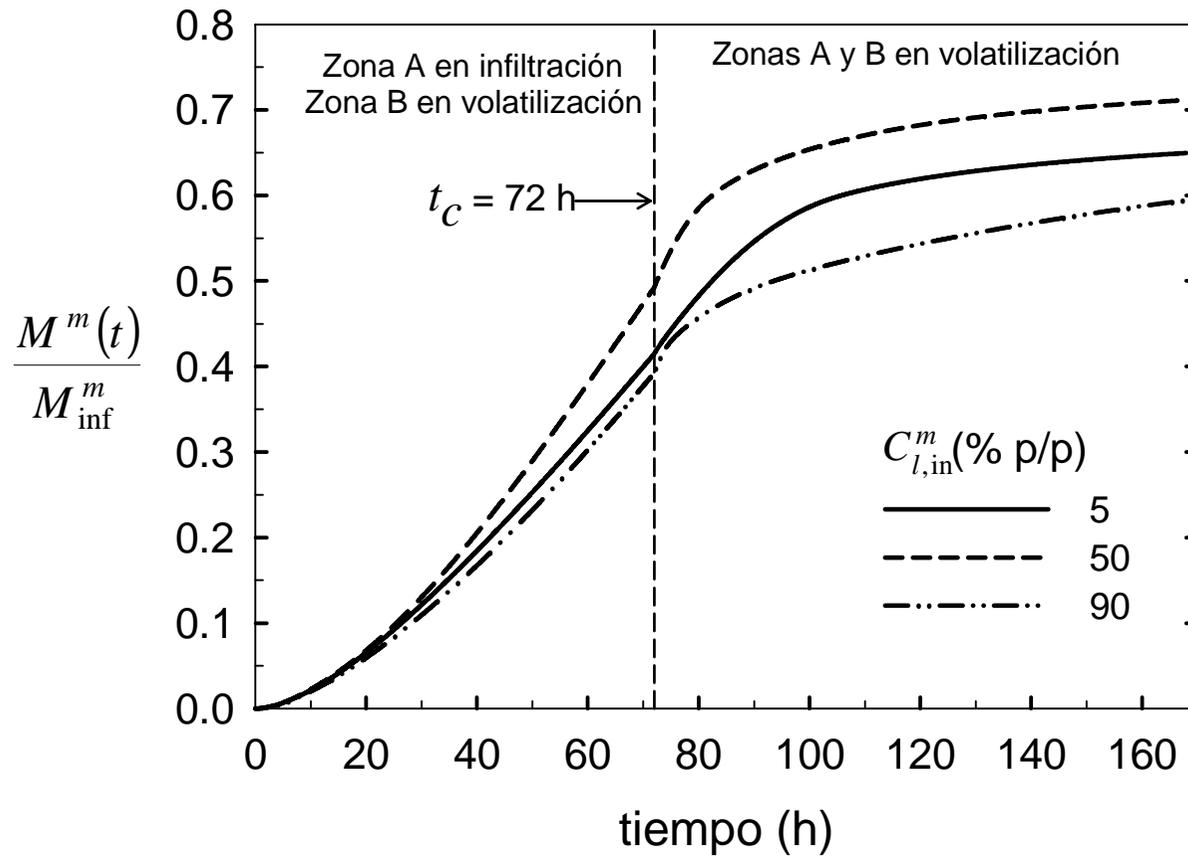


Figura 3.25. Evolución de la masa metanol infiltrado que se volatiliza a la atmósfera en el *Caso de estudio IV*: suelo homogéneo.

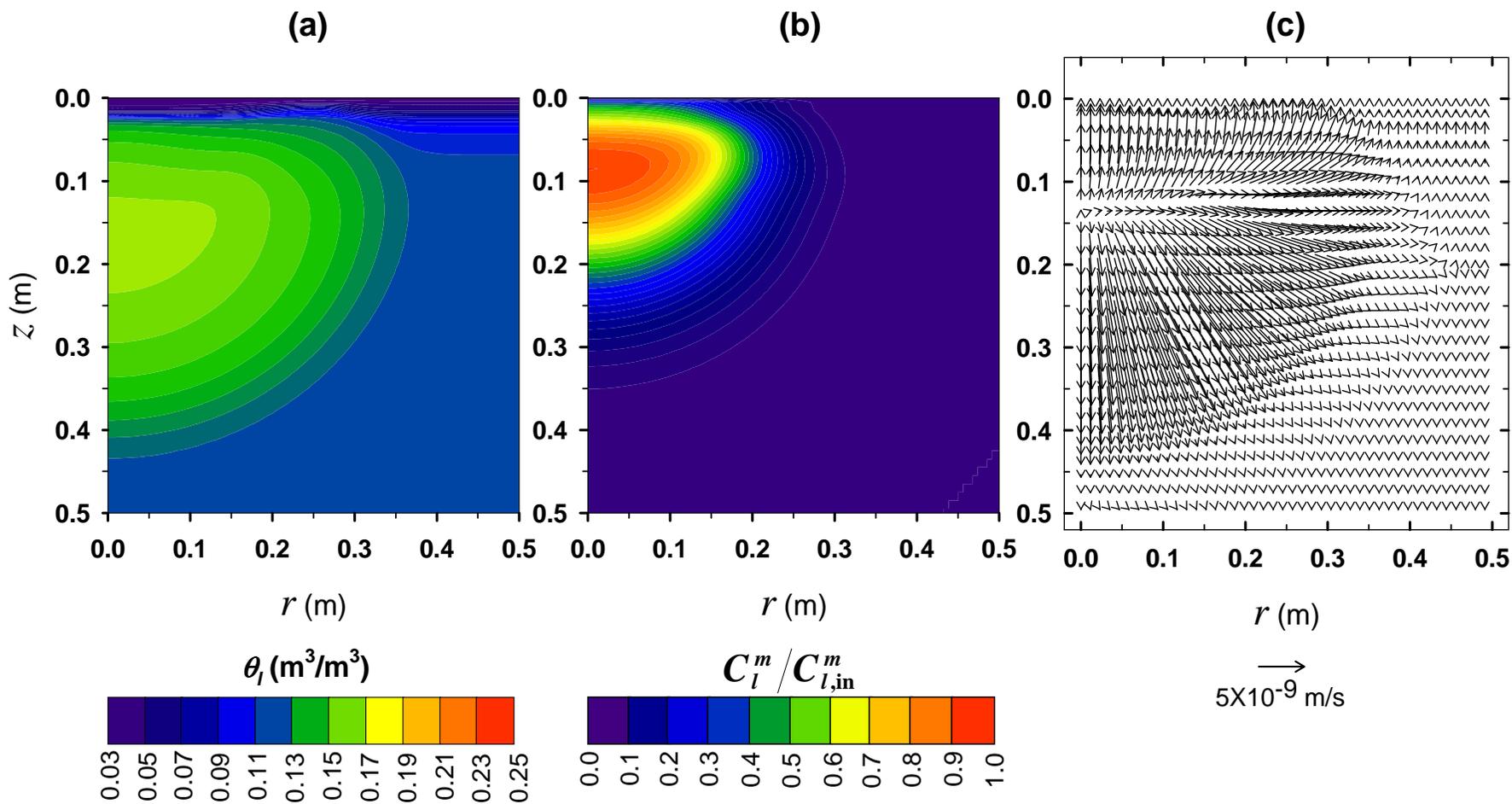


Figura 3.26. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p, en un suelo homogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida.

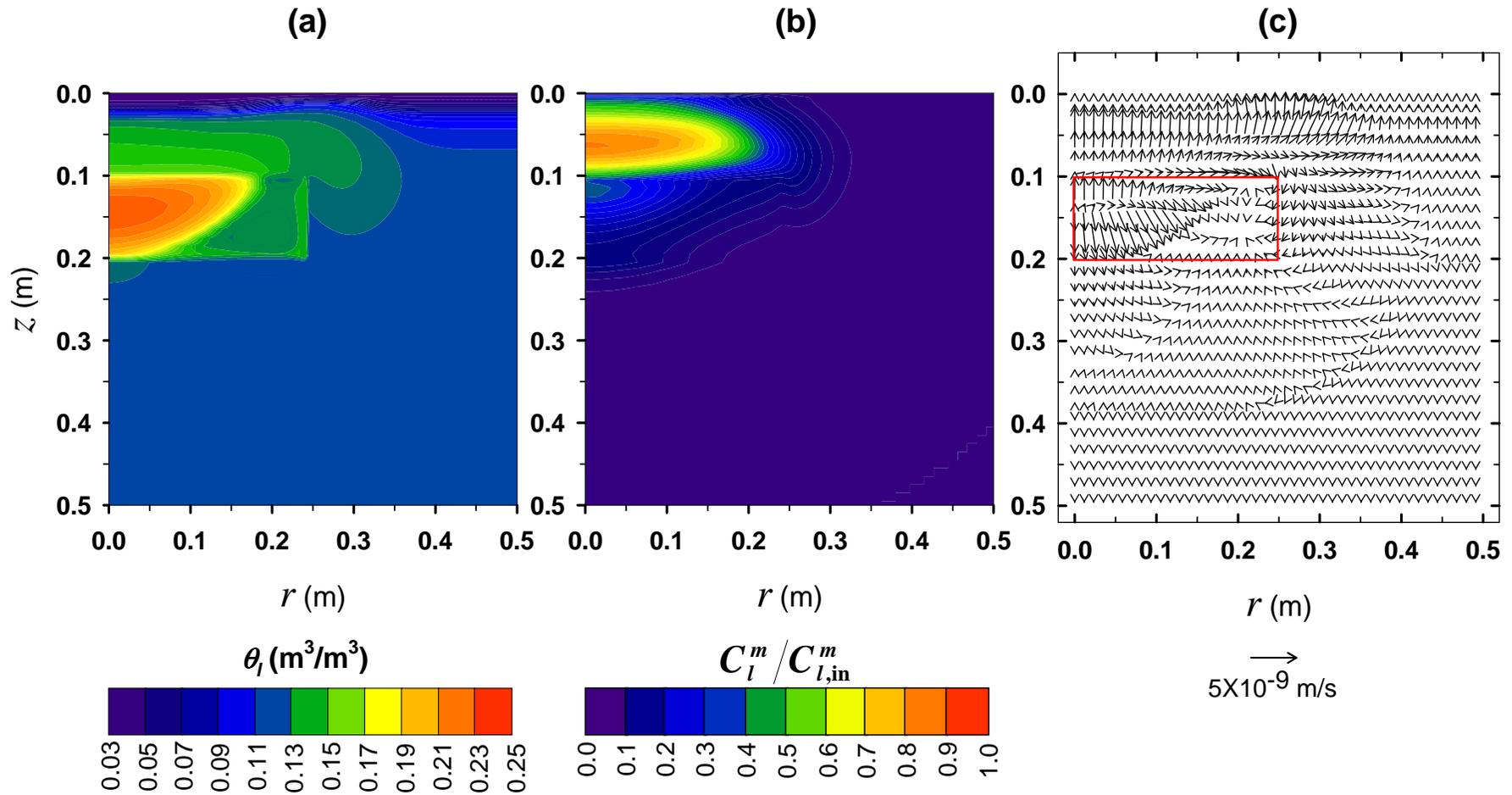


Figura 3.27. Análisis de sensibilidad a la dispersión. Infiltración de una mezcla de composición $C_{l,in}^m = 90\%$ p/p en un suelo heterogéneo con una dispersividad longitudinal saturada de 1.0 cm. Resultados al cabo de 168 horas de simulación. (a) Contenido volumétrico de líquido, (b) concentración normalizada de metanol, (c) campo de velocidades de la fase líquida (el rectángulo en rojo define las fronteras del bloque arcilloso).