
CAPÍTULO 4

UNA FUNCIÓN DE RETENCIÓN QUE INCLUYE LA REGIÓN DE SEQUEDAD EXTREMA EN CONCORDANCIA CON LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE BET

4.1 INTRODUCCIÓN

La función de retención de una matriz porosa no saturada proporciona, para cada saturación, la diferencia de presión entre la fase mojante y la no mojante. El empleo de funciones que representen de forma adecuada la retención de agua es esencial en la predicción del transporte de agua y otros compuestos presentes en la fase líquida de la zona no saturada del suelo. Los dos modelos clásicos usados con mayor frecuencia han sido el propuesto por *Brooks y Corey* [1964] (BC) y el de *van Genuchten* [1980] (VG). Estos modelos deben su popularidad a que se ajustan fácilmente a los datos experimentales de retención de agua en la región húmeda, donde a menudo se espera que ocurra la mayor parte del flujo. Además, son funciones analíticas simples, que permiten fácilmente una descripción adecuada de la retención de agua con tres parámetros. En combinación sencilla con algunos modelos de conductividad [e.g., *Burdine*, 1953; *Mualem*, 1976], se obtienen funciones analíticas que describen la permeabilidad relativa, una característica altamente deseable y a menudo necesaria para representar la curva de retención de agua. Sin embargo, una de las desventajas de los modelos tradicionales de retención es que éstos están limitados a contenidos de agua mayores que el parámetro denominado “contenido residual de agua”, un supuesto físicamente no realista [*Nimmo*, 1991, *Groenevelt y Grant*, 2004].

Existen en la literatura varias extensiones empíricas al rango de sequedad, por ejemplo, *Fink y Jackson* [1973], *Ross et al.* [1991], *Campbell y Shiozawa* [1992], *Campbell et al.* [1993], *Rossi y Nimmo* [1994], y *Fayer y Simmons* [1995]. Tal como lo señalan *Rossi y Nimmo* [1994], una de las ventajas de un modelo de retención de agua que abarque todo el rango de saturación, es que con él se puede extrapolar de manera fiable la curva de retención

CAPÍTULO 4

de agua a contenidos menores que el punto más seco que puede ser medido, lo cual puede significar un ahorro sustancial en los tiempos de medición necesarios a succiones elevadas. Sin embargo, a pesar de que estas nuevas aproximaciones otorgan una representación más exacta en el extremo seco, al mismo tiempo poseen la desventaja de que el contenido de agua se anula a un valor finito de succión. [Rossi y Nimmo, 1994; Morel-Seytoux y Nimmo, 1999]. En condiciones de laboratorio (e.g., secado en horno a 105°-110 °C a temperatura ambiente y 50% de humedad relativa), el contenido de agua cero se define como sequedad de horno, condición que se asocia a una succión finita. Desde el punto de vista termodinámico, no puede existir equilibrio entre el vapor de agua y el agua en forma condensada en ausencia de esta última.

A pesar de que es bien sabido que estas nuevas funciones proporcionan una mejor representación de las características de retención del agua en el suelo, su uso y evaluación en modelos numéricos de transporte ha estado limitado. Hasta ahora, el estudio de *Andraski y Jacobson* [2000] parece ser el único donde se ha evaluado explícitamente el rendimiento de una función de retención de agua válida en todo el rango de saturación. Estos autores modificaron el modelo numérico UNSAT-H [Fayer y Jones, 1990] a objeto de incorporar la función de retención propuesta por *Rossi y Nimmo* [1994], y simularon el transporte de agua y energía en un suelo con capas durante un período de 3.85 años. Los resultados de este estudio muestran que las simulaciones efectuadas con la aproximación de *Rossi-Nimmo* (RN) se comparan favorablemente con aquellas en las cuales se emplea el modelo tradicional de BC, y que la función de RN puede mejorar la predicción del potencial matricial de agua en la región cercana a la superficie del suelo, particularmente bajo condiciones de extrema sequedad. El impacto que puede tener una curva de retención de agua sobre el transporte ha sido demostrado también por *Scanlon et al.* [2002], quienes observaron que el modelo de BC produce conductividades hidráulicas no saturadas mayores que las que se obtienen con el modelo de retención de VG, lo cual resulta en una sobrestimación de la evaporación y una subestimación del drenaje.

Por otra parte, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos casi secos se ve influenciada en gran medida por la humedad relativa [Chiou y Shoup, 1985; Chen et al., 2000a, 2000b; Chen y Rolston, 2000]. De este modo, es de esperar que una descripción más correcta del comportamiento de la humedad en suelos muy secos, pueda ayudar también a mejorar las simulaciones del transporte de agua y soluto. Usualmente, en los modelos de transporte en la zona no saturada de compuestos altamente adsorbibles se emplea, por un lado, una isoterma de adsorción de agua con la cual se determinan las distribuciones líquido-sólido

y gas-sólido del compuesto, y por otro, una curva de retención necesaria para la resolución del movimiento de líquido. Sin embargo, y sobretodo en condiciones de sequedad elevada, el uso simultáneo de una isoterma de adsorción de agua y una curva de retención representa una inconsistencia, puesto que ambas funciones dan cuenta de la relación entre contenido de líquido y presión matricial.

En este capítulo se propone un modelo fenomenológico de retención de agua, aplicable en todo el rango de saturaciones. La nueva función de retención preserva la funcionalidad del modelo de BC en el rango húmedo de la curva, a la vez que incorpora la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para describir el rango seco. La transición entre los fenómenos de adsorción pura y capilaridad pura se realiza por medio de una generalización de la isoterma de Bradely [*Bradley*, 1936]. Se investiga también el impacto de esta nueva aproximación sobre la modelización del transporte isotérmico de agua. Con el objeto de evaluar la exactitud y validez de la presente aproximación, se implementó la nueva función de retención en un modelo de transporte de agua con el cual se simuló un experimento de evaporación continua desde un suelo con un contenido inicial de agua bajo. Las simulaciones se compararon con resultados experimentales disponibles en la literatura.

4.1.1 OBJETIVOS

- (1) Proponer un nuevo modelo de retención de agua que represente mejor los fenómenos de adsorción en el rango de contenidos de agua muy bajos.
- (2) Ajustar la nueva función a 7 conjuntos de datos experimentales de retención de agua, ampliamente estudiados en la literatura.
- (3) Evaluar el impacto de la nueva curva de retención sobre el transporte isotérmico de agua, incorporándola en un modelo numérico.
- (4) Simular un experimento de evaporación continua desde un suelo con un contenido inicial bajo de agua, y comparar con datos experimentales recogidos de la literatura.
- (5) Determinar y cuantificar la importancia de los diferentes mecanismos de retención y estudiar las condiciones bajo las cuales predomina uno u otro.

4.2 MODELO DE RETENCIÓN DE AGUA

4.2.1 FORMULACIÓN

En la formulación del modelo de retención de agua que se propone en este trabajo, se ha seguido una metodología similar al procedimiento descrito por *Rossi y Nimmo* [1994]. Esto significa que en la región húmeda, la relación entre la presión matricial, $P_{M,w}$ (Pa), y el contenido volumétrico de agua θ_w (m^3/m^3), está dada por el modelo de Brooks-Corey [*Brooks y Corey*, 1964]. A diferencia de *Rossi y Nimmo* [1994], quienes adoptaron una corrección parabólica cerca de la saturación, en la presente formulación se considera que la función convencional de BC sigue siendo válida hasta la saturación. Esta parte del modelo no se modificó ya que una presión de entrada de aire (*air-entry pressure*) es necesaria para conseguir una descripción apropiada de la franja capilar, que es la zona de tensión saturada que limita con el nivel freático. En efecto, existe cierta evidencia [*Ippisch et al.*, 2006; *Vogel et al.*, 2000] que muestra que la inclusión de una presión de entrada de aire es necesaria cuando se emplean las aproximaciones estadísticas de Mualem o Burdine para describir la conductividad hidráulica no saturada. *Ippisch et al.* [2006] han demostrado que ignorar la existencia de una presión de entrada de aire puede resultar en una considerable sobrestimación de la conductividad hidráulica saturada, en el caso de estimación paramétrica inversa, o en una subestimación considerable de la conductividad no saturada cuando ésta se obtiene a partir de valores medidos de contenido volumétrico de agua.

Mientras que en el rango húmedo la curva de retención da cuenta de las fuerzas de capilaridad, en el rango seco la adsorción domina la relación entre el contenido de agua y las fuerzas que mantienen esta agua sujeta al suelo en su estado condensado. Varios autores han estudiado la adsorción de agua en diferentes suelos [*Puri et al.*, 1925; *Orchiston*, 1952; *Chiou y Shoup*, 1985; *Valsaraj y Thibodeaux*, 1988; *Rhue et al.*, 1989; *Pennell et al.*, 1992; *Amali et al.*, 1994; *Ruiz et al.*, 1998; *Chen et al.*, 2000; *de Seze et al.*, 2000]. Estos trabajos muestran que la adsorción de agua puede describirse a través de la isoterma convencional de BET [*Valsaraj*, 1995]. Esta isoterma de adsorción puede escribirse como

$$\frac{\theta_w}{\theta_{wm}} = \frac{Bx}{(1-x)[1+(B-1)x]} \quad (4.1)$$

donde

$$\theta_{wm} = W_m (1 - \varepsilon) \rho_s / \rho_w \quad (4.2)$$

es un pseudo contenido volumétrico de agua correspondiente a la cantidad de agua necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa, y θ_w es el contenido volumétrico de agua en el suelo. Además en (4.2), ρ_s (kg/m³) es la densidad de la fase sólido-suelo, ρ_w (kg/m³) es la densidad del agua líquida, y ε (m³/m³) es la porosidad. La capacidad másica de monocapa W_m (kg/kg) y B son parámetros característicos de la isoterma BET, mientras que x es la humedad relativa del aire al interior del suelo. La humedad relativa se relaciona con la presión matricial según la ecuación de Kelvin [e.g. *Bear y Bachmat*, 1991]

$$x = \exp\left(\frac{P \hat{V}_w}{R T}\right) \quad (4.3)$$

donde P (Pa) es la presión matricial, \hat{V}_w (m³/mol) es el volumen molar de líquido para el agua, R (Pa m³/K mol) es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura.

Cabe resaltar que, originalmente el potencial matricial se relacionó con las fuerzas de atracción, entre las que se incluirían las fuerzas capilares y adsorptivas. Tal como lo proponen *Baggio et al.* [1997], la definición de presión matricial puede ampliarse para incluir el fenómeno de adsorción. En esta definición se tiene que

$$P = -\frac{\Delta h}{\hat{V}_w} \quad (4.4)$$

donde Δh (J/mol) es la diferencia de entalpía entre el vapor de agua en fase gas y la fase líquida condensada o adsorbida, excluyendo la entalpía latente de vaporización. Bajo esta nueva definición, la presión matricial y la ecuación de Kelvin pueden aplicarse también en el rango de bajos contenidos de agua de cualquier curva de retención [*Gawin et al.*, 2002; *Schrefler*, 2004]. En este punto también es digna de mención la escala pF introducida por *Schofield* [1935], la cual siendo definida como el logaritmo de la altura de la columna de agua necesaria para dar una succión determinada, en realidad es el logaritmo de una diferencia de energía libre medida en una escala de gravedad. Citando textualmente a *Schofield* [1935], *the great virtue of energy relationships is that they hold irrespective of particular mechanisms.*

CAPÍTULO 4

Tal como lo explican claramente *Groenevelt y Grant* [2004], puesto que Schofield definió el pF como el logaritmo del potencial de Buckingham, esto significa que se refería a la componente de presión de la energía libre de Gibbs.

Lo que se propone en este trabajo es usar las ecuaciones (4.1) y (4.3) como parte de la curva de retención de agua en el suelo aplicable en la región “seca”. Mediante esta aproximación, a bajos contenidos de humedad la adsorción de agua en suelos y las curvas características de retención estarán descritas por el mismo mecanismo y la misma formulación.

Resumiendo, la curva de retención incluirá cuatro regiones distintas: (i) saturación del suelo cuando la presión matricial es mayor que la presión de entrada de aire

$$\theta_w = \varepsilon, \quad P \geq P_b \quad (4.5)$$

(ii) una relación de ley de potencia, que viene dada por el modelo de *Brooks y Corey* [1964], a contenidos de líquido elevados donde domina el mecanismo de retención capilar

$$\frac{\theta_w - \theta_r}{\varepsilon - \theta_r} = \left(\frac{P}{P_b} \right)^{-\lambda}; \quad P_1 \leq P \leq P_b \quad (4.6)$$

(iii) un comportamiento logarítmico a contenidos de agua bajos y moderados, donde la adsorción en multicapa va predominando progresivamente sobre las fuerzas capilares a medida que la humedad del suelo disminuye

$$\ln(-P) = a + b\theta_w + c\theta_w^2 + d\theta_w^3; \quad P_2 \leq P \leq P_1 \quad (4.7)$$

y (iv) una última región donde gobierna la adsorción y que viene descrita por la isoterma de adsorción de BET para $P < P_2$, tal como aparece en las ecuaciones (4.1)-(4.3).

Cuando c y d valen cero, la ecuación (4.7) se reduce a la isoterma de adsorción de Bradley [*Bradley*, 1936], que ha demostrado estar de acuerdo con datos experimentales [e.g. *Orchiston*, 1952]. De hecho, la extensión de esta ecuación a sequedad fue el supuesto básico que consideraron *Rossi y Nimmo* [1994] en el desarrollo de su modelo de retención.

Con el objeto de aplicar el presente modelo a un suelo determinado, es necesario conocer o ajustar los parámetros de la isoterma BET (W_m , B) y los parámetros de BC (P_b , θ_r , λ , ε). Los datos experimentales de adsorción de agua disponibles para varios suelos [e.g., *Orchiston*, 1952; *Amali et al.* 1994; *de Seze et al.*, 2000] muestran que la ecuación de BET (4.1) proporciona una buena representación hasta una humedad relativa igual a $x = 0.3$. Por otra parte, es bien sabido que los modelos clásicos de retención de agua operan bien en el rango de humedades donde las plantas pueden absorber agua, es decir, desde saturación hasta el punto de marchitamiento (tradicionalmente considerado como 15000 mbar). Por lo tanto, como regla general, se ha asumido que la ecuación (4.7) que modela la zona de transición es válida entre la presión de unión $P_2 \approx -162$ MPa (a 20 °C), que corresponde a una humedad relativa de $x_2 = 0.3$, y la presión de unión $P_1 = -15000$ mbar, correspondiente al punto de marchitamiento normalmente aceptado. De esta manera, los restantes parámetros desconocidos (a , b , c , d) pueden calcularse a partir de las condiciones que aseguran la continuidad de θ_w y su primera derivada en P_1 , a través de las ecuaciones (4.6) y (4.7), y en P_2 con las ecuaciones (4.7) y (4.1). Designando por θ_{w1} y θ_{w2} al contenido de agua en cada uno de los puntos de unión, estas ecuaciones de continuidad se expresan como

$$a + \theta_{w1}b + \theta_{w1}^2c + \theta_{w1}^3d = \ln(-P_1) \quad (4.8a)$$

$$b + 2\theta_{w1}c + 3\theta_{w1}^2d = -\frac{1}{\lambda(\theta_{w1} - \theta_r)} \quad (4.8b)$$

$$a + \theta_{w2}b + \theta_{w2}^2c + \theta_{w2}^3d = \ln(-P_2) \quad (4.8c)$$

$$b + 2\theta_{w2}c + 3\theta_{w2}^2d = \frac{(1 - x_2)^2 [1 + (B - 1)x_2]^2}{\theta_{wm} B x_2 \ln(x_2) [1 + (B - 1)x_2^2]} \quad (4.8d)$$

En la Tabla 4.1 se da una lista de los parámetros de adsorción BET de agua en diferentes suelos, extraídos de datos experimentales disponibles en la literatura. A la luz de los datos es evidente que estos parámetros dependen del suelo, y varían en un rango de $0.04 \text{ mg/g} \leq W_m \leq 39.8 \text{ mg/g}$ y $5 \leq B \leq 128.07$. En ausencia de datos experimentales, se podrían tomar como primera estimación el promedio de los valores que aparecen en la Tabla 4.1, que son $W_m = 13.4 \text{ mg/g}$ y $B = 23.8$. Los parámetros (λ , θ_r , ε , P_b) de la curva de retención de BC también dependen del tipo de suelo. Afortunadamente, se disponen de procedimientos para la estimación de estos parámetros a partir de otras propiedades del suelo que son más

CAPÍTULO 4

fáciles de medir. Por ejemplo, *Rawls y Brakensiek* [1989] dan un promedio de los parámetros de BC para las distintas clases texturales de suelo, además de correlaciones empíricas para estimar estos parámetros a partir de la porosidad y los porcentajes de arena y arcilla.

Sin embargo, cuando se disponen de datos experimentales, el procedimiento normal que se propone aquí consiste en dos etapas. Primero, se ajusta la isoterma BET de adsorción (parámetros W_m , B) en el rango de humedad relativa menores que $x_2 = 30\%$, siguiendo el procedimiento usual descrito por otros autores [e.g. *Chen et al.*, 2000a; *de Seze et al.*, 2000]. El segundo paso consiste en ajustar el conjunto de parámetros (λ , θ_r , ε , P_b) minimizando el error global de la función de retención de agua por tramos, y el conjunto de parámetros (a , b , c , d) determinado a partir de la resolución del sistema lineal de ecuaciones (4.8). En la mayoría de los casos, la porosidad es un parámetro medido, lo cual reduce a tres el número de parámetros de BC que deben ajustarse. La curva de retención de agua por tramos propuesta en este trabajo se ajustó a seis conjuntos de datos extraídos del estudio de *Campbell y Shiozawa* [1992], y a un conjunto de datos perteneciente a *Schofield* [1935]. *Rossi y Nimmo* [1994] y *Morel-Seytoux y Nimmo* [1999] chequearon sus modelos empleando los mismos conjuntos de datos experimentales. La Figura 4.1 muestra que hay una buena concordancia entre la actual curva de retención y los datos experimentales respectivos. En el ajuste de los parámetros de BC se utilizó una transformación logarítmica, de modo de obtener homogeneidad en la varianza de los datos. La función objetivo para la optimización fue el cuadrado de la raíz del error cuadrático medio (RMSE, por “*root mean square error*”)

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\log M_i - \log P_i)^2} \quad (4.9)$$

donde M_i y P_i corresponden a los valores medidos y predichos de la presión matricial, respectivamente, y N es el número total de mediciones. En la Tabla 4.2 se dan los parámetros de ajuste obtenidos para cada suelo a través de la estrategia descrita anteriormente. Adicionalmente, en la Tabla 4.3 se han incluido los valores de R^2 correspondientes al ajuste de la isoterma BET, el RMSE (ecuación 4.9), y las discrepancias máxima y promedio para θ_w obtenidas entre la aproximación propuesta en este trabajo y los datos experimentales, calculadas en el rango de potencial matricial inferior a -15000 mbar (punto de marchitamiento). En general, todas las funciones de retención de agua válidas en todo el rango de saturaciones se ajustan razonablemente bien a los datos experimentales. Es evidente

que la mayoría de las diversas propuestas son similares, puesto que en cada una se ajustan los parámetros pertinentes con el objeto de minimizar el error. Las ventajas de usar un modelo dado radican en su complejidad (número de parámetros), y en si el procedimiento utilizado para construir la curva de retención involucra o no el reajuste de datos experimentales [Webb, 2000]. Una diferencia importante entre el presente modelo y otras aproximaciones radica en el comportamiento de la curva a medida que θ_w tiende a cero. Mientras que la mayoría de las funciones que son válidas para todo contenido de agua consideran que a contenido de agua nulo la succión es igual al valor límite de 10^7 cm (valor asumido a sequedad de horno), la función que se propone en este trabajo tiende a infinito tal como se predice en las teorías de adsorción. Es importante destacar que el valor límite de succión de 10^7 cm, asumido por *Morel-Seytoux* y *Nimmo* [1999], no puede considerarse como valor universal, a diferencia de lo que establecen *Groenevelt* y *Grant* [2004]. Por ejemplo, para el suelo #7 (Rothamsted) del conjunto de datos utilizado por *Morel-Seytoux* y *Nimmo* [1999], estos autores tuvieron que cambiar el valor límite de succión por 5×10^7 cm, de modo de obtener un ajuste apropiado de la curva de retención. También, *Chen et al.* [2000] ajustaron la isoterma de Bradley a sus datos experimentales de adsorción de agua sobre el suelo franco limoso Yolo, a 24.5 °C, obteniendo una succión límite igual a 1.7×10^7 cm. Indudablemente, a efectos prácticos la ley logarítmica, expresada en la forma de la isoterma de Bradley, representa de manera muy apropiada el estado del suelo en el rango seco. Sin embargo, esta isoterma tiene el inconveniente de predecir una situación físicamente imposible donde el potencial matricial tiene un valor finito para un contenido de agua nulo. Debe tenerse en cuenta que este contenido de agua cero es “ficticio”, dado que se ha definido como el contenido de agua presente en el suelo para una humedad relativa del 1%, obtenida al fijar una combinación dada de temperatura y humedad relativa en el laboratorio [*Schofield*, 1935; *Groenevelt* y *Grant*, 2004]. Una de las ventajas de la aproximación que se propone en este trabajo es que resuelve esta inconsistencia, ya que en el rango de sequedad extrema la isoterma de adsorción BET gobierna la relación que existe entre presión y contenido de agua.

4.2.2 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA NO SATURADA

Se han desarrollado varios modelos para calcular la permeabilidad relativa a partir de la curva de retención de agua. BC emplearon la ecuación de *Burdine* [1953] para calcular las permeabilidades relativas a partir de la función de retención que ellos han propuesto. Con el fin de ser consistentes con el modelo BC que aquí se adopta en la zona cercana a saturación, en este trabajo, también se ha optado por la ecuación de *Burdine* para el cálculo de la

CAPÍTULO 4

conductividad hidráulica no saturada en todo el rango de saturaciones. La ecuación de Burdine es

$$k_{rw} = S^2 \frac{I(S)}{I(1)} \quad (4.10)$$

donde $S = \theta_w/\varepsilon$ es la saturación de agua e $I(S) = \int_0^S d\chi/P(\chi)^2$. En el modelo de Burdine se asume que el medio poroso es un haz de capilares a través de los cuales el agua se mueve conducida por gradientes de presión, y donde el radio hidráulico depende de la presión capilar y el grado de saturación. Este tipo de modelo no puede aplicarse a la región BET de la curva propuesta ya que en esta zona, como resultado de las fuerzas hidrodinámicas, el agua adsorbida no tiene movilidad. Con esta consideración, la integral en la ecuación (4.10) da

$$I(S) = \begin{cases} 0; & 0 \leq S \leq S_2 \\ I_{iii}(S); & S_2 \leq S \leq S_1 \\ I_{iii}(S_1) + \frac{\lambda}{\lambda + 2} \frac{(1 - S_r)}{P_b^2} (S_e^{1+2/\lambda} - S_{e1}^{1+2/\lambda}); & S_1 \leq S \leq 1 \end{cases} \quad (4.11)$$

donde $S_e = (S - S_r)/(1 - S_r)$ es la saturación efectiva de agua, S_k ($k = 1,2$) es la saturación correspondiente a la presión de unión P_k y

$$I_{iii}(S) = e^{-2a} \int_0^S \exp[-2\varepsilon(b\chi + c\varepsilon\chi^2 + d\varepsilon^2\chi^3)] d\chi \quad (4.12)$$

representa la función integral de Burdine en la región de comportamiento logarítmico (ecuación 4.7) y debe calcularse numéricamente en cada caso.

4.2.3 EVALUACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RETENCIÓN EN UN MODELO DE TRANSPORTE DE AGUA

Con el objeto de evaluar la exactitud de la aproximación que se propone en este trabajo, la nueva función de retención de agua se implementó en un simulador numérico de transporte de agua. Para tal efecto, conviene que el escenario de simulación implique el desarrollo de condiciones de contenidos de agua muy bajos, para las cuales el mecanismo de adsorción BET gobierna la relación entre presión matricial y humedad. El ejercicio de prueba que se propone a continuación se divide en dos partes. Primero, se presentan las ecuaciones que gobiernan el transporte de agua y se presentan también algunos detalles de la implementación numérica. A continuación, se utiliza el modelo de transporte de agua junto con la nueva función de retención para simular uno de los experimentos de *Chen et al.* [2000b], para una condición inicial de bajo contenido de agua. En este experimento se estudió la evaporación continua de una columna de suelo bajo condiciones atmosféricas de humedad relativa variable. Por lo tanto, al menos cerca de la superficie donde ocurre la evaporación, se espera que el suelo alcance condiciones de contenido de líquido muy bajo ($\theta_w < 0.10$), para las cuales la función de retención de agua se encuentra dominada por la rama BET de la presente aproximación (ecuación 4.1).

Ecuaciones básicas de transporte e implementación numérica

El sistema de estudio consiste en un suelo no saturado donde coexisten las fases líquida (*l*), gaseosa (*g*) y sólida (*s*). Para derivar las ecuaciones del modelo de transporte, se asume que (i) el sistema del suelo se encuentra bajo condiciones isotérmicas, (ii) el agua está en equilibrio dentro de todas las fases y en todo momento, (iii) la advección de la fase gas es despreciable y (iv) las variaciones espaciales sólo se consideran en la dirección vertical, *z* (profundidad). La ecuación de conservación de masa para el agua puede describirse por [*Silva y Grifoll, 2007*]

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_w \rho_w + \theta_g \rho_v) = - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_w q_l + J_{Wg}) \quad (4.13)$$

donde ρ_w (kg/m^3) es la densidad del agua líquida, θ_i (m^3/m^3) es la fracción volumétrica de la fase *i* ($i = w, g$), ρ_v (kg/m^3) es la densidad (concentración másica) del vapor de agua, y q_l (m/s) es la descarga específica de la fase líquida, que viene dada por la ley generalizada de Darcy [*Bear y Bachmat, 1991*]

CAPÍTULO 4

$$q_l = -\frac{k k_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \rho_w g \right) \quad (4.14)$$

En la ecuación (4.14), k es la permeabilidad intrínseca del suelo (m^2), g (m/s^2) es la aceleración de gravedad, k_{rw} es la permeabilidad relativa (adimensional) y μ_w ($kg/m\cdot s$) es la viscosidad dinámica del agua. El flujo difusivo de vapor de agua, J_{Wg} ($kg/m^2 s$), se expresa como [Bear y Bachmat, 1991]

$$J_{Wg} = -\theta_g D_{Wg} \frac{\partial \rho_v}{\partial z} \quad (4.15)$$

donde D_{Wg} (m^2/s) es el coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua en el aire dentro del medio poroso. La densidad del vapor de agua se calculó suponiendo comportamiento de gas ideal e incorporando la corrección por efecto de la curvatura de la interface gas-líquido, de acuerdo con la ecuación de Kelvin [Bear y Bachmat, 1991]

$$\rho_v = \frac{p^* M_w}{R T} x \quad (4.16)$$

donde p^* (Pa) es la presión de vapor a la temperatura T (K), $M_w = 0.018016$ kg/mol es la masa molecular de agua y $R = 8.314$ Pa m^3/K mol es la constante universal de los gases.

La condición de frontera en la superficie se ha tratado de manera dinámica, aplicando un flujo de evaporación N_{w0} ($kg/m^2 s$). Este flujo se calculó teniendo en cuenta las limitaciones a la transferencia de masa desde la superficie del suelo al seno de la atmósfera [Brutsaert, 1982], esto es

$$N_{w0} = k_{w0} (\rho_{wbk} - \rho_{v0}) \quad (4.17)$$

donde k_{w0} (m/s) denota el coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua, ρ_{wbk} (kg/m^3) es la densidad del vapor de agua de fondo en la atmósfera, mientras que ρ_{v0} (kg/m^3) es la densidad del vapor de agua en la superficie del suelo. Como condición de

frontera en el fondo se asumió que el flujo difusivo y el gradiente de presión matricial son nulos.

El coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua, D_{Wg} (m^2/s), se calculó como

$$D_{Wg} = \frac{D_{W0g}}{\tau_g} \quad (4.18)$$

donde D_{W0g} (m^2/s) es el coeficiente de difusión molecular del agua en la fase gaseosa, y τ_g (adimensional) es la tortuosidad de la fase gaseosa. Esta última se evaluó a través del primer modelo de Millington y Quirk [Jin y Jury, 1996], i.e. $\tau_g = \epsilon^{2/3}/\theta_g$.

La ecuación diferencial parcial que gobierna el transporte de agua (ecuación 4.13), se discretizó espacial y temporalmente en forma algebraica, mediante el método de volúmenes finitos con un esquema de integración en el tiempo totalmente implícito (*backward Euler*) [Patankar, 1980]. Esta ecuación discretizada se resolvió con la presión matricial como incógnita, mediante el método iterativo multivariable de Newton-Raphson [Kelley, 1995], con la matriz Jacobiana calculada por medio de una aproximación en diferencias finitas [Kelley, 1995; Press et al., 1986-1992] y el algoritmo numérico que se describe en el capítulo 2. La profundidad total del suelo para el dominio de simulación fue de 20 cm. Se empleó una malla espacial uniforme con un espaciamiento de $\Delta z = 0.1$ cm, y un paso de tiempo variable limitado por un valor máximo de 144 s, tal como se hizo en los trabajos de Chen et al. [2000b] y Chen y Rolston [2000].

Simulación del transporte de agua

El modelo de transporte de agua descrito previamente junto con la función de retención de agua que se propone en este trabajo, se utilizó para simular el experimento LW2 con bajo contenido inicial de agua conducido por Chen et al. [2000b]. En este experimento, una columna de suelo de 20 cm de longitud se sometió a una condición de evaporación continua en la superficie. La humedad relativa del gas de barrido se varió alternativamente entre condiciones secas y húmedas (N_2 seco, con humedad relativa del 0%; aire húmedo, con humedad relativa del 97%). La secuencia que define la concentración de fondo del agua en el gas de barrido, ρ_{wbk} (ecuación 4.17) fue la siguiente: aire húmedo – N_2 seco – aire húmedo – N_2 seco – aire húmedo. Se utilizó el suelo Yolo de tipo franco limoso, para el cual los

CAPÍTULO 4

parámetros de adsorción BET son [*Chen et al.*, 2000a]: $B = 128.07$ y $W_m = 15$ (mg/g). Las mediciones de adsorción se efectuaron en el rango de humedades relativas comprendido entre aproximadamente 5% hasta casi el 100%. Además, *Chen et al.* [2000b] midieron la presión matricial a diferentes contenidos de agua, empleando para ello una celda de presión Tempe y una placa de presión, y posteriormente ajustaron los datos a la curva de retención de agua de Campbell [*Campbell* 1974]. Debido a la falta de datos experimentales explícitos en el trabajo de *Chen et al.* [2000b], se ha utilizado la curva de retención ajustada por estos autores y los datos experimentales de adsorción dados por *Chen et al.* [2000a], con el objeto de ajustar la función de retención de agua que se propone en el presente trabajo (ecuaciones 4.1, 4.5, 4.6 y 4.7). Adicionalmente, se ha incluido la porosidad como un parámetro de ajuste, obteniendo un valor de $\varepsilon = 0.55$. Hay que notar que *Chen et al.* [2000b] no dan explícitamente este parámetro, pero sí señalan que la porosidad se obtuvo a partir de las densidades de partícula y del suelo. Suponiendo una densidad de partícula sólida igual a 2.65 g/cm^3 , y considerando que para el experimento LW2 la densidad del suelo medida fue de 1.27 g/cm^3 , la porosidad estimada es de $\varepsilon = 0.52$, valor muy cercano a la porosidad ajustada. En las Tablas 4.2 y 4.3 se presentan los parámetros de ajuste y una medida de su exactitud, respectivamente. En la Figura 4.2 se muestra la curva de retención que se propone en este trabajo, ajustada mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, junto con los datos experimentales de adsorción de agua y la curva de retención de Campbell obtenidos por *Chen et al.* [2000b].

Los valores del coeficiente de difusión molecular D_{w0g} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se tomaron de *Chen et al.* [2000b], siendo $2.60 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para el vapor de agua en aire, y $2.64 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para el vapor de agua en N_2 . A partir del mismo experimento LW2 se midieron el coeficiente de transferencia de materia del vapor de agua en la superficie del suelo, resultando en un valor de $2.36 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, y la conductividad hidráulica saturada que fue igual a $2.94 \times 10^{-6} \text{ m/s}$. La función integral de Burdine en la región de comportamiento logarítmico (ecuación 4.12) se calculó numéricamente mediante una regla trapezoidal extendida con una exactitud fraccional igual a 10^{-6} [*Press et al.*, 1986-1992]. Como se ha descrito anteriormente, el experimento de evaporación consistió en cinco períodos: un primer período con aire húmedo, desde 0 hasta 150.8 h; un primer período con N_2 seco, desde 150.8 hasta 268.3 h; un segundo período con aire húmedo, desde 268.3 hasta 385.7 h; un segundo período con N_2 seco, desde 385.7 hasta 500 h y un tercer y último período con aire húmedo, desde 500 hasta 623.4 h.

Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones efectuadas con la nueva curva de retención y el modelo de transporte de agua, fueron muy similares a los de *Chen et al.*

[2000b]. En la Figura 4.3(a) se aprecia que existe una buena concordancia del porcentaje de masa remanente en el suelo entre los valores medidos y los simulados a lo largo del tiempo. Las variaciones de peso son bien capturadas por el modelo de transporte y la nueva curva de retención de agua, con una diferencia máxima del 1.28% entre los datos y los valores calculados. En la Figura 4.3(b) se muestran los perfiles medidos y simulados de contenido volumétrico de agua, al final del experimento. Ambas curvas son similares, excepto cerca de la superficie del suelo donde el contenido volumétrico de agua simulado es $0.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ mayor que el valor medido. Es importante destacar que las mediciones de contenido de agua cerca de la superficie son más difíciles de obtener, debido al fácil desarrollo en esta zona de gradientes pronunciados de las distintas variables.

En la Figura 4.4 se muestra la dinámica del contenido volumétrico de agua a dos profundidades distintas, tanto los resultados de las medidas como los calculados. En esta figura se observa que los contenidos de agua simulados siguen la tendencia general de los valores medidos, pero no coinciden perfectamente con los datos experimentales, en especial en la región cercana a la superficie del suelo. Cabe notar que las mediciones efectuadas con la técnica de *Time Domain Reflectometry* (TDR) proporcionan un valor promedio del contenido volumétrico de agua entre los rodillos de cada sonda. En las mediciones realizadas a una altura nominal de 1 cm, la separación entre los rodillos de las sondas TDR es de 1 cm. De este modo, asumiendo que el diámetro de cada rodillo es de 3 mm ($\sim 1/8$ "), el contenido de agua medido a una profundidad nominal de 1 cm será, en realidad, un valor promedio entre 0.35 y 1.65 cm. En la Figura 4.4, las líneas sólidas corresponden a la evolución del contenido de agua a 0.35 y 1.65 cm de profundidad. Los valores experimentales reportados a una profundidad nominal de 1 cm deberían caer dentro de estas dos líneas. Puede verse que los datos experimentales están dentro de esta banda durante los períodos con aire húmedo, pero la mayor parte de los valores caen fuera durante los períodos con N_2 seco. Por otra parte, a una profundidad de 10 cm, el contenido volumétrico de agua se midió mediante una sonda TDR con rodillos separados por una distancia de 2 cm. Como se aprecia en la Figura 4.4, las dos líneas calculadas prácticamente coinciden con los datos experimentales durante el primer período con aire húmedo y los períodos con N_2 seco. A partir del primero período con N_2 seco, las líneas simuladas comienzan a desviarse entre sí, alcanzando una diferencia máxima del 8.3% al final de la simulación. A pesar de esta diferencia, los datos experimentales caen dentro de las dos líneas calculadas que representan la altura nominal de la sonda TDR. Esta figura muestra claramente cómo varía durante la simulación el mecanismo que domina la retención de agua en el suelo a una profundidad dada. Para el suelo franco limoso Yolo, el

CAPÍTULO 4

contenido de agua que limita la región donde domina el mecanismo de adsorción BET es igual a $0.027 \text{ (m}^3/\text{m}^3)$. Para contenidos de agua mayores que este valor y menores que $\theta_{w1} = 0.114 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (punto de marchitamiento), la retención de agua está gobernada por la isoterma generalizada de Bradley. Por encima de θ_{w1} dominan el mecanismo de retención capilar.

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 4.4, durante los períodos con N_2 seco, el contenido de agua simulado, cerca de la superficie del suelo, cae dentro de la región de adsorción BET. Esto indica que los niveles extremadamente bajos de contenido de agua de esta región seca se pueden alcanzar bajo condiciones naturales de evaporación. Por otro lado, en los experimentos de *Chen et al.* [2000b] se midió la humedad relativa en superficie y a varias profundidades. Estas mediciones resultaron en humedades relativas muy por debajo del 30% durante los períodos con N_2 seco. Esto indica que, al menos en superficie, el contenido de agua está gobernado por los mecanismos de adsorción, los cuales quedan bien descritos a través de la curva de retención que se ha propuesto en esta tesis. Además, es de esperar que estas condiciones de extrema sequedad se obtengan de manera natural en regiones áridas o semiáridas.

Además, a partir de esta simulación particular puede deducirse que, al implementar la nueva función de retención en un modelo de transporte de agua, las predicciones son comparables a los resultados obtenidos a partir de las simulaciones efectuadas con otras curvas de retención válidas para cualquier grado de saturación, a la vez que preserva la descripción del mecanismo de adsorción a bajos contenidos de agua.

Finalmente, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos en gran parte se ve influenciada por la humedad relativa [*Chiou y Shoup*, 1985; *Chen et al.*, 2000a, 2000b; *Chen y Rolston*, 2000]. Por lo tanto, cabe esperar que una descripción físicamente más correcta del comportamiento de la humedad en un suelo muy seco pueda mejorar las simulaciones del transporte y volatilización de compuesto químico. En los modelos de transporte en la zona no saturada de solutos altamente adsorbibles, se asume que las relaciones de equilibrio sólido-gas y sólido-líquido están influenciadas por la fracción del área superficial del sólido que no está cubierta por moléculas de agua. Estudios previos han demostrado que esta fracción se calcula mejor a lo largo de todo el rango de contenido de agua en términos de la humedad relativa y el parámetro B de la isoterma de adsorción BET, ecuación (4.1) [*Hill*, 1946; *Chen et al.*, 2000a].

BIBLIOGRAFÍA

- Amali, S., L. W. Petersen y D. E. Rolston (1994), Modeling multicomponent volatile organic and water vapor adsorption on soils, *J. Hazardous Mater.* 36, 89-108.
- Andraski, B. J. y E. A. Jacobson (2000), Testing a full-range soil water retention function in modeling water potential and temperature, *Water Resour. Res.*, 36(10), 3081-3089.
- Baggio, P., C. Bonacina y B. A. Schrefler (1997), Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media, *Transport Porous Med.* 28, 233-251.
- Bear, J. y Y. Bachmat (1991), *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer academic publishers, Dordrecht.
- Bradley, R. S. (1936), Polymolecular adsorbed films, *J. Chem. Soc.* 139, 1467-1474.
- Brooks, R. H. y A. T. C Corey (1964), Hydraulic properties of porous media, in *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Brutsaert, W. (1982), *Evaporation into the atmosphere*, Kluwer academic publishers, Norwell.
- Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data, *Petroleum Trans.* 198, 71-77.
- Campbell, G. S. (1974), A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data, *Soil Sci.* 117, 311-314.
- Campbell, G. S. y S. Shiozawa (1992), Prediction of hydraulic properties of soils using particle size distributions and bulk density data, in *International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Univ. of Calif. Press, Berkeley.
- Campbell, G. S., J. D. Jungbauer Jr., S. Shiozawa y R. D. Hungerford (1993), A one-parameter equation for water sorption isotherms of soils, *Soil Science* 156(5), 302-305.
- Chen D., D. E. Rolston y T. Yamaguchi (2000a), Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Science* 165(3), 217-225.
- Chen D., D. E. Rolston y P. Moldrup (2000b), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Science* 165(9), 681-689.
- Chen D. y D. E. Rolston (2000), Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Science* 165(9), 690-698.
- Chiou, C. T. y T. D. Shoup (1985), Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-1200.
- de Seze, G., K. T. Valsaraj, D. D. Reible y L. J. Thibodeaux (2000), Sediment-air equilibrium partitioning of semi-volatile hydrophobic organic compounds. Part 1. Method development and water vapor sorption isotherm, *Sci. Total Environ.* 253, 15-26.

CAPÍTULO 4

- Fayer, M. J. y T. L. Jones (1990), UNSAT-H Version 2.0: Unsaturated soil water and heat flow model, *Publ. PNL-6779*, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.
- Fayer, M. J. y C. S. Simmons (1995), Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.* 31, 1233-1238.
- Fink, D. H. y R. D. Jackson (1973), An equation for describing water vapor adsorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 116, 256-261.
- Gawin D, F. Pesavento y B. A. Schrefler (2002), Modelling of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.
- Groenevelt, P. H. y C. D. Grant (2004), A new model for the soil-water retention curve that solves the problem of residual water contents, *European Journal of Soil Science* 55, 479-485.
- Hill, T. (1946), Theory of multimolecular adsorption from a mixture of gases, *J. Chem. Phys.* 14(4), 268-275.
- Ippisch, O., H. J. Vogel y B. Bastian (2006), Validity limits for the van Genuchten-Mualem model and implications for parameter estimation and numerical simulation, *Adv. Water Resour.* 29(12), 1780-1789.
- Jin, Y. y A. Jury (1996), Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 66-71.
- Kelley, C. T. (1995), *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, SIAM, Philadelphia.
- Morel-Seytoux, H. J., and J. R. Nimmo (1999), Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.
- Mualem, Y. (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.
- Nimmo, J. R. (1991), Comment on the treatment of residual water content in "A consistent set of parametric models for the two-phase flow of miscible fluid in the Subsurface" by L. Luckner et al., *Water Resour. Res.* 27, 661-662.
- Orchiston, H. D. (1952), Adsorption of water vapor: I. Soils at 25 °C, *Soil Sci.* 76, 453-465.
- Patankar, S. V. (1980), *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Pennell, K. D., R. D. Rhue, P. S. C. Rao y C. T. Johnston (1992), Vapor-phase sorption of *p*-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* 26, 756-763.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery (1986-1992), *Numerical recipes in fortran 77: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York.

- Puri, A. N., E. M. Crowther y B. A. Keen (1925), The relation between the vapour pressure and water content of soils, *J. Agric. Sci.* 15, 68-88.
- Rawls, W. J. y D. L. Brakensiek (1989), Estimation of soil water retention and hydraulic properties, in *Unsaturated flow in hydrology modeling, theory and practice*, Kluwer Academic Publishers.
- Rhue, R. D., K. D. Pennell, P. S. C. Rao y W. H. Reve (1989), Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces, *Chemosphere* 18(9-10), 1971-1986.
- Ross, P. J., J. Williams y K. L. Bristow (1991), Equation for extending water-retention curves to dryness, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.
- Rossi, C. y J. R. Nimmo (1994), Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Ruiz, J., R. Bilbao y M. B. Murillo (1998), Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of VOC, and air humidity, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1079-1084.
- Scanlon, B. R., M. Christman, R. Reedy, I. Porro, J. Simunek y G. N. Flerchinger (2002), Intercode comparisons for simulating water balance of surficial sediments in semiarid regions, *Water Resour. Res.* 38(12), 1323, doi:10.1029/2001WR001233.
- Schofield, R. K. (1935), The pF of the water in soil, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 3rd, II 38-48.
- Schrefler, B. A. (2004), Multiphase flow in deforming porous material, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.
- Silva, O. y J. Grifoll (2007), Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30, 794-807.
- Valsaraj, K. T. y L. J. Thibodeaux (1988), Equilibrium adsorption of chemical vapors on surface soils, landfills and landfarms-a review, *J. Hazardous Mater.* 19, 79-99.
- Valsaraj, K. T. (1995), Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics. Boca Raton: CRC Press Inc..
- van Genuchten, M. T. (1980), A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.
- Vogel, T., M. Th. van Genuchten y M. Cislerova (2000), Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions, *Adv. Water. Resour.* 24, 133-144.
- Webb, S. W. (2000), A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region, *Water Resour. Res.* 36(6), 1425-1430.

Tabla 4.1. Parámetros de la isoterma de adsorción BET (ecuación 4.1) extraídos de la literatura.

Fuente	Tipo de suelo	B	W_m (mg/g)
<i>Puri et al.</i> [1925]	5 suelos distintos	15-30	6-19
<i>Orchiston</i> [1952]	podzol, Otago	14.4	39.8
<i>id.</i>	franco rojo marrón, North Auckland	15.2	33.3
<i>id.</i>	suelo de pradera, Great Barrier Island	13.0	37.3
<i>id.</i>	arcilla granular marrón, North Auckland	15.2	29.8
<i>id.</i>	franco amarillo-gris, Malborough	13.7	5.9
<i>id.</i>	aluvial, Canterbury	12.5	7.6
<i>id.</i>	suelo de turba, Canterbury	12.7	60.4
<i>Chiou y Shoup</i> [1985]	suelo seco limoso (21% kaolinita), Woodburn	37.6	11.7
<i>Valsaraj and Thibodeaux</i> [1988]	montmorillonita (natural)	21	12.56
<i>id.</i>	montmorillonita (precalentado, 105 °C)	23.3	11.67
<i>id.</i>	montmorillonita (Mg-saturada)	28.4	11.67
<i>id.</i>	montmorillonita (H-saturada)	15.2	11.86
<i>id.</i>	montmorillonita (Na-saturada)	5.9	9.31
<i>id.</i>	montmorillonita (natural, a 35 °C)	19.6	12.07
<i>id.</i>	ilita (natural)	12.1	2.37
<i>id.</i>	ilita (Ca-saturada)	9.2	2.67
<i>id.</i>	ilita (Na-saturada)	8.5	2.83
<i>id.</i>	kaolinita (natural)	37.8	0.17
<i>id.</i>	arena (arena verde)	5	1.89
<i>Rhue et al.</i> [1989]	Li-kaolin	52	2.6
<i>Pennel et al.</i> [1992], <i>Rhue et al.</i> [1989]	Na-kaolin (kaolinite)	20	4.2
<i>id.</i>	silica gel	18	33.8
<i>Amali et al.</i> [1994]	arena de lecho de río	25.7	2.3
<i>id.</i>	Yolo, franco limoso	17.6	8.5
<i>Ruiz et al.</i> [1998]	arena	7.11	0.524
<i>id.</i>	piedra caliza	36.29	0.0412
<i>id.</i>	arcilla	16.13	5.28
<i>Chen et al.</i> [2000]	Yolo, franco limoso	128.07	15
<i>de Seze et al.</i> [2000]	montmorillonita natural	21	13
<i>id.</i>	sedimento de lago	53	12.4

Tabla 4.2. Parámetros de la nueva función de retención ajustados a los datos experimentales.

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

^aCampbell y Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

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

Tabla 4.3. Bondad de ajuste de la nueva función de retención.

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

^aCampbell y Shiozawa [1992]

^bSchofield [1935]

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

CAPÍTULO 4

FIGURAS

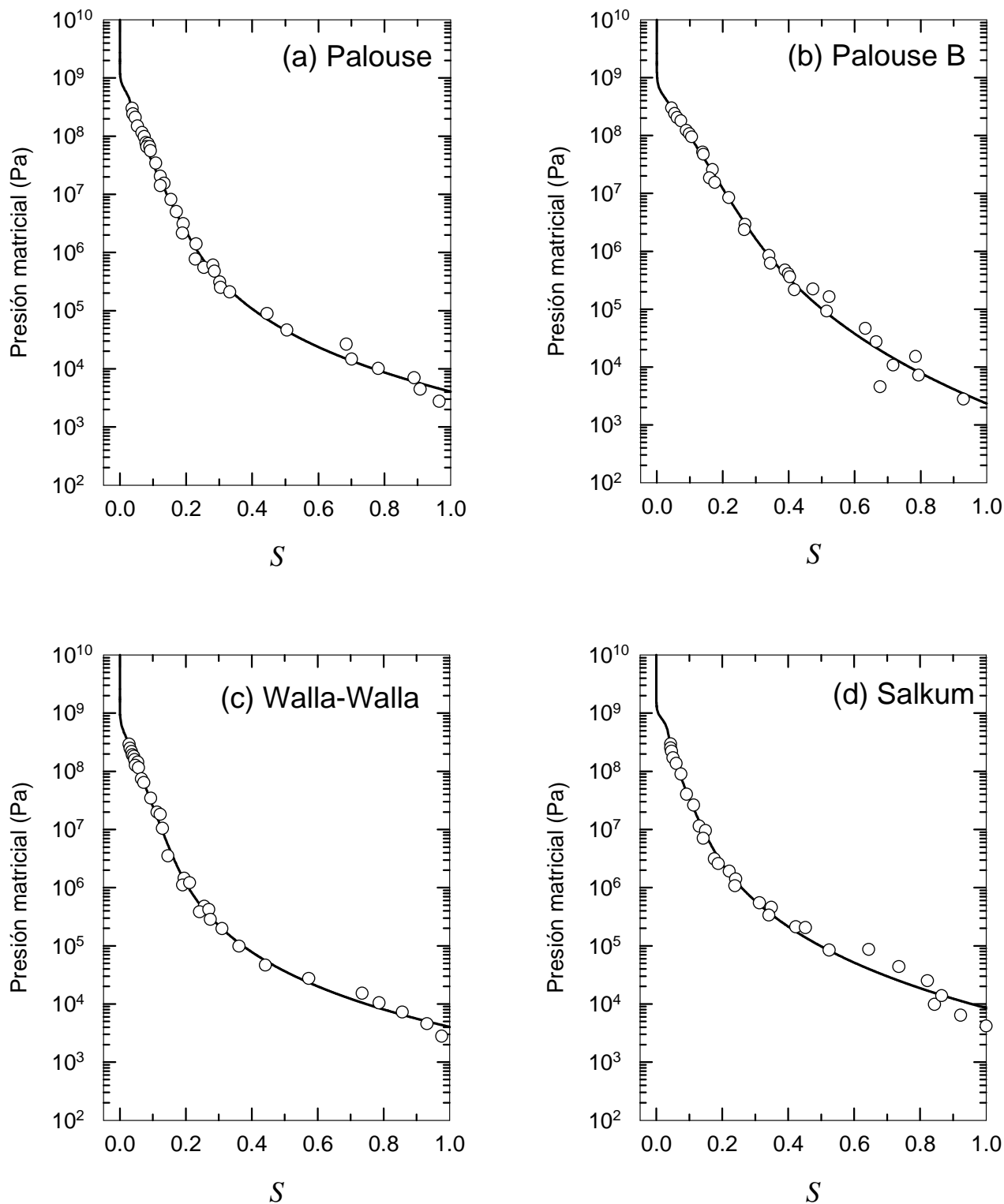


Figura 4.1. Comparación entre la nueva curva de retención y los datos experimentales: (a) Palouse, (b) Palouse B, (c) Walla Walla, (d) Salkum, (e) Royal, (f) L-Soil, (g) Rothamsted.

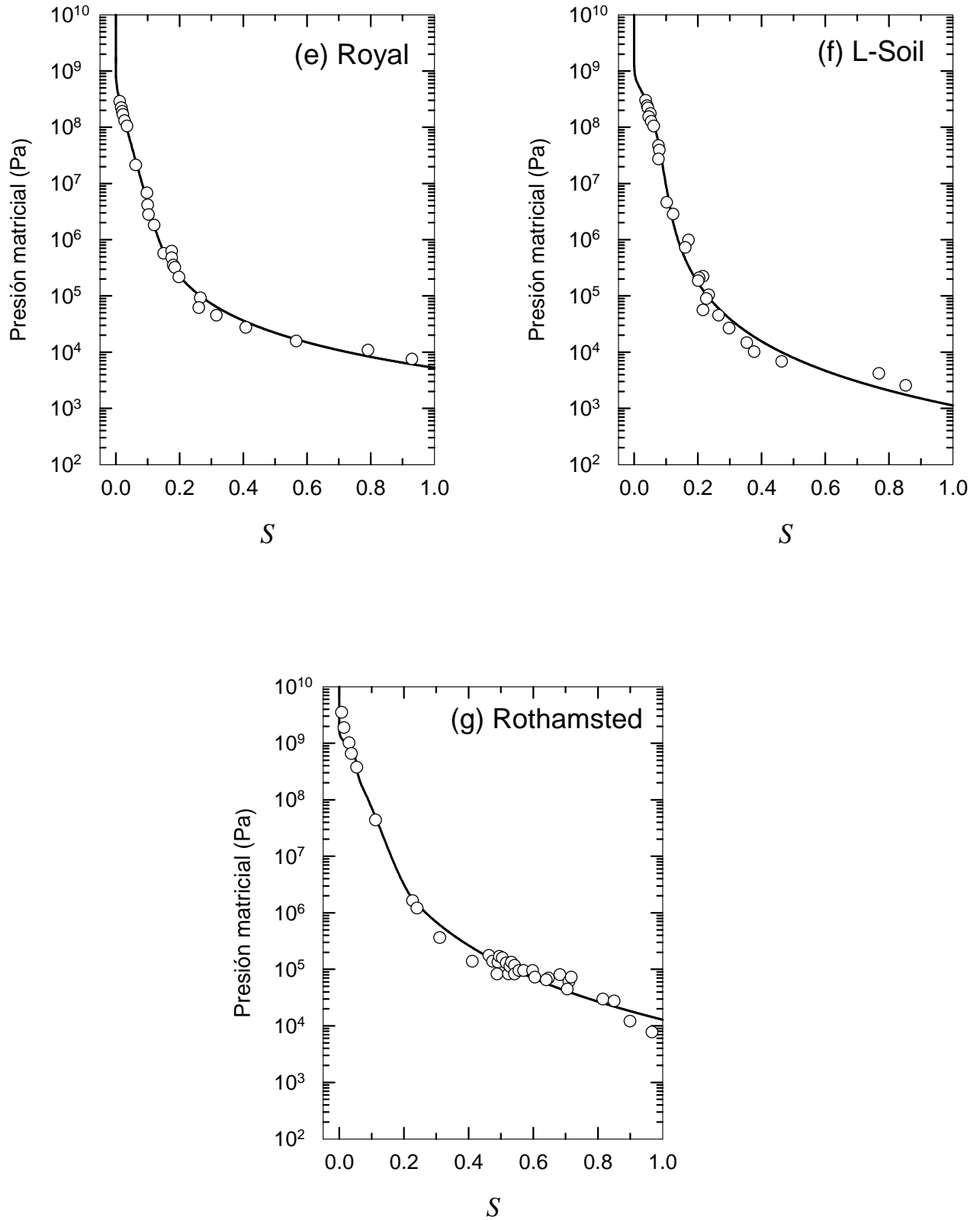


Figura 4.1. (Continuación).

CAPÍTULO 4

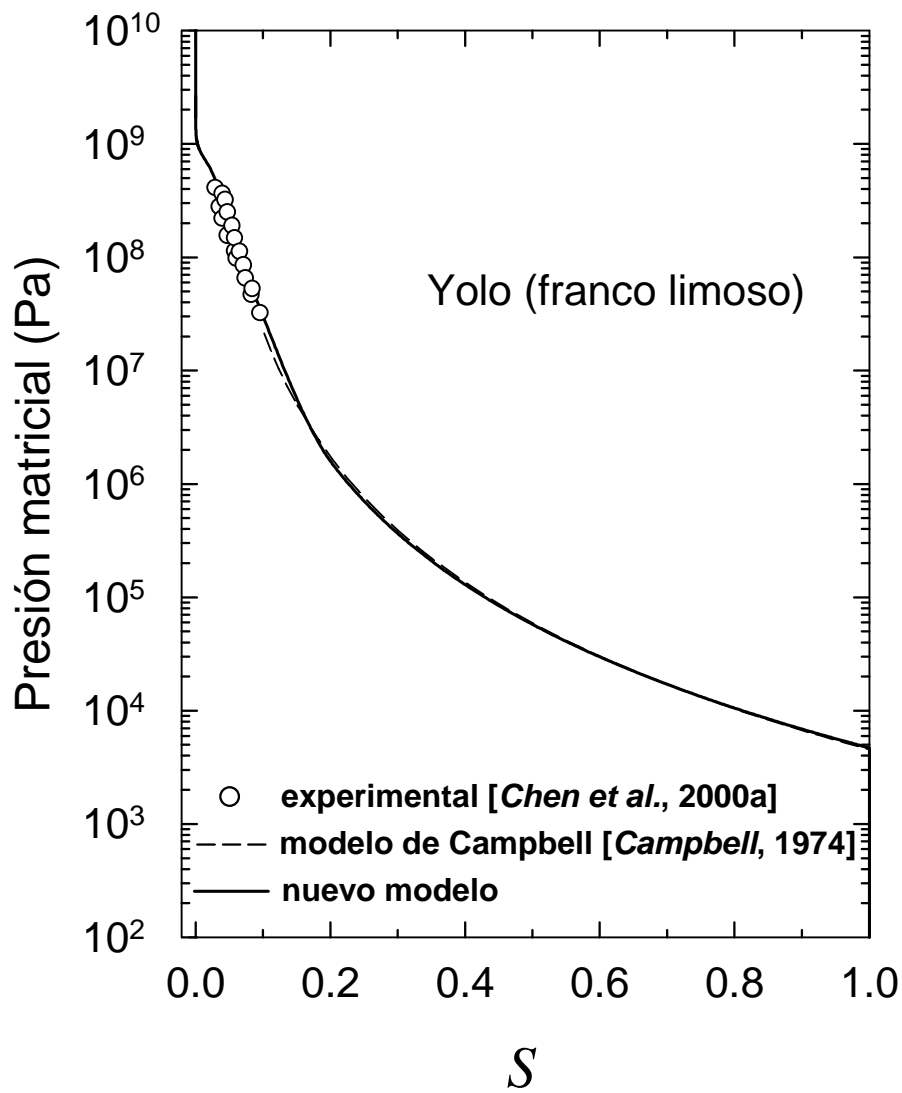


Figura 4.2. Ajuste del nuevo modelo de retención a los datos de adsorción de agua y el modelo de Campbell a partir de *Chen et al.* [2000a, 2000b] (suelo franco limoso Yolo).

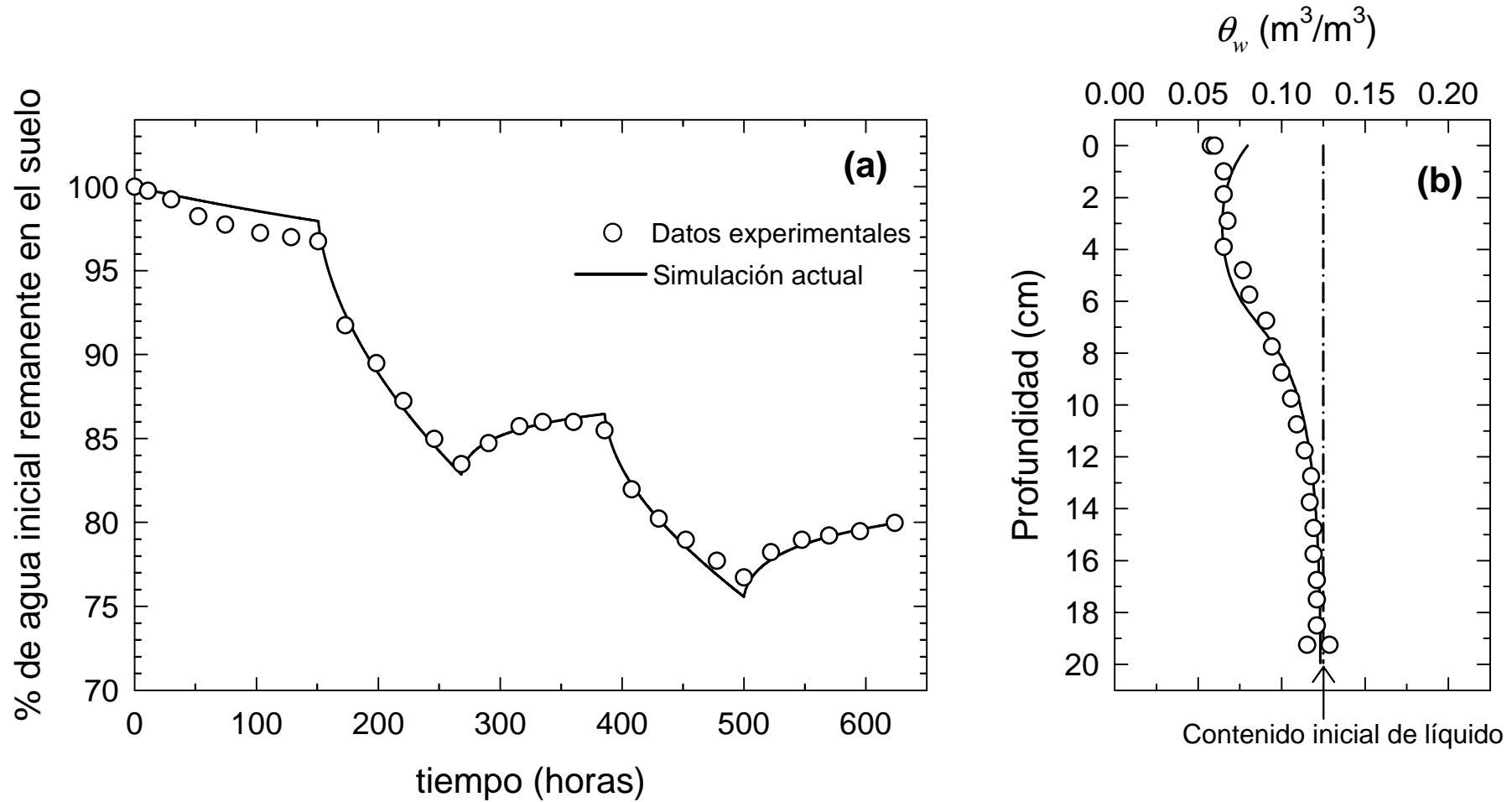


Figura 4.3. Comparación entre los datos experimentales de transporte de agua LW2 [Chen *et al.*, 2000b] y la simulación numérica con la nueva función de retención (a) porcentaje de agua inicial remanente en el suelo, (b) perfil de contenido de agua al final del experimento (la línea discontinua corresponde al contenido inicial de agua).

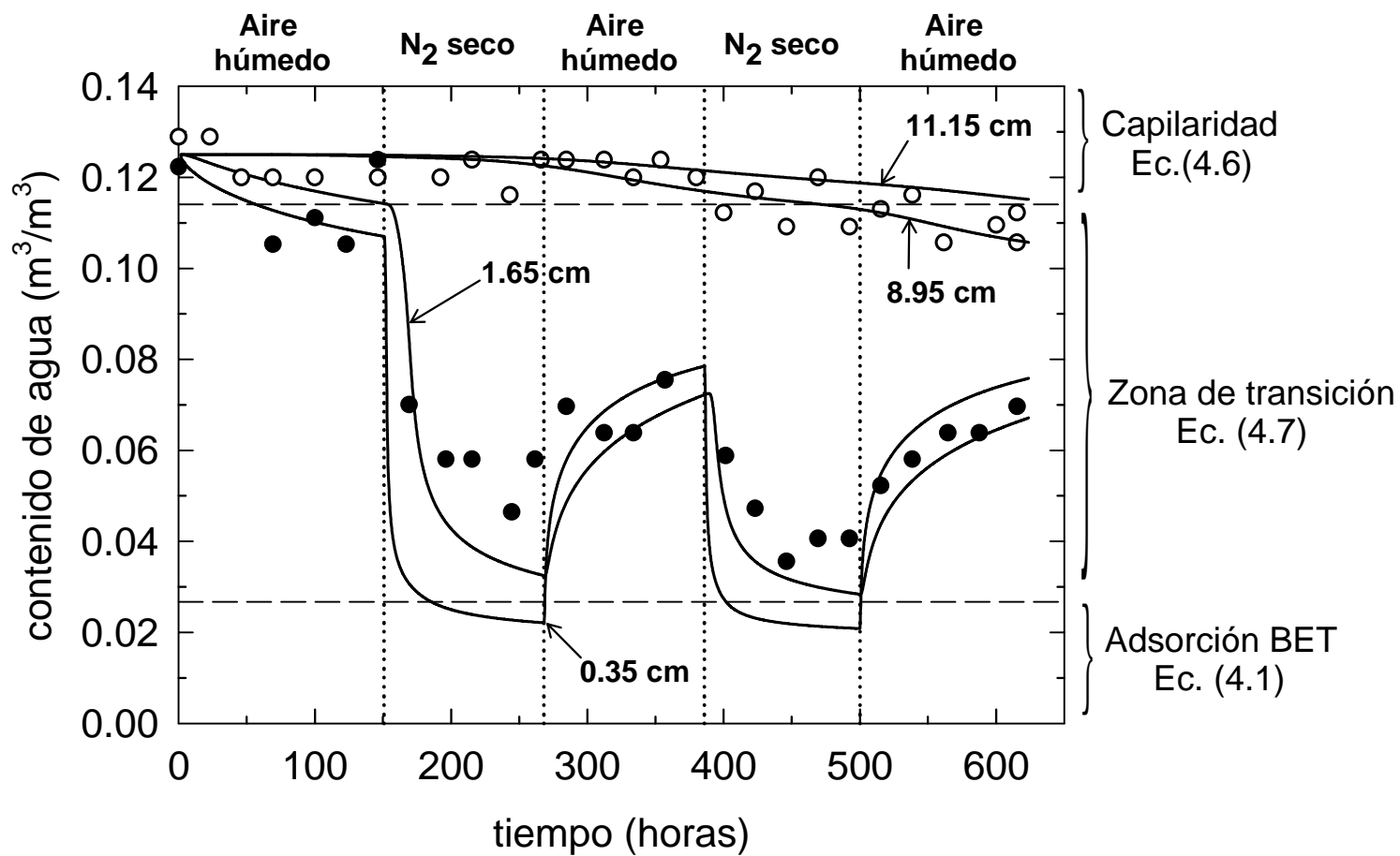


Figura 4.4. Evolución del contenido volumétrico de agua medido y calculado, a diferentes profundidades durante el experimento LW2 [Chen *et al.*, 2000b]. Profundidades nominales para los datos experimentales: ● 1 cm, ○ 10 cm. Las líneas continuas corresponden a los resultados de la simulación a la profundidad indicada.