

INTRODUCCIÓ

La capa més externa de l'escorça terrestre, generada a partir de l'alteració i l'erosió de les roques i els sediments geològics, s'anomena sòl. La matriu porosa que constitueix el sòl està composta per tres fases ben diferenciades: una de sòlida, una de líquida i una de gasosa. La fase sòlida està formada per una inextricable mescla de partícules minerals de diferent forma, grandària i naturalesa, en contacte amb matèria orgànica d'origen animal o vegetal en diferents graus de descomposició. En absència de productes químics que formin una fase líquida pròpia, la fase aquosa és l'única fase líquida present en el sòl. La fase gas inclou aire, vapor d'aigua, CO₂ i altres possibles compostos. Depenent si la fase líquida ocupa o no tot el volum corresponent a la porositat, anomenarem el sòl saturat o no saturat.

La zona no saturada contribueix de manera significativa al manteniment de la vida al planeta. En presència d'aigua i nutrients, aquesta zona no solament actua com a substrat fèrtil per al creixement de diferents organismes, sinó que també desenvolupa un important funció: emmagatzemar, filtrar i purificar l'aigua que arriba a la superfície del sòl i distribuir-la posteriorment en forma de rius, llacs i aqüífers.

Malauradament, però, en molts casos aquesta zona és converteix també en receptora de diferents compostos químics potencialment nocius per al medi ambient i la salut humana. La presència d'aquests compostos en el sòl constitueix un problema

greu per al medi ambient. Les fonts de contaminació d'un sòl poden ser moltes i variades: activitats industrials, abocaments il·legals, vessaments accidentals, fuites en tancs d'emmagatzematge subterrani, ús de fertilitzants agrícoles, fumigació de camps de cultiu amb pesticides, herbicides, etc.

La gravetat de la contaminació del subsòl es pot copsar millor si es té en compte que en molts casos la contaminació d'una zona pot afectar i contaminar aigües subterrànies i aquífers destinats a l'ús humà. Pot també inutilitzar el sòl per a l'ús agrícola i ramader. Molt sovint, la contaminació es produeix pel vessament de productes químics líquids que formen una fase no aquosa. Un cop introduïts en el terra, aquests contaminants es desplacen lentament cap al fons del subsòl. A mesura que es desplacen, els contaminants líquids deixen un contingut residual que recobreix les partícules sòlides. Aquesta retenció esdevé una font de contaminació durant períodes de temps llarg. Un cop presents en el sòl, les vies de contacte entre els compostos contaminants i l'home poden ser diverses: per ingestió d'aigua contaminada o inhalació de vapors nocius que es volatilitzen des del sòl, per adsorció dèrmica o fins i tot, en el cas de les criatures, per ingestió directa de sòl contaminat. En tots els casos el grau d'exposició de l'home als diferents productes està relacionat amb la seva concentració dins el sòl.

La creixent conscienciació social respecte a la problemàtica del medi ambient i especialment a la contaminació dels sòls, justifica i esperona l'interès científic a l'hora de promoure i desenvolupar noves eines que permetin estudiar diferents aspectes relacionats amb el transport de compostos químics presents en el sòl. Entre aquestes eines destaquen els models de simulació numèrica, que constitueixen un instrument molt útil i eficaç a l'hora de predir l'evolució d'un episodi concret de contaminació, idear estratègies per a la neteja dels sòls o analitzar possibles situacions de risc ambiental derivades de la volatilització de compostos tòxics. Cal tenir en compte que, en molts casos, la mesura directa de la concentració o dels fluxos de volatilització d'un sòl contaminat pot resultar prohibitiu des d'un punt de vista econòmic o tècnicament

inviabile. Igualment, la immensa variabilitat temporal i espacial associada als problemes de contaminació de sòls [Loague *et al.*, 1998] fa que l'ús de models de simulació esdevingui una eina valuosa per copsar de manera global tots els processos i mecanismes rellevants.

A diferència dels models analítics o semianalítics, els models de simulació numèrica no assumeixen tantes simplificacions i assumpcions; això fa que siguin, per tant, capaços de descriure i simular situacions més complexes. La capacitat que tenen els models de simulació numèrica per assignar valors a cada punt de càlcul per diferents variables d'interès, fa innecessàries les assumpcions respecte a la homogeneïtat i anisotropia del sòl. La incorporació de condicions de contorn realistes evita també haver d'utilitzar suposicions, en molts casos de caràcter poc reals, necessàries en el cas de models analítics.

Existeixen diversos tipus de models numèrics per simular el transport de l'aigua i altres substàncies químiques en la zona no saturada del sòl. En funció de la tècnica resolutiva emprada per aproximar els components espacials de les equacions que governen els fluxos en la zona no saturada del sòl, aquests models poden classificar-se en dos grans grups principals: (1) models basats en el mètode de les diferències finites i (2) models basats en el mètode dels elements finits. En la majoria dels models, el temps s'aproxima utilitzant la tècnica de les diferències finites, de manera que es generen esquemes de solució que poden ser de tipus implícit, explícit o completament implícit.

La International Ground Water Modeling Center de la Colorado Schools of Mines ha identificat i catalogat més de 90 codis de càlcul per a la simulació del transport en la zona no saturada del sòl [Van der Heijde, 1994]. Tot i l'elevat nombre de models existents, l'increment de la capacitat de càlcul dels ordinadors actuals incentiva el desenvolupament de nous models per al transport de compostos químics dins el sòl cada cop més complexos. Aquest models, de tipus determinista i basats en aproximacions mecanicistes, han resultat molt útils a l'hora d'estudiar la influència de

diferents aspectes involucrats en el transport de compostos químics dins el sòl [Cohen i Ryan, 1988, 1989; Grifoll i Cohen, 1996; Thoma et al., 1999; Shonnard i Bell, 1993]. Així, per exemple, en el cas de Grifoll i Cohen [1996], la modelització del transport d'un solut en la zona no saturada del sòl va permetre evidenciar la influència de la dinàmica del moviment de la fase líquida en la migració d'un contaminant present, prop de la superfície del sòl.

Tot i l'elevat grau de sofisticació que presenten alguns d'aquests models, en la majoria dels casos, la descripció dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas en condicions no isotèrmiques continua basant-se en la teoria proposada per Philip i de Vries [1957]. Encara que en alguns casos aquesta teoria s'ha mostrat efectiva a l'hora de reproduir numèricament mesures experimentals per a períodes de temps llargs, en altres casos, i tal i com estudis recents apunten [Cahill i Parlange, 1998; Parlange et al., 1998], l'aplicació d'aquesta teoria pot generar resultats contradictoris. Cal recordar que la teoria de Philip i de Vries implica l'ús de diferents paràmetres incrementadors del flux de vapor d'aigua. Aquests paràmetres foren proposats per Philip i de Vries per explicar, d'acord amb diferents hipòtesis mecanicistes, les discrepàncies observades entre mesures reals de fluxos de vapor d'aigua i prediccions basades en l'aplicació directa de la teoria difusiva en medi porós. La incertesa associada a l'estimació d'aquests paràmetres dificulta, tal i com diversos autors han apuntat [Jackson, 1973], la simulació del transport de l'aigua en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. La correcta comprensió i descripció dels processos que intervenen en el transport global de l'aigua continua mantenint-se, per tant, encara avui, com un important repte en el camp de la hidrologia [Saravanapavan i Salvucci, 2000].

L'objectiu principal d'aquesta tesi ha estat desenvolupar i implementar un codi numèric de simulació per al transport de l'aigua i de compostos orgànics volàtils en la zona no saturada del sòl en condicions no isotèrmiques. La part del model de simulació corresponent al transport de l'aigua s'ha basat només en mecanismes ben establerts i amb base fenomenològica. El model per al transport del compost orgànic inclou, a part

dels mecanismes clàssics que governen el transport químic (convecció, difusió, dispersió i sorció en la matèria orgànica i partició entre la fase líquida i gas), el procés d'adsorció entre la superfície mineral i el vapor, procés que depèn de la pressió de vapor de l'aigua i la temperatura.

El model desenvolupat ens ha permès analitzar amb detall l'efecte d'unes condicions ambientals naturals en el transport de l'aigua i d'un compost orgànic en la zona no saturada del sòl propera a l'atmosfera. Cal recordar que, en condicions ambientals naturals, la temperatura d'un sòl ras pot descriure fortes oscil·lacions tèrmiques amb diferències diàries de més de 40°C entre el dia i la nit i amb gradients de temperatura en profunditat de més de 100°C/m, especialment en zones àrides o semiàrides. La presència d'aquests gradients, de valor i sentit canviant al llarg del dia, modificarà sensiblement el perfil de concentració del compost químic present en les diferents fases del sòl, així com el perfil de pressió de vapor de l'aigua i de pressió capil·lar de l'aigua en fase líquida. Aquestes modificacions poden generar importants oscil·lacions diàries del flux de volatilització, tal i com diferents treballs experimentals han fet evident [*Parmele et al.*, 1972]. El model ens ha de permetre també estudiar l'acoblament dinàmic entre el moviment de l'aigua i el transport del compost orgànic dins el sòl, així com determinar la importància i l'evolució dels diferents mecanismes de transport en sòls que es trobin en diferents fases del procés natural d'assecamment.

Un segon objectiu de la tesi ha estat desenvolupar un esquema de càlcul per a la permeabilitat vertical internodal, terme necessari per avaluar el cabal d'aigua en fase líquida que circula entre dos punts de diferent pressió capil·lar situats en la zona no saturada del sòl. Cal tenir en compte que, tot i la rapidesa i la fiabilitat de les màquines de càlcul actuals, la simulació d'episodis de contaminació per a espais i períodes de temps cada cop més grans fa necessari disposar d'estratègies que permetin treballar amb malles de càlcul no excessivament grans sense que això impliqui renunciar a un elevat grau de precisió en els resultats obtinguts. L'esquema de càlcul que es proposa permet avaluar valors de permeabilitat internodal propers als valors exactes, calculats

numèricament, fins i tot per a distàncies entre punts de la malla de càlcul relativament elevades. L'esquema és de fàcil implementació numèrica i permet obtenir millors resultats si es compara amb els esquemes clàssics basats en la mitjana aritmètica o geomètrica.

D'acord amb els objectius proposats, la tesi s'ha estructurat en dos grans blocs. El primer bloc, compost pel capítol 2, està íntegrament dedicat al desenvolupament de l'esquema de càlcul per a la permeabilitat internodal vertical, mentre que el segon bloc, compost pels capítols 3 i 4, està dedicat al transport no isotèrmic de l'aigua (capítol 3) i al transport de compostos orgànics volàtils (capítol 4) en la zona no saturada del sòl. Finalment, el capítol 5 presenta, a tall d'epíleg, les conclusions globals del treball.

BIBLIOGRAFIA

Cahill A. T. i M. B. Parlange, On water vapor transport in field soils, *Water Resour. Res.*, 34, 731-739, 1998.

Cohen, Y i P. A. Ryan, Chemical transport in the top soil zone-The role of moisture and temperature gradients, *J. Hazard. Mater.*, 22, 283-304, 1989.

Cohen, Y. i P. A. Ryan, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soils, *Soil Science society of America journal*, 54, 341-346, 1988.

Grifoll, J. i Y. Cohen, Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration, *Journal of contaminat hydrology*, 23, 185-211, 1996.

Jackson R. D., Diurnal changes in soil-water content during drying, A: R.R. Bruce et al (Editors), Field soil water regime. Special. Pub. 5, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37-55, 1973.

Loague, K. et al., A case study simulation of DBCP groundwater contamination in Fresno County, California, *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 109-136, 1998.

Parlange M. B., A.T. Cahill, D.R. Nielsen, J.W. Hopmans i O.Wendroth, *Soil&Tillage Research*, 47, 5-10, 1998.

Parmele, L. H., E. R. Lemon i A.W. Taylor, Micrometeorological measurement of pesticide vapor flux from bare soil and corn under field conditions, *Water Air and Soil Pollution*, 433-451, 1972.

Philip, J. R. i D. A. de Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 222-232, 1957.

Saravanapavan, T. i G. D. Salvucci, Analysis of rate-limiting processes in soil evaporation with implications for soil resistance models, *Advances in Water Resources*, 23, 493-502, 2000.

Shonnard, D. R. i R. L. Bell, Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2909-2913, 1993.

Thoma, G., J. Swofford, V. Popov i T. Soerens, Effect of dynamic competitive sorption on the transport of volatile organic chemicals through dry porous media, *Water Resour. Res.*, 35, 1347-1359, 1999.

Van der Heijde, P. K. M., Identification and compilation of unsaturated/vadose zone models, EPA/600/R-94/028, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development. U. S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma. 1994.