

**SIMULACIÓ I ANÀLISI DEL TRANSPORT NO
ISOTÈRMIC DE SOLUTS ORGÀNICS PROP DE LA
SUPERFÍCIE D'UN SÒL RAS**

4.1 INTRODUCCIÓ

La complexitat i la sofisticació dels models de simulació per al transport de contaminants s'ha incrementat a mesura que l'aparició de noves màquines de càlcul, més ràpides i potents, ha permès reduir la despesa computacional. Els primers models, més senzills, consideraven condicions isotèrmiques i un valor de contingut volumètric en aigua constant i uniforme; el transport del compost es produïa en una única fase, gas o líquida, i únicament per mecanismes difusius. Tot i que aquests models resultaven útils a l'hora de simular episodis de contaminació per sòls secs i períodes de temps llargs, en cap cas podien preveure el transport en condicions ambientals naturals caracteritzades per variacions simultànies de la temperatura, radiació solar, humitat relativa, propietats del sòl, velocitat del vent, etc. Models posteriors més complexos tendiren a considerar el sòl com una matriu porosa composta per diferents fases, sòlida, líquida i gasosa, amb diferents processos i mecanismes per a cada fase [Jury *et al.*,

1984a, b, c; *Baehr i Corapcioglu*, 1987; *Cohen i Ryan*, 1989; *Grifoll i Cohen*, 1994, 1996].

Aquests models han permès estudiar la influència de diferents aspectes involucrats en el transport del compost dins el sòl: tipus de sòl [*Mayer et al.*, 1974], contingut volumètric en aigua [*Karimi et al.*, 1987; *Voudrias i Li*, 1993], dinàmica associada al transport de l'aigua [*Jury et al.*, 1983, 1984a, b, c; *Rosenbloom et al.*, 1993; *Cohen i Ryan*, 1989], paper de les diferents fases en la volatilització [*Grifoll i Cohen*, 1994], així com variacions climàtiques consistents en episodis de pluja i evapotranspiració [*Grifoll i Cohen*, 1996], juntament amb marcades oscil·lacions de la temperatura del sòl [*Ryan i Cohen*, 1988, 1989].

L'estudi bibliogràfic realitzat assenyala el treball de *Lindstrom i Piver* [1985] com el primer a presentar un model complet per al transport de compostos químics poc solubles en aigua en condicions no isotèrmiques. Els mateixos autors discutiren en un article posterior [*Piver i Lindstrom*, 1991a, b] l'ús de diferents tècniques per modelar el transport de contaminants en el sòl en condicions ambientals naturals caracteritzades per episodis de pluja, evaporació i variacions de temperatura. Tot i aquests precedents bibliogràfics, el primer estudi sobre els efectes de la variació de la temperatura del sòl en condicions naturals en el transport de contaminants sembla ser el de *Cohen i Ryan* [1989]. En aquest treball els autors van estudiar el paper dels gradients de temperatura i contingut volumètric en aigua en el procés de volatilització de diferents contaminants orgànics prop de la superfície del sòl. En absència d'un model fiable per al transport de l'aigua i l'energia, un model que permetés simular les variacions de la temperatura i del contingut volumètric en aigua que s'observen diàriament en condicions naturals, els autors decidiren utilitzar dades de camp procedents d'un treball experimental previ [*Jackson*, 1973]. El model per al transport del contaminant incorporava la dependència amb la temperatura del diferents paràmetres de transport i partició dels contaminants presents en el sòl. Els seus resultats mostren, d'una banda, la influència del flux

convectiu d'aigua en fase líquida en el transport del contaminant i, de l'altra, l'efecte de les variacions diàries de la temperatura en els fluxos de volatilització, amb variacions de fins a un factor de 25 entre el dia i la nit.

Altres treballs apareguts més recentment han evidenciat, de la mateixa manera que en el treball de Cohen i Ryan, el paper i la importància que la presència de gradients de temperatura exerceix en el transport de contaminants orgànics volàtils presents dins el sòl [Thomas i Ferguson, 1999; Nassar *et al.*, 1999a, b]. El treball de Thomas i Ferguson estudia el transport de diferents contaminants en fase gas generats per la biodegradació de residus orgànics dipositats en un abocador subterrani. Els resultats de la simulació mostren com la presència de gradients de temperatura en el sòl, gradients generats per la exotermicitat de la reacció de biodegradació, afecta notablement el transport dels contaminants en fase gas dins la matriu porosa que forma el sòl. En un treball de característiques similars Nassar i Horton [1999] desenvolupen un model per al transport de compostos orgànics volàtils en condicions no isotèrmiques dins la zona no saturada del sòl en presència de sals inorgàniques. El model basat en la resolució simultània de les diferents equacions de conservació pel que fa a l'aigua, la calor, les sals inorgàniques i el compost orgànic volàtil en les diferents fases, fou utilitzat per simular i comparar diferents experiments en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques realitzats en columnes de laboratori [Nassar *et al.*, 1999]. Tal i com els autors apunten els resultats del seu treball evidencien la necessitat d'incloure els efectes de la temperatura i dels gradients de temperatura a l'hora de descriure el moviment de compostos químics volàtils presents en el sòl.

L'efecte de la temperatura en el transport del contaminant present en la matriu porosa ha estat també evidenciat en nombrosos treballs experimentals realitzats tant en treballs de camp [Parmele *et al.*, 1972; Harper *et al.*, 1983; Lindberg *et al.*, 1995; Haenel i Siebers, 1995] com en condicions de laboratori [Hussain *et al.*, 1994]. Destaquen la sèrie d'articles que fan referència a la volatilització del bromur de metil

(CH₃Br), un conegut i popular pesticida que participa en la destrucció de la capa d'ozó [Yates *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997, 1999]. En aquests estudis s'evidencia la relació entre la variació de la temperatura del sòl i la marcada oscil·lació diària del flux de volatilització. Un comportament similar ha estat observat també en el cas de l'amoníac [Rana i Mastrorilli, 1998]. Tal i com s'argumenta en aquests treballs, aquestes variacions diàries del flux de volatilització proven la dependència amb la temperatura dels coeficients de partició del compost en les diferents fases, líquid/gas, sòlid/líquid i gas/sòlid.

Les variacions del contingut volumètric en aigua prop de la superfície del sòl influeixen també en els mecanismes que regulen l'equilibri entre la concentració del compost en fase gas i en fase sòlida. En condicions ambientals naturals la disminució del contingut en aigua prop de la superfície durant les hores de màxima temperatura pot fer incrementar la capacitat adsorbent del compost en fase sòlida i disminuir el flux de volatilització del compost [Petersen *et al.*, 1996]. Diversos estudis experimentals mostren com la capacitat adsorptiva del compost augmenta a mesura que el sòl s'asseca [Gray i Weierich, 1965; Ong i Lion, 1991]. En una sèrie d'articles Goss [1992, 1993] proposa una funcionalitat pel coeficient d'adsorció, k_p , en funció de la temperatura i la humitat relativa (RH). Segons Goss, quan el contingut volumètric en aigua és inferior al valor que correspon a una monocapa d'aigua, la capacitat adsorptiva del compost s'incrementa fortament a causa de l'augment dels llocs adsorptius deslliurats per l'aigua en la superfície mineral del sòl on es produeix l'adsorpció. Per sobre el valor que correspon a la monocapa, el procés adsorptiu es produeix majoritàriament a la interfície entre l'aigua en fase líquida i el gas i el coeficient d'adsorció decreix exponencialment amb la humitat relativa. La inclusió d'aquests efectes en el transport de compostos orgànics volàtils en condicions isotèrmiques ha estat estudiada en el cas de sòls secs per Ryan i Cohen [1990]. En aquell treball els autors modifiquen el coeficient de difusió del solut per tal d'incloure

un model semiempíric per a l'adsorció del solut en la fase sòlida. Aquesta modificació permet comparar favorablement valors mesurats de coeficients de difusió amb les prediccions del seu model. En un treball posterior, *Shonnard i Bell* [1993] estudien els efectes de les oscil·lacions de temperatura i humitat relativa en la volatilització del benzè present en el sòl. Els seus resultats experimentals mostraren com el flux de volatilització pel benzè disminueix apreciablement a mesura que disminueix la humitat relativa. Recentment, s'ha presentat un model de simulació pel transport de compostos orgànics volàtils dins el sòl que té en compte la dependència amb la temperatura i la humitat relativa del procés d'adsorció gas-sòlid [*Thoma et al.*, 1999]. Els resultats d'aquest estudi mostren com les variacions de la humitat relativa afecten significativament el flux difusiu d'un compost orgànic volàtil, el 1,2,4-triclorbenzè, dins una columna. Segons aquests resultats el flux varia al llarg del dia en un factor de més de dos quan el sistema es veu subjecte a fluctuacions de la humitat de $\pm 40\%$.

L'oscil·lació diària del contingut en aigua en condicions ambientals naturals no tan sols implica canvis en el coeficient d'adsorció sinó que també afecta el transport de l'aigua prop de la superfície del sòl. Les variacions dels fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas poden afectar a la vegada el transport del compost dins el sòl, el flux d'aigua en fase líquida pot generar fluxos convectius i dispersius del compost en fase líquida. Precisament *Grifoll i Cohen* [1996] aprofundiren en l'estudi dels efectes i les conseqüències que la dinàmica aquosa associada als episodis de pluja i evaporació tenien en el transport de contaminants en condicions isotèrmiques. L'objectiu del seu estudi era mostrar de manera detallada l'acoblament dinàmic entre els episodis de pluja i evaporació i el transport del contaminant. Els resultats del treball mostraven com, depenent de l'època de l'any, els distints mecanismes de transport, convectiu, difusiu i dispersiu, contribuïen de manera diferent al flux de contaminant dins el sòl.

La bibliografia consultada evidencia la importància de la temperatura i el grau de saturació d'aigua en el transport i en la volatilització d'un compost present en el sòl.

En condicions ambientals naturals ambdues propietats descriuen oscil·lacions cícliques diàries que poden afectar en major o menor grau el transport d'un compost orgànic present en el sòl. Tot i això, no s'ha trobat a la bibliografia consultada un treball que estudiï amb detall l'acoblament dinàmic de les oscil·lacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua amb el transport d'un compost orgànic present en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals naturals. Un treball que identifiqui la importància de cadascun dels mecanismes de transport responsables del moviment del compost orgànic dins el sòl i que avaluï l'efecte de les variacions de temperatura i humitat en els diferents paràmetres que determinen la partició del compost dins el sòl. Per tal de poder realitzar aquest treball serà necessari disposar d'un model contrastat per al moviment no isotèrmic de l'aigua. Un model com el presentat en el capítol anterior que permeti obtenir de manera fiable les característiques dinàmiques del moviment de les fases fluides per a ésser incorporades a simulacions del transport d'un solut.

4.1.1 OBJECTIUS

(1) Desenvolupar un model adequat per a la simulació del transport d'un compost orgànic en la zona no saturada del sòl en condicions ambientals realistes, caracteritzades per variacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua prop de la superfície. El model inclourà fluxos difusius, convectius i dispersius en fase líquida i en fase gas alhora que incorporarà la dependència amb la temperatura dels diferents coeficients de transport i de partició entre les diferents fases, líquid/sòlid, gas/líquid i gas/sòlid.

(2) Validar el codi mitjançant la comparació amb resultats experimentals. Aquest objectiu s'assolirà mitjançant la simulació i la comparació de resultats procedents de diferents estudis experimentals trobats a la bibliografia.

(3) Determinar l'impacte que les condicions ambientals i les propietats físiques

dels compostos orgànics tenen en l'evolució dels seus perfils de concentració i els seus fluxos de volatilització.

(4) Evidenciar la influència de la dinàmica de l'aigua associada a un procés d'assecamment progressiu del sòl en el transport de compostos orgànics presents en el sòl tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques.

(5) Determinar la contribució dels diferents mecanismes de transport (difusiu, dispersiu i convectiu) en fase líquida i en fase gas en el transport i en la volatilització de compostos orgànics en condicions ambientals realistes.

(6) Quantificar l'efecte que les variacions del coeficient d'adsorció, generades per l'oscil·lació diària de la temperatura i la humitat relativa tenen en el transport i la volatilització de compostos orgànics presents en el sòl.

4.2 MODELITZACIÓ

4.2.1 EQUACIONS FONAMENTALS

El transport d'un compost orgànic en una matriu porosa en una dimensió (vertical) pot ser descrit mitjançant la següent equació per a cadascuna de les fases [Grifoll i Cohen, 1996]:

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad 4.1$$

$$i = 1, \dots, M$$

on C_i (kg/m^3) és la concentració del compost orgànic a la fase i i q_i (m/s) és el flux volumètric per a aquesta fase. El coeficient de difusió molecular pel compost orgànic en la fase i , D_i (m^2/s), varia amb la temperatura d'acord amb l'equació 3.27. El coeficient de dispersió es denota per D_{vi} i τ_i és la tortuositat específica per a cada fase i , la qual s'avalua d'acord amb les expressions 3.24 i 3.26.

A l'equació 4.1 el flux de solut des de la fase j a la fase i és denota per N_{ij} i l'àrea interfacial per unitat de volum de la matriu porosa entre les fases i i j és igual a a_{ij} . En aquells casos en què la resistència a la transferència de massa entre les fases és significativa és necessari solucionar de manera independent l'equació per al transport de massa per a cada fase. En el nostre cas, però, assumirem la condició d'equilibri local entre les fases [Cohen i Ryan, 1989; Gierke et al., 1990; Grifoll i Cohen, 1996]. Si sumem l'equació 4.1 per a totes les fases que componen el sòl obtenim:

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ap} \frac{\partial \left(\frac{C_{mp}}{\zeta} \right)}{\partial z} - V_{eff} C_{mp} \right) \quad 4.2$$

on C_{mp} (kg/m^3) és la concentració del compost dins la matriu porosa i pot expressar-se com:

$$C_{mp} = \frac{(\text{massa del compost})}{(\text{volum de matriu porosa})} = (\theta_l + \theta_g H_{GL} + (1 - \phi) H_{SL}) \cdot C_l \quad 4.3$$

on el paràmetre ζ està definit com

$$\zeta = \theta_l + \theta_g H_{GL} + (1 - \phi) H_{SL} \quad 4.4$$

Per arribar a l'equació 4.2 s'ha considerat que l'equilibri químic local està quantificat pel coeficient de distribució

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad 4.5$$

on $i, j = G, L$ o S fa referència a les fases gas, líquida o sòlida, respectivament. Cal recordar que l'equació 4.5 no pressuposa que H_{ij} sigui constant.

El terme corresponent a la velocitat efectiva, V_{eff} , s'expressa com

$$V_{eff} = \frac{1}{\zeta} \left(q_l + q_g H_{GL} + \theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \frac{\partial H_{GL}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad 4.6$$

i inclou part dels efectes del gradient de temperatura en el flux dispersiu. El coeficient de difusió aparent D_{ap} és

$$D_{ap} = \left[\theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) H_{GL} + \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \right] \quad 4.7$$

4.2.2 RELACIONS ADDICIONALS

La dependència amb la temperatura del coeficient de partició entre la fase gas i la fase líquida pot expressar-se com [Sander, 1999]:

$$H_{GL} = H_{GL_ref} \left[\exp \left(\frac{\Delta_{sol}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right]^{-1} \quad 4.8$$

on H_{GL_ref} és el valor del coeficient de partició a la temperatura de referència T_{ref} i $\Delta_{sol}H$ és l'entalpia de dissolució específica per a cada compost.

Si només es considera absorció del compost orgànic en fase líquida amb la part orgànica de la fase sòlida, el coeficient de partició entre ambdues fases s'expressa com:

$$H_{SL} = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \rho_S \quad 4.9$$

on K_{OC} és el coeficient de partició entre la matèria orgànica (expressada en massa de carboni orgànic) i l'aigua (cm^3/g), f_{OC} és la fracció de carboni orgànic present en la fase sòlida del sòl i ρ_S és la densitat de la fase sòlida del sòl (g/cm^3).

La dependència amb la temperatura de K_{OC} pot expressar-se com [Schwarzenbach et al., 1993]:

$$K_{oc} = K_{oc_ref} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_s^e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad 4.10$$

on K_{oc_ref} és el coeficient de partició a la temperatura de referència T_{ref} i ΔH_s^e és l'entalpia de dissolució en excés, funció a la vegada de la temperatura:

$$\Delta H_s^e \cong -RT \ln x_w + T \cdot \Delta S_s^e \quad 4.11$$

on ΔS_s^e és l'entropia de dissolució pel líquid de valor aproximat igual a -57 J/mol K per una temperatura de 298K [*Schwarzenbach et al.*, 1993].

Si considerem que el compost en fase gas s'adsorbeix a la superfície inorgànica de la fase sòlida, la concentració del compost en fase sòlida pot expressar-se com la suma de les concentracions en la part orgànica i la inorgànica:

$$C_s = C_s^I + C_s^O \quad 4.12$$

on C_s^I és la concentració del contaminant adsorbit sobre la superfície per unitat de volum de sòlid (mg/m^3) i C_s^O és la concentració del contaminant absorbit sobre la part orgànica (mg/m^3) present en la fase sòlida. La concentració C_s^I pot relacionar-se amb la concentració del compost per unitat de superfície, C_{sup} , a través de l'expressió:

$$C_s^I = C_{sup} \cdot \rho_s \cdot a_{sòl} \quad 4.13$$

on $a_{sòl}$ és la superfície específica (m^2/g), paràmetre característic per a cada sòl. La relació entre C_s^I i la concentració del compost en fase gas, C_G , s'expressa a través del coeficient d'adsorció K [*Goss*, 1992]:

$$K = \frac{C_{sup}}{C_G} = \frac{C_s^I}{C_G \cdot \rho_s \cdot a} \quad 4.14$$

La dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient

d'adsorció, K , pot expressar-se com [Goss, 1992]:

$$K = A \exp\left(\frac{B}{T} - C \cdot RH\right) \quad 4.15$$

on A , B i C són paràmetres específics per a cada compost i RH és la humitat relativa.

4.2.3 CONDICIONS DE CONTORN

La condició de contorn per al transport del compost orgànic a la superfície s'expressa com

$$J_0 = -k_{atm}(C_{atm} - C_g) \quad @ \quad z = 0 \quad 4.16$$

on k_{atm} és el mateix coeficient individual de transferència màssica entre la superfície del sòl i l'atmosfera, anàleg al definit en l'equació 3.36 i C_{atm} és la concentració del compost orgànic en el si de l'atmosfera. Com a condició de contorn inferior s'ha considerat negligible el flux degut a gradients de concentració.

$$\frac{\partial C_{mp}}{\partial z} = 0 \quad @ \quad z = z_{max} \quad 4.17$$

4.2.4 EQUACIÓ DE TRANSPORT DISCRETITZADA

L'equació unidimensional per al transport del compost orgànic s'ha discretitzat utilitzant el mètode dels volums de control [Patankar, 1980]. La malla utilitzada és la mateixa que l'emprada prèviament en el transport de l'aigua i l'energia, descrita en el capítol 3.

La discretització de l'equació 4.2 té la forma:

$$\frac{C_{mp_i} - C_{mp_i}^j}{\Delta t} = \frac{1}{\frac{1}{2}(z_{i+1} - z_{i-1})} \left[\begin{array}{l} \left[D_{ap_{i+1/2}} \left(\frac{\frac{C_{mp_{i+1}} - C_{mp_i}}{\zeta_{i+1} - \zeta_i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - V_{eff_{i+1/2}} \frac{1}{2} (C_{mp_{i+1}} - C_{mp_i}) \right] \\ \left[D_{ap_{i-1/2}} \left(\frac{\frac{C_{mp_i} - C_{mp_{i-1}}}{\zeta_i - \zeta_{i-1}}}{z_{i1} - z_{i-1}} \right) - V_{eff_{i-1/2}} \frac{1}{2} (C_{mp_i} - C_{mp_{i-1}}) \right] \end{array} \right] \quad 4.18$$

on els diferents coeficients presents en l'equació 4.18 s'expressen en forma discretitzada com:

$$D_{ap_m} = \left(\theta_{g_m} \left(\frac{D_{g_m}}{\tau_{g_m}} + D_{vg_m} \right) H_{GL_m} + \theta_{l_m} \left(\frac{D_{l_m}}{\tau_{l_m}} + D_{vl_m} \right) \right) \quad 4.19$$

$$V_{eff_m} = \left(q_{g_m} H_{GL_m} + q_{l_m} + \theta_{g_m} \left(\frac{D_{g_m}}{\tau_{g_m}} + D_{vg_m} \right) \frac{\partial H_{GL}}{\partial T} \Big|_m \frac{T_n - T_{n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) / \xi_m \quad 4.20$$

$$\xi_m = \theta_{l_m} + \theta_{g_m} H_{GL_m} + (1 - \varepsilon) H_{SL_m} \quad 4.21$$

on m pot ser igual a $i-1/2$ o $i+1/2$. Quan $m = i+1/2$ n val $i+1$ i quan $m = i-1/2$ n val i .

4.2.5 ESQUEMA DE LA SOLUCIÓ NUMÈRICA

La solució de l'equació del transport per al compost orgànic depèn de la solució prèvia de l'equació per al transport de l'aigua i l'energia. Els detalls referents a l'estratègia de resolució per al transport de l'aigua i l'energia han estat anteriorment descrits en el capítol 3. La solució de l'equació pel transport de l'aigua i l'energia proporciona els valors de la temperatura i del contingut volumètric en aigua per a cada punt de la malla, així com els diferents fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas d'entrada i sortida de cada volum de control. Aquestes variables s'utilitzen en el càlcul

dels diferents coeficients presents en l'equació per al transport del compost orgànic.

El sistema d'equacions derivat de l'aplicació de l'equació discretitzada per al transport del compost orgànic és de tipus tridiagonal i s'ha resolt emprant la subrutina *tridag* [Press et al., 1992]. Per a cada interval de temps els diferents coeficients presents en el sistema d'equacions discretitzades han estat avaluats a partir dels perfils de la temperatura i dels perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas. L'increment de temps usat en cada instant és el mateix que s'ha usat en la solució del transport de l'aigua. Les restriccions i l'estratègia emprades a l'hora d'escollir l'increment de temps adequat per a cada instant s'expliquen amb detall en el capítol 3. Per tal de comprovar la independència de la solució obtinguda respecte de la malla i del pas de temps s'ha creat una nova xarxa, més densa i amb el doble de punts. La nova xarxa s'ha generat a partir de la disminució a la meitat dels diferents increments, $\Delta z^{\text{nou}} = \Delta z^{\text{vell}}/2$. De manera similar s'ha reduït a la meitat l'increment de temps, $\Delta t^{\text{nou}} = \Delta t^{\text{vell}}/2$. Amb aquesta nova malla més fina i densa s'ha simulat un episodi de contaminació de sòls, episodi de característiques semblants als presentats en aquest capítol. Els resultats obtinguts utilitzant la malla més fina i amb l'increment de temps més petit s'han comparat amb els resultats obtinguts amb la malla més grossa i l'increment de temps original. Les diferències observades han estat en tots els punts i per a tots els instants de temps menors d'un 0.01%.

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En primer lloc es presenten i contrasten els resultats corresponents a la simulació de tres experiments sobre transport i volatilització de diferents compostos orgànics presents en el sòl que s'han trobat a la bibliografia [Baker et al., 1996; Parmele et al., 1972; Jin et al., 1994]. Aquests resultats il·lustraran la capacitat del model per descriure els processos fonamentals que participen en el transport d'un compost present en el sòl en condicions ambientals naturals. Tot seguit, es mostraran

els resultats de les simulacions realitzades per al transport de tres compostos orgànics de diferent volatilitat, etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà, en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en dos escenaris de sòl diferents, un d'humit i un de sec. Els resultats obtinguts permetran comprovar el paper dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas en el transport del compost dins el sòl així com determinar l'efecte de considerar unes condicions naturals amb variacions simultànies de la temperatura i del contingut volumètric en aigua en el transport i la volatilització de compostos presents en el sòl.

4.3.1 COMPARACIÓ AMB TREBALLS EXPERIMENTALS

Se simularan tres episodis experimentals de característiques diferents que es troben descrits a: *Baker et al.* [1996], *Parmele et al.* [1972] i *Jin et al.* [1994]. Els treballs de Baker i Parmele foren realitzats en condicions atmosfèriques naturals i la seva simulació i comparació mostrarà la capacitat del model per predir episodis de contaminació en condicions reals. A diferència dels altres dos, el treball de Jin fou realitzat en condicions de transport difusiu isotèrmic en fase gas. La simulació i comparació del treball d'aquest darrer treball ens servirà per validar el nostre codi de simulació.

Fluxos de volatilització de l'EPTC - Baker (1996)

El treball de Baker estudia la volatilització d'un conegut herbicida, l'EPTC, S-etil dipropiltiocarbamat ($C_9H_{19}NOS$), aplicat de manera artificial a un camp de cultiu subjecte a unes condicions atmosfèriques naturals. L'EPTC és un herbicida volàtil, de la família dels tiolcarbamats, molt utilitzat en el conreu del blat de moro als Estats Units.

La part experimental del treball va consistir en l'aplicació de l'EPTC a un camp de cultiu situat a l'aire lliure i en la posterior mesura del flux de volatilització, la temperatura del sòl i altres variables durant els set dies que seguiren a l'episodi inicial

d'aplicació de l'herbicida. L'experiment es va dur a terme al mes de maig de 1993 a Minnesota, EUA (44°, 45'N, 93°, 0.5'W). La quantitat d'herbicida aplicat al camp de cultiu de $14 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ va ser de $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2$. L'aplicació es va realitzar mitjançant un aparell de fumigació mecànic que homogeneïtzava la seva distribució fins a una fondària d'entre 5 i 10 cm. Aquesta informació és important ja que en molts casos la manera d'incorporar el contaminant determina en gran mesura el seu perfil i indirectament la seva tendència a volatilitzar-se o a romandre en el sòl. En el nostre cas hem considerat un valor constant de concentració de l'EPTC per als primers cinc centímetres de profunditat del sòl. Aquest perfil inicial s'adiu amb el tipus d'incorporació efectuada (*cross cultivation* i *spring-tined*) [Walker et al., 1976].

El treball de Baker proporciona el perfil del contingut gravimètric en aigua corresponent a la tarda del dia següent d'haver-se iniciat l'experiment. Aquesta informació ens ha servit per estimar el perfil inicial de contingut volumètric en aigua utilitzat en la simulació. De manera similar s'ha calculat el perfil inicial de la temperatura del sòl; en aquest cas, però, s'han utilitzat les dades de temperatura mesurades a la superfície. A partir del perfil inicial del contingut gravimètric en aigua i considerant un perfil en concentració constant per als primers 5 cm del sòl, s'ha calculat el perfil inicial d'EPTC en la fase líquida. En absència de dades meteorològiques concretes s'han assumit uns valors estàndard per als diferents paràmetres: turbiditat de l'aire, fracció de núvols, velocitat del vent i humitat relativa. Les variacions en els valors d'aquests paràmetres no repercuteixen significativament en els resultats obtinguts. Aquest valors juntament amb els diferents paràmetres per al tipus de terra i les relacions de Brooks i Corey es mostren a les taules 4.3 i 4.4. Els diferents paràmetres fisicoquímics per a l'EPTC es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.1 mostra l'evolució del flux de volatilització obtingut a partir de les simulacions juntament amb els valors mesurats durant les primeres 36 hores. En ambdós casos s'observa un acusat descens inicial que coincideix amb les hores en què

la concentració de l'herbicida a la superfície és màxima. Un comportament similar ha estat observat en treballs experimentals anteriors [*Cliath et al.*, 1980]. La comparació entre els resultats de la simulació i els experimentals permet observar una discrepància en el valor inicial del flux de volatilització: el valor mesurat és superior al valor simulat. Tal i com el mateix Baker apunta, l'ús de valors per la constant de Henry obtinguts en condicions experimentals fixades, condicions allunyades de les normalment trobades en condicions naturals reals, pot generar discrepàncies importants en els fluxos de volatilització. Tot i aquesta discrepància inicial, els valors simulats del flux de volatilització segueixen una evolució semblant i són en tot moment del mateix ordre de magnitud que els fluxos mesurats.

A la figura 4.1 es pot veure també com el flux de volatilització experimental augmenta lleugerament durant les primeres hores de la matinada corresponent al dia 133 de l'any, 18 h després d'haver-se iniciat l'experiment. En condicions ambientals naturals aquestes hores coincideixen amb el moment en què s'acostuma a produir un lleuger augment en el contingut volumètric en la zona propera a la superfície del sòl. Posteriorment el flux de volatilització torna a disminuir i coincideix amb les hores en què el contingut volumètric en aigua prop de la superfície del sòl és mínim, primeres hores de la tarda del dia 133. Aquesta relació entre flux de volatilització i contingut volumètric en aigua del sòl ha estat observada en treballs experimentals anteriors com el de *Gray i Weierich* [1965], els quals comprovaren com el flux de volatilització per l'EPTC mostrava una tendència inversa respecte del grau de saturació del sòl. La disminució de la humitat relativa en el moment en què el sòl s'asseca, incrementa la tendència del compost en fase gas a adsorbir-se damunt la superfície inorgànica de la fase sòlida. Aquesta tendència és més acusada en el cas de compostos polars, com l'EPTC. L'increment de l'adsorció del compost en fase sòlida implica una reducció de la concentració del compost en fase gas, reducció que explica la disminució del flux de volatilització. Posteriorment, en tornar a augmentar el valor del contingut volumètric

en aigua prop de la superfície, es produeix una desorció del compost i augmenta la concentració del compost en fase gas. Precisament la figura 4.2 mostra els perfils mesurats durant la tarda del dia 133 juntament amb els resultats obtinguts a partir de la simulació i corresponents a les 14 h. Aquest és el perfil corresponent al dia després d'haver-se aplicat l'herbicida. A la figura s'observa la presència d'importants gradients de contingut volumètric en aigua prop de la superfície amb valors mínims que coincideixen amb les hores en què la demanda evaporativa a la superfície és màxima.

Els resultats de la simulació diària del flux de volatilització incorporen l'efecte de la dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient d'adsorció per l'EPTC. En aquest cas i en absència de dades específiques per a l'EPTC, s'han utilitzat valors corresponents a dos compostos polars de diferents característiques, l'etanol i el dietilèter [Goss, 1992]. Els resultats obtinguts per al flux de volatilització no mostren, però, diferències apreciables en funció del compost emprat, etanol o dietilèter. El flux de volatilització simulat descriu en ambdós casos un augment de valor que coincideix amb les darreres hores de la matinada del dia 133, moment en què el contingut volumètric en aigua prop de la superfície s'incrementa. Posteriorment, durant les hores del migdia, tot i que el contingut volumètric en aigua torna a disminuir, l'increment de la temperatura del sòl fa augmentar el coeficient de partició H_{GL} , i s'incrementa el valor de la concentració de l'EPTC en fase gas, així com el flux de volatilització.

Experiment amb el dieldrín - Parmele (1972)

El segon treball que ha estat subjecte de simulació correspon a un estudi experimental sobre el transport del dieldrín, un conegut pesticida usat en el conreu del blat de moro [Parmele et al., 1972]. De la mateixa manera que en el cas anterior, l'experiment es va realitzar en un camp de cultiu situat a l'aire lliure i subjecte a unes condicions meteorològiques naturals, en aquest cas localitzat a Coshocton, EUA (40.3 N 81.9 W). L'experiment s'inicià el 30 d'abril de 1969 i va consistir en l'aplicació de

$5.6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2$ de dieldrín a un camp de cultiu de blat de moro i en el posterior mesurament dels fluxos de volatilització a la interfase sòl-atmosfera. Els fluxos foren mesurats a partir de mostres de la fase gas recollides cada dues hores en dies posteriors a l'aplicació del pesticida. Els resultats de les simulacions que es presentaran corresponen a les mesures del dia 26 de juny, 57 dies després de l'inici de l'experiment. El pesticida fou aplicat de manera mecànica mitjançant una emulsió aquosa que generà un perfil estimat de concentració uniforme per als primers 7.5 cm del sòl.

Davant l'absència d'informació sobre les característiques del sòl i el seu grau humitat, s'han agafat els resultats de la simulació de l'experiment de *Jackson* [1973], experiment descrit en el capítol 3, i s'ha simulat l'evolució del transport del dieldrín present en el sòl durant els 57 dies que transcorren des de l'inici de l'experiment, el 30 d'abril, fins a la presa de mostres, el 26 de juny. Tot i la manca d'informació respecte als possibles episodis de pluja i evapotranspiració transcorreguts durant aquest període de temps, els perfils de la temperatura i del contingut volumètric responen a unes condicions de saturació d'aigua i temperatura semblants a les descrites el dia 26 de juny en l'estudi de *Parmele et al.* [1972], amb elevats gradients de temperatura i humitat prop de la superfície del sòl. S'ha assumit igualment un perfil constant de concentració de contaminant per als primers 7.5 cm del sòl, amb un valor inicial de concentració de dieldrín en fase aquosa igual a $C_{liq} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$. Les propietats físicoquímiques del dieldrín es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.3 mostra els valors mesurats i simulats del flux de volatilització del dieldrín corresponent al 26 de juny. Els valors experimentals descriuen una forta variació diària amb diferències entre el valor màxim durant el dia ($900 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) i el valor mínims durant la nit ($50 \cdot 10^{-6} \text{ ng/cm}^2\text{s}$) de més d'un ordre de magnitud. Els fluxos simulats descriuen, de la mateixa manera que els mesurats, una evolució diària semblant amb valors màxims aproximadament un 30% superiors. Aquesta pronunciada

oscil·lació en el valor del flux de volatilització a la superfície s'observa també en el valor de la temperatura del sòl amb valors màxims de més de 40°C i mínims de menys de 10°C. L'elevada oscil·lació tèrmica modifica l'evolució diària dels fluxos difusius en fase gas amb màxims localitzats durant les primeres hores de la tarda. En augmentar la temperatura, augmenta la pressió de vapor del compost i s'incrementa la concentració en fase gas i el flux de volatilització. En el cas del dieldrín, i en tractar-se d'un compost orgànic poc soluble en aigua i amb una elevada tendència a particionar-se en la part orgànica de la fase sòlida, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i a causa de mecanismes difusius. Tot i que els fluxos mesurats i simulats són de magnitud comparable i ambdós segueixen una evolució semblant, la manca de dades concretes respecte als perfils per a la temperatura i el contingut volumètric en aigua no permeten una comparació quantitativa plenament satisfactòria. Tot i això, els resultats evidencien la capacitat del model per descriure qualitativament bé la dinàmica del transport d'un compost volàtil en condicions ambientals naturals caracteritzades per fortes oscil·lacions tèrmiques.

Experiment amb el toluè - Jin (1994)

El darrer treball que analitzarem és un estudi experimental realitzat en el laboratori sobre el transport i la biodegradació del toluè en el sòl [Jin *et al.*, 1994]. S'ha escollit aquest treball per dues raons: en primer lloc, perquè els autors proporcionen informació suficient respecte a les condicions experimentals, tipus de terra, temperatura i contingut volumètric en aigua, sota les quals es va realitzar l'experiment; en segon lloc, perquè, en tractar-se d'un compost d'elevada volatilitat com el toluè i en unes condicions experimentals caracteritzades per l'absència de variacions del contingut volumètric en aigua, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i per mecanismes difusius. Aquesta simplificació permetrà comparar de manera quantitativa els resultats de la nostra simulació amb els resultats experimentals.

En el treball de Jin, els autors estudiaren el transport i la biodegradació d'una quantitat fixada de toluè uniformement repartida dins la matriu porosa mitjançant una sèrie d'experiments realitzats en columnes de laboratori plenes de terra. Utilitzant una cambra de volatilització que permet mantenir una concentració constant de toluè en fase gas a l'extrem inferior de la columna de 25 cm de diàmetre, els autors mesuren l'evolució del flux de volatilització a l'extrem superior de la columna en diferents condicions. Les característiques de l'equip experimental asseguren que en tot moment el transport del toluè es realitza en fase gas i que l'únic mecanisme de transport present és el difusiu.

El primer dels sis experiments realitzats pels autors fou executat en condicions de sòl estèril i va servir per mesurar el coeficient de difusió efectiu del toluè. En el nostre cas la simulació i comparació d'aquest primer experiment ens servirà per validar el model de transport. Tal i com s'especifica en el treball, el valor de la temperatura i del contingut volumètric en aigua es manté en tot moment i en tota la columna constant i igual a 293 K i 0.14, respectivament, amb una concentració inicial de toluè en fase gas igual a $140 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. La profunditat simulada, igual a la longitud de la columna de sòl, és de 20 cm. Per tal de poder validar el codi, s'ha hagut de modificar la condició de contorn de l'equació de conservació de la massa pel contaminant a l'extrem inferior del sistema. En aquest cas s'ha fixat un valor constant de concentració per al toluè en fase gas igual a $140 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Els valors dels diferents paràmetres de transport i partició del toluè es mostren a la taula 4.1.

La figura 4.4 permet comparar l'evolució temporal del flux de toluè mesurat a l'extrem superior de la columna juntament amb els valors procedents de la simulació. En ambdós casos s'observa un comportament similar caracteritzat per un sobtat descens inicial del flux de volatilització del toluè. Les diferències que s'observen en ambdós resultats són atribuïbles a discrepàncies en el valor del coeficient de difusió efectiu del toluè i més concretament en el model emprat per calcular la tortuositat. Tot

i això, tant la magnitud com l'evolució del flux permeten concloure en una validació positiva del model.

4.3.2 DESCRIPCIÓ D'ESCENARIS I ELECCIÓ DE PRODUCTES QUÍMICS

Un cop comprovada la capacitat del model desenvolupat per reproduir resultats experimentals obtinguts en situacions diverses, ara es procedirà a una anàlisi detallada dels mecanismes i processos que governen el transport d'un compost orgànic prop de la superfície d'un sòl ras en condicions naturals de temperatura i humitat.

Per tal d'aconseguir aquest objectiu es realitzaran diverses simulacions en dos escenaris de sòl diferents, un d'humit i un de sec, i tres compostos orgànics de diferents volatilitat: etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà. Es realitzaran un total de 12 simulacions: una per a cada compost i escenari, considerant condicions isotèrmiques i no isotèrmiques.

En cada cas s'ha simulat un episodi de contaminació similar consistent en l'aplicació i posterior evolució d'una quantitat fixada de contaminant localitzat en els primers 10 centímetres del sòl. En tots els casos la concentració inicial és l'apropiada per tal que no aparegui una fase pròpia del compost. El període simulat ha estat igual a cinc dies. Les simulacions realitzades en condicions no isotèrmiques contempnen un escandall de fluxos energètics a la superfície amb variacions horàries per al terme de radiació solar incident mentre que en condicions isotèrmiques se suposa un valor constant de temperatura igual a 22°C.

En condicions no isotèrmiques, l'evolució en el temps i en la profunditat del contingut volumètric en aigua i de la temperatura en els escenaris de sòl humit i sec es correspon amb els valors prèviament calculats en la simulació de l'experiment de Jackson, experiment de 10 dies de duració (veure capítol 3). En aquest cas l'escenari de sòl humit coincideix amb els primers cinc dies (de les 0 h del dia 7 de març fins a les 24 h del dia 11 de març) i l'escenari de sòl sec coincideix amb els 5 dies següents

(de les 0 h del dia 12 de març fins a les 24 h del dia 16 de març). En condicions isotèrmiques l'evolució de contingut volumètric en aigua s'ha obtingut assumint una temperatura del sòl constant i igual a 22°C. De la mateixa manera que en el cas no isotèrmic, l'escenari de sòl humit es correspon amb els primers cinc dies mentre que l'escenari de sòl sec es correspon amb els cinc dies següents.

S'ha decidit utilitzar les dades corresponents a la simulació de l'experiment de Jackson ja que constitueixen un clar exemple de condicions ambientals naturals caracteritzades per variacions diàries simultànies de la temperatura i el contingut volumètric en aigua del sòl.

La principal diferència entre els escenaris de sòl es localitza prop de la superfície. En el cas de l'escenari de sòl humit el perfil inicial de contingut volumètric en aigua es manté aproximadament constant i igual a 0.25 (valor que es correspon amb una saturació del 65%). Aquest valor de saturació elevat permet proveir la demanda evaporativa a la superfície, i afavorir a la vegada la importància i la contribució dels fluxos convectius en fase líquida al transport des de l'interior del sòl cap a l'atmosfera. L'escenari de sòl sec es caracteritza per la presència d'elevats gradients de contingut volumètric en aigua amb variacions de més d'un 50% en menys de 10 cm. En aquest escenari el flux evaporatiu a la superfície és en tot moment baix i descriu una oscil·lació diària menys pronunciada. L'assecament de la zona propera a la superfície del sòl implicarà una reducció del flux convectiu en fase líquida i un augment del flux de vapor d'aigua.

Tot i que en ambdós escenaris la quantitat d'aigua present en el sòl és similar, el diferent grau de saturació aquosa prop de la superfície implica la presència d'importants gradients de pressió capil·lar i temperatura que sí que afectarà els diferents fluxos convectius d'aigua i compost químic en fase líquida.

Els compostos orgànics escollits han estat: l'etanol, l'1,3-diclorbenzè i el lindà.

S'ha escollit l'etanol com a exemple de compost orgànic moderadament volàtil, molt soluble en aigua i amb escassa tendència a particionar-se en la fase sòlida. El lindà representa, en canvi, l'exemple de pesticida poc volàtil, hidrofòbic i amb una elevada tendència a particionar-se en la fase sòlida. L'1,3-diclorbenzè és un compost aromàtic més volàtil usat també com a pesticida i amb una elevada tendència a particionar-se en la fase sòlida. El valor de la constant de Henry per als tres compostos mostra una variació de tres ordres de magnitud. Les dades fisicoquímiques per aquests tres compostos es presenten a la taula 4.1. La figura 4.5 mostra la distribució d'aquests tres compostos en les diferents fases que componen el sòl assumint l'existència d'equilibri químic, una porositat del sòl igual a 0.388, un valor de contingut volumètric en aigua igual 0.15 i una temperatura igual a 20°C.

4.3.3 TRANSPORT EN CONDICIONS ISOTÈRMiques

Es presenten, en primer lloc, els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques. Per tal d'interpretar la influència d'aquesta dinàmica en l'evolució del compost orgànic es mostra l'evolució dels diferents fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas prop de la superfície del sòl. Posteriorment es mostrarà per a cada compost i escenari de sòl l'evolució del flux de volatilització a la superfície. Es mostraran també diferents perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas per a cadascun dels compostos i escenaris de sòl. En darrer lloc, es presentarà a tall d'exemple el perfil dels diferents fluxos convectius, difusius i dispersius de l'etanol.

Fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas en els escenaris de sòl humit i sec

La figura 4.6 mostra l'evolució del flux evaporatiu d'aigua a la superfície juntament amb els fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas. El període mostrat, 10 dies, comprèn l'interval corresponent a l'escenari de sòl humit, els primers cinc dies, i a l'escenari de sòl sec, els següents cinc dies. La figura permet apreciar com el flux

evaporatiu a la superfície descriu una evolució caracteritzada per un període inicial de valor constant, fins al dia 3, seguit d'un període en què el flux disminueix progressivament. La gràfica mostra com durant els primers tres dies, l'aportació d'aigua necessària per satisfer la demanda evaporativa a la superfície es realitza majoritàriament en fase líquida. Posteriorment, a partir del dia tres, s'observa un progressiu relleu en la importància de les diferents fases que participen en el transport de l'aigua a la superfície; alhora que disminueix el flux en fase líquida i augmenta el flux en fase gas. A mesura que la superfície del sòl s'asseca, disminueix la conductivitat hidràulica, la qual cosa dificulta cada vegada més el flux d'aigua en fase líquida. De manera semblant augmenta la pressió capil·lar del sòl fins al punt que s'arriba a modificar la concentració de l'aigua en fase gas per efectes de capil·laritat. Aquesta modificació genera prop de la superfície del sòl gradients d'humitat responsables de l'aparició dels fluxos difusius d'aigua en fase gas. El resultat global d'aquests dos efectes és la disminució del flux convectiu en fase líquida i l'augment del flux difusiu en fase gas.

Fluxos de volatilització a la superfície del sòl

Les figures 4.7-4.9 mostren l'evolució temporal del flux de volatilització a la superfície de l'etanol, l'1,3-diclorbenzè i el lindà en condicions isotèrmiques i en dos escenaris de sòl escollits, l'humit i el sec. Expressem aquest flux de volatilització com la relació entre el flux màssic a la superfície ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) i la concentració inicial del compost en la matriu porosa C_{mp}^0 (kg/m^3).

En el cas dels dos compostos més volàtils, etanol i 1,3-diclorbenzè, el flux de volatilització descriu una progressiva reducció temporal amb una acusada disminució inicial de més d'un ordre de magnitud durant les primeres 12 h. Aquest comportament no s'observa, en canvi, en el cas del lindà, compost menys volàtil, amb elevada disposició a particionar-se en la fase sòlida i escassa tendència a volatilitzar-se.

L'acusada reducció inicial del flux de volatilització de l'etanol i especialment de l'1,3-diclorbenzè és conseqüència de la sobtada reducció de la concentració d'aquests compostos prop de la superfície durant les primeres hores i la ineficàcia dels mecanismes de transport disponibles per subministrar el producte químic dins la matriu porosa.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.7, mostren com el flux de volatilització en l'escenari de sòl humit és superior al flux en l'escenari de sòl sec, excepte en les primeres hores. Aquesta diferència es tradueix al final del període simulat, 5 dies, en una discrepància d'un 5% en el valor de la massa d'etanol volatilitzada a favor de l'escenari de sòl humit. En l'escenari de sòl humit, es volatilitza un 80% del l'etanol inicialment present mentre que en el cas de l'escenari sec la massa volatilitzada representa un 75%. Els resultats il·lustren la contribució del flux convectiu en fase líquida en el transport i la volatilització d'un compost amb una elevada solubilitat en aigua com és el cas de l'etanol.

Els resultats per a l'1,3-diclorbenzè, figura 4.8, contrasten amb els resultats obtinguts per a l'etanol. Pel que fa a aquest compost, el flux de volatilització en l'escenari de sòl sec es manté superior al flux en l'escenari de sòl humit durant el primer dia i mig de la simulació. Aquesta diferència en el període inicial, període en el qual els fluxos són més elevats, es tradueix al final de la simulació en una discrepància d'aproximadament un 8% en el total de compost volatilitzat a favor de l'escenari de sòl sec; un 52% en condicions de sòl humit, i un 60% en condicions de sòl sec. Aquest resultat evidencien la importància del flux difusiu en fase gas en el transport i la volatilització de compostos volàtils i poc solubles en aigua, com és el cas de l'1,3-diclorbenzè.

El flux de volatilització del lindà, figura 4.9, no presenta diferències significatives depenent de l'escenari de sòl triat. Cal remarcar que el flux d'aquest

compost és un parell d'ordres de magnitud inferior respecte al valor observat en els altres compostos, especialment durant les primeres hores. L'elevada tendència d'aquest compost a particionar-se en la fase sòlida juntament amb el petit valor de la constant de Henry, expliquen l'escassa propensió d'aquest compost a estar present en la fase gas i a volatilitzar-se. Això s'evidencia al final de la simulació, quan s'observa com només el 10% del compost inicialment present en el sòl s'ha volatilitzat en el cas de l'escenari de sòl humit, enfront del 8% en el cas de l'escenari de sòl sec. Aquests resultats posen de manifest la importància dels fluxos convectius en fase líquida en el transport de compostos poc volàtils.

Transport del contaminant prop de la superfície del sòl

Per tal d'aprofundir en l'estudi de la importància dels diversos mecanismes de transport que participen en el moviment dels compostos dins la zona no saturada del sòl en condicions isotèrmiques, es presentaran els perfils dels fluxos en fase gas i fase líquida.

Les figures 4.10-4.12 mostren per a cada compost i escenaris de sòl diferents perfils dels fluxos en fase líquida i en fase gas. Els perfils mostrats es corresponen amb les 12 h del migdia del dia 2 en el cas humit, i amb les 12 h del migdia del dia 7 en el cas sec. En tots els casos el temps transcorregut des de l'inici de la simulació és igual a 60 hores.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.10, confirmen la importància dels fluxos en fase líquida en el transport d'un compost d'elevada solubilitat en aigua. La preeminència del flux màssic en fase líquida, suma dels fluxos convectius, difusius i dispersius, respecte al flux en fase gas, s'observa tant en l'escenari de sòl humit com en el sec. És interessant fer notar com el flux en fase líquida a la superfície és, en l'escenari de sòl humit, un 25% superior al flux en l'escenari de sòl sec. Aquest flux més gran en l'escenari de sòl humit es correspon amb una demanda evaporativa a la

superfície superior, cosa que evidencia l'acoblament entre el transport de l'aigua i el compost. A diferència del flux en fase líquida, les diferències que s'observen en els fluxos en fase gas depenent de l'escenari de sòl són mínimes i és en el cas de l'escenari sec lleugerament superior prop de la superfície.

La figura 4.11 mostra els perfils dels fluxos en fase líquida i gas per a l'1,3-diclorbenzè. Els resultats mostren com per a aquest compost la fase gasosa és la fase dominant, tot i que la fase líquida participa també en menor mesura en el transport prop de la superfície. La combinació d'una elevada constant de Henry i una baixa solubilitat en aigua afavoreix el transport d'aquest compost en fase gas. Les diferències que s'observen depenent de l'escenari de sòl es localitzen prop de la superfície del sòl i pel flux en fase líquida, i el valor en l'escenari de sòl humit, figura 4.11.a, és superior al valor en l'escenari de sòl sec, figura 4.11.b. El predomini del transport en fase gas respecte al transport en fase líquida en el cas de l'1,3-diclorbenzè, permet explicar per què durant les primeres hores de la simulació, en un moment en què el contingut d'aigua líquida prop de la superfície és màxima, el flux de volatilització en l'escenari sec és superior al flux en l'escenari humit. És lògic pensar que en condicions en les quals es produeix una menor ocupació del porus per part de la fase líquida, com és el cas de l'escenari de sòl sec, l'àrea de pas dels fluxos en fase gas és major i s'afavoreix, d'aquesta manera, el transport en fase gas.

La figura 4.12 mostra els perfils dels fluxos màssics en fase líquida i en fase gas del lindà en condicions isotèrmiques i en els escenaris de sòl humit i sec, figura 4.12.a i 4.12.b, respectivament. A les figures es pot apreciar com en els dos escenaris de sòl el transport es realitza majoritàriament en fase líquida i el flux en fase gas és pràcticament negligible. El perfil del flux en fase líquida mostra un parell de pics pronunciats localitzats en les zones on el gradient de concentració del compost és màxim, prop de la superfície i en el límit inferior, entre la zona contaminada i la no contaminada a 0.1 m de fondària. Les diferències entre l'escenari de sòl humit i sec

només s'aprecien en el cas del flux en fase líquida a dalt a la superfície i en el límit inferior. En el cas de l'escenari humit el flux en fase líquida és un 35% superior al flux en l'escenari sec. Tot i aquest considerable augment, cal tenir en compte que els fluxos en fase líquida en el cas d'aquest compost són aproximadament un ordre de magnitud inferior als fluxos de l'etanol i de l'1,3-diclorbenzè. Aquest valors baixos dels fluxos evidencien l'escassa tendència del lindà a volatilitzar-se o, el que és el mateix, l'elevada tendència del lindà a romandre en la matriu porosa del sòl (conseqüència de l'elevat valor del K_{oc} per a aquest compost i el petit valor de la constant de Henry).

Aquests resultats corresponen a una situació força habitual: el mecanisme de transport en fase gas és el difusiu mentre que el mecanisme majoritari en fase líquida és el dispersiu. A tall d'exemple, la figura 4.13 mostra els perfils dels fluxos pels diferents mecanismes de l'etanol i l'escenari de sòl humit amb les mateixes condicions establertes en el cas de la figura 4.10.

4.3.4 TRANSPORT EN CONDICIONS NO ISOTÈRMiques

Es presentaran, tot seguit, els resultats de les simulacions considerant condicions no isotèrmiques resultat de les simulacions efectuades amb el model presentat en el capítol 3. De la mateixa manera que en la secció precedent, es mostrarà l'evolució del flux de volatilització de cada compost en condicions de sòl humit i sec. Es mostraran perfils dels diferents fluxos màssics en fase líquida i en fase gas. L'anàlisi d'aquests perfils permetrà dilucidar la importància dels diferents mecanismes de transport en condicions no isotèrmiques. Finalment es mostrarà com la dependència del coeficient d'adsorció amb la temperatura i la humitat relativa afecta, en condicions naturals, el transport i la volatilització de l'etanol i de l'1,3-diclorbenzè.

Evolució de la temperatura del sòl

Tal i com s'ha evidenciat en el capítol 3, en condicions ambientals naturals

L'oscil·lació diària de la temperatura del sòl pot afectar de manera significativa el transport de l'aigua prop de la superfície, especialment en condicions climàtiques àrides o semiàrides. Aquesta oscil·lació també afecta el transport del contaminant, bé sigui a través de la pròpia dinàmica de l'aigua o bé a través de la dependència amb la temperatura dels diferents paràmetres que caracteritzen el transport i l'equilibri del contaminant dins el sòl: coeficients de partició entre les diferents fases i coeficients de difusió i dispersió.

La figura 4.14 mostra l'evolució de la temperatura a la superfície del sòl durant els 10 dies que comprenen els escenaris de sòl humit i sec. El tipus de sòl i les condicions de la simulació corresponen a les de l'experiment de Jackson i estan descrites en el capítol 3. Tal i com a la figura es pot apreciar, l'amplitud de l'oscil·lació diària de la temperatura augmenta els primers dies i s'estabilitza posteriorment amb valors màxim i mínim de temperatura de la superfície del sòl de 40°C i 5°C, respectivament. Aquesta fluctuació diària contrasta amb el valor constant de 22°C utilitzat en les simulacions en el cas isotèrmic. L'existència d'aquestes pronunciades oscil·lacions de temperatura implica a la vegada la presència d'elevats gradients de temperatura prop de la superfície durant les hores de màxima insolació solar. La dependència amb la temperatura de paràmetres com la constant de Henry, el coeficient de partició entre la fase líquida i sòlida, K_{oc} , o el coeficient d'adsorció K , fan que la presència d'aquests gradients modifiqui el perfil de concentració i fluxos del contaminant en les diferents fases.

Fluxos de volatilització a la superfície del sòl

En condicions no isotèrmiques els fluxos de volatilització dels diferents compostos mostren diferències significatives respecte als fluxos obtinguts en condicions isotèrmiques, i la diferència més notable és la presència d'oscil·lacions horàries.

Per a l'etanol l'evolució del flux de volatilització en els escenaris de sòl sec i humit es mostra a la figura 4.15. Tal i com la figura permet apreciar, el flux de volatilització descriu en ambdós escenaris una oscil·lació diària amb un valor màxim localitzat aproximadament durant les hores del migdia. Aquest increment del flux de volatilització coincideix amb la presència d'elevats gradients de temperatura durant les hores de màxima insolació solar. En augmentar la temperatura, s'incrementa el valor de la constant de Henry, i s'incrementa, en conseqüència, la concentració del compost en fase gas així com el flux difusiu. De la mateixa manera que en condicions isotèrmiques el flux de volatilització tendeix a disminuir a mesura que la quantitat de compost en el sòl es redueix. La comparació dels resultats depenent de l'escenari de sòl permet observar com, durant els primers dies, el flux de volatilització en l'escenari humit es manté, excepte en les primeres hores, superior al flux en l'escenari sec; posteriorment, a partir del dia 2, aquesta tendència s'inverteix. Igualment s'observa com l'evolució del flux en el cas sec segueix un perfil sinusoidal més suau de període 24 h sense variacions brusques, que són presents en el cas de l'escenari humit.

L'evolució del flux de volatilització de l'1,3-diclorobenzè en els dos escenaris de sòl es mostra a la figura 4.16. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, el flux de volatilització descriu una variació diària de tipus sinusoidal amb valors màxims centrats en les hores de màxima insolació solar i valors mínims localitzats durant les primeres hores de la matinada. A diferència, però, de l'etanol, els fluxos de volatilització de l'1,3-diclorobenzè segueixen una evolució temporal més regular i les màximes diferències entre escenaris s'observen durant les primeres hores de la simulació, moment en el qual el flux corresponent a l'escenari de sòl sec és més gran. Posteriorment, i tot i que l'amplitud de les oscil·lacions dels fluxos en els dos escenaris de sòl són similars, el flux de volatilització corresponent a l'escenari de sòl humit és manté lleugerament superior al flux en l'escenari de sòl sec.

L'evolució dels fluxos de volatilització del lindà en condicions no isotèrmiques

i en els dos escenaris de sòl es pot veure a la figura 4.17. De manera similar als resultats obtinguts en el cas isotèrmic, el valor del flux de volatilització és aproximadament un ordre de magnitud inferior al flux de volatilització dels altres compostos. De la mateixa manera que en els casos anteriors, el flux de volatilització mostra una variació sinusoïdal de període 24 h amb valors mitjans decreixents. Tot i que els fluxos del lindà són menors que els fluxos dels altres dos compostos, l'amplitud relativa de les oscil·lacions és en el cas del lindà superior. La relació entre el flux màxim i mínim que s'observa al llarg del dia en el cas de l'escenari sec pot arribar a ser superior a un ordre de magnitud. Aquesta major amplitud de les variacions del flux en el cas de l'escenari de sòl sec està relacionada amb les majors oscil·lacions de la temperatura en el cas de l'escenari de sòl sec. En condicions de major sequedat, el menor contingut d'aigua disminueix el valor de la capacitat calorífica del sòl, i provoca un escalfament superior de la superfície durant les hores de màxima radiació, així com un refredament més gran durant les hores de mínima radiació. Aquestes majors oscil·lacions de temperatura en un escenari de sòl sec generen a la vegada unes majors oscil·lacions del flux de volatilització en la superfície, ja que els coeficients de partició entre la fase gas i la fase líquida tendeixen a augmentar amb la temperatura.

Per tal de quantificar l'efecte de considerar unes condicions ambientals naturals en el transport i la volatilització dels diferents compostos, es mostrarà per a cada cas l'evolució temporal de la massa restant en el sòl en els escenaris de sòl humit i sec en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques.

Els resultats per a l'etanol, figura 4.18, mostren com, tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques, l'escenari de sòl humit afavoreix el transport i la volatilització del compost. En cada escenari de sòl, humit o sec, les diferències que s'observen depenen de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques varien al llarg del temps amb valors màxims que poden arribar fins a un 10% (les primeres 12 h en l'escenari de sòl humit). Els resultats mostren com la massa d'etanol

que resta al final del període de simulació és, al cap de 5 dies i en el cas de l'escenari de sòl sec, un 4% superior en condicions no isotèrmiques respecte a la mateixa simulació en condicions isotèrmiques. Aquests resultats indiquen com, pel que fa a aquest compost i en aquest escenari de sòl, l'ús de condicions isotèrmiques sobreestima el flux de volatilització. Aquesta diferència s'escurça fins a menys d'1% a favor de les condicions isotèrmiques en el cas de l'escenari de sòl humit. S'observa, per tant, com les diferències en funció de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques són superiors en aquelles casos que afavoreixen el transport difusius en fase gas. En condicions de sòl sec, l'amplitud tèrmica diària és més acusada que no pas en condicions de sòl humit. Aquesta major oscil·lació de la temperatura, amb gradients de més pronunciats prop de la superfície, implica una major oscil·lació del flux de volatilització en condicions no isotèrmiques i un error més gran respecte al flux calculat considerant condicions isotèrmiques.

La figura 4.19 mostra l'evolució de la massa de l'1,3-diclorbenzè restant en el sòl en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl considerats. Els resultats mostren com en tots els casos l'escenari de sòl sec afavoreix la volatilització de l'1,3-diclorbenzè present en el sòl. Un 66% de massa volatilitzada en l'escenari de sòl sec enfront d'un 58% en l'escenari de sòl humit en condicions no isotèrmiques. Tal i com s'ha argumentat anteriorment, el transport de compostos com l'1,3-diclorbenzè, volàtils i d'escassa solubilitat en aigua, s'incrementa en condicions de sòl que afavoreixen el transport difusiu en fase gas. Els resultats de la figura 4.19 mostren igualment com en ambdós casos, humit i sec, la diferència en la massa volatilitzada depenent de si es consideren condicions isotèrmiques o no, és, al final del període simulat, un 6 % superior en el cas de condicions isotèrmiques. Aquest resultat contrasta amb el resultat observat en el cas de l'etanol; pel que fa a aquest compost, les diferències en funció de si es consideraven condicions isotèrmiques només s'observaven en l'escenari de sòl sec. Cal tenir en compte, però, que a diferència de

l'etanol, el transport de l'1,3-diclorbenzè es produeix majoritàriament en fase gas i, per tant, les variacions de la temperatura afectaran de manera més directa la concentració i el transport del compost en fase gas, tant en condicions de sòl sec com humit. En el cas d'aquest compost l'ús de condicions isotèrmiques tendeix, per tant, a minimitzar el flux de volatilització respecte al mateix càlcul en condicions no isotèrmiques.

La figura 4.20 mostra els resultats per al lindà. La figura evidencia com l'escenari de sòl humit afavoreix la volatilització del lindà tant en condicions isotèrmiques com no isotèrmiques. La figura mostra també com la massa volatilitzada al final de la simulació és menor en comparació amb els valors observats en els altres dos compostos. Aquest menor valor de massa volatilitzada es correspon amb el menor valor dels fluxos de volatilització. De la mateixa manera que en el cas de l'1,3-diclorbenzè, les diferències més grans en funció de si es consideren condicions isotèrmiques o no isotèrmiques s'observa en l'escenari de sòl sec. A diferència, però, de l'1,3-diclorbenzè l'ús de condicions isotèrmiques sobreestima la quantitat de compost volatilitzat. Aquest resultat per al lindà evidencien com la presència d'elevats gradients de temperatura prop de la superfície del sòl genera importants oscil·lacions en el flux de volatilització amb valors mitjans diaris inferiors als valors calculats considerant condicions isotèrmiques. L'ús de condicions isotèrmiques pot, per tant, generar discrepàncies de més d'un 50% en la quantitat de massa volatilitzada en el cas d'un compost poc volàtil i poc soluble en aigua, com és el lindà, en condicions de sòl sec al final d'un període de simulació de 5 dies.

Mecanismes de transport del contaminant prop de la superfície del sòl

En condicions isotèrmiques, els perfils dels diferents fluxos han evidenciat com, en funció del valor dels coeficients de partició, el transport dins el sòl es realitzava majoritàriament en fase líquida o en fase gas. L'objectiu d'aquesta secció és

mostrar la importància dels diferents mecanismes de transport en fase líquida i en fase gas en condicions naturals en un sòl ras.

Per tal d'examinar la contribució dels diferents mecanismes de transport al flux de volatilització del compost, es presentarà l'evolució temporal dels fluxos màssics en fase líquida i en fase gas localitzats prop de la superfície del sòl (figures 4.21, 4.24 i 4.27). Els resultats es mostraran per a cada compost i escenari de sòl. Aquesta informació es complementarà amb els perfils dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas per als diferents compostos en condicions no isotèrmiques (figures 4.22, 4.25 i 4.28). Es mostrarà igualment l'evolució temporal de la contribució dels diferents fluxos de les fases fluides al transport net del compost des del sòl cap a l'atmosfera (figures 4.23, 4.26, 4.29).

La figura 4.21 presenta l'evolució temporal dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas localitzats a la interfície entre la primera i segona cel·la de la xarxa a $z = 5 \cdot 10^{-4}$ m i que es prenen com a valors representatius de la contribució final de cada fase a la volatilització. Els resultats es mostren per a l'escenari de sòl humit (figura 4.21.a) i l'escenari de sòl sec (figura 4.21.b). Els resultats evidencien com la contribució de les diferents fases al flux total d'etanol varia en funció de l'hora del dia i de l'escenari de sòl escollit. Els resultats per a l'escenari de sòl humit (figura 4.21.a) mostren la important contribució de la fase líquida al flux total necessari per satisfer la demanda d'etanol que es volatilitza a la superfície. Aquesta contribució és especialment rellevant en les primeres hores de la simulació, hores en què el flux en fase gas és mínim. En canvi, els resultats per a l'escenari de sòl sec mostren la important contribució de la fase gas juntament amb la fase líquida al transport de l'etanol des del sòl cap a l'atmosfera. En ambdós escenaris els fluxos en fase líquida i en fase gas descriuen oscil·lacions diàries de característiques similars a les oscil·lacions observades pel flux de volatilització. És interessant fer notar com el valor màxim de l'oscil·lació diària es produeix abans en la fase líquida que no pas en la fase gasosa de

manera que, quan el flux en fase líquida comença a disminuir, augmenta el flux en fase gas. Es produeix, per tant, una idea de relleu en la contribució de les dues fases al transport de l'etanol prop de la superfície.

Per tal d'analitzar amb més detall el paper de les diferents fases en el transport de l'etanol dins el sòl ens serà d'utilitat disposar dels perfils de cadascun del mecanismes de transport (difusiu, dispersiu i convectiu) en les diferents fases (figura 4.22). Els resultats presentats corresponen a les 10 h del matí del primer dia en l'escenari de sòl sec. L'observació dels diferents perfils permet apreciar el predomini del flux dispersiu en fase líquida en el transport de l'etanol en tot el sòl excepte prop de la superfície. En aquesta estreta franja de pocs mil·límetres de longitud és interessant comprovar com, a mesura que el flux dispersiu en fase líquida disminueix, augmenta el flux difusiu i dispersiu en fase gas. Aquesta disminució del transport en fase líquida coincideix amb el període d'assecamment màxim de la superfície del sòl. La brusca reducció del contingut volumètric en aigua i de la conductivitat hidràulica prop de la superfície dificulta el transport en fase líquida, i es genera, per acumulació de l'etanol en fase líquida, un gradient de concentració en fase gasosa prop de la superfície. Aquest gradient de concentració genera a la vegada un flux difusiu i dispersiu d'etanol en fase gas. Aquest flux contribueix al manteniment de la demanda d'etanol que es volatilitza a la superfície del sòl a partir del moment en què el flux en fase líquida comença a disminuir.

Com que la volatilització és el resultat de tots els mecanismes que menen el compost cap a la superfície, caldrà analitzar amb més detall la contribució dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas al transport total de l'etanol, entenent com a transport total el transport comptabilitzat des d'una profunditat a partir de la qual l'etanol és susceptible de ser transportat cap a la superfície del sòl. En aquest treball es proposa avaluar la contribució de cada mecanisme (i) i cada fase (j) d'acord amb l'índex de contribució $\gamma_{i,j}$, definit segons:

$$\gamma_{i,j} = \frac{\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz}{\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left[\int_{z_{inf}}^0 \mathbf{J}_{i,j} dz \right]} \quad 4.22$$

on $\mathbf{J}_{i,j}$ és el flux màssic generat pel mecanisme i en la fase j i z_{inf} és la profunditat a partir de la qual el flux total de compost contribueix a la volatilització. En el tipus d'experiments numèrics trobats en aquesta treball (condició inicial d'una franja contaminada) part del producte químic es transporta cap a la superfície i part es transporta cap a l'interior del subsòl. El límit inferior z_{inf} , s'ha escollit com el punt on el flux és zero.

La figura 4.23 mostra l'evolució temporal de l'índex de la contribució en fase líquida i en fase gas en l'escenari de sol sec per a l'etanol. També es mostra en la figura l'índex de contribució dels mecanismes dominants en cada fase. La contribució descriu en ambdues fases una oscil·lació diària centrada en les hores del migdia. Tal i com es pot veure, en el cas de l'etanol el transport es realitza majoritàriament en fase líquida, i el mecanisme dominant és el mecanisme dispersiu. En fase gas el mecanisme dominant és el difusiu. Les dades pel transport en fase gas mostren com, des d'una perspectiva global, la contribució de la fase gas varia amb el temps i pot arribar a valors màxims propers a un 10% durant les hores de màxima intensitat radiativa a la superfície.

L'evolució temporal dels fluxos màssics de l'1,3-diclorobenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície, això és, localitzats entre la primera i segona cel·la de la xarxa ($z = 5 \cdot 10^{-4}$ m), es presenten a la figura 4.24. Els resultats es mostren en l'escenari de sol humit i sec, figures 4.24.a i 4.24.b respectivament. En ambdós escenaris s'evidencia el predomini del flux en fase gas enfront del flux en fase líquida; aquest predomini és especialment important en el cas de l'escenari de sol sec. El flux màssic en fase gas descriu marcades oscil·lacions diàries, especialment en l'escenari de sol sec, amb valors màxims centrats al migdia. La importància del flux en fase líquida es

mínima excepte durant el primer dia en l'escenari de sòl humit. Els resultats presentats mostren com prop de la superfície del sòl el transport d'aquest compost es realitza majoritàriament en fase gas, amb oscil·lacions diàries semblants a les observades per al flux de volatilització.

Els perfils de fluxos de cadascun dels mecanismes de transport en fase líquida i fase gas de l'1,3-diclorbenzè es presenten a la figura 4.25. Els perfils corresponen a les 13 h del dia 1 en l'escenari de sòl humit. S'ha escollit aquest escenari i aquest instant de temps perquè coincideixen amb un moment en què l'aportació de la fase líquida al transport prop de la superfície és màxima. A diferència de l'etanol i coincidint amb els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques, els perfils dels diferents mecanismes mostren el predomini del transport en fase gas, tot i que el flux en fase líquida participa també de forma significativa. El mecanisme dominant en fase gas és el difusiu i en menor mesura el dispersiu. En fase líquida, el mecanisme més important és el dispersiu.

L'índex de contribució de les diferents fases i mecanismes dominants al transport de l'1,3-diclorbenzè en l'escenari de sòl humit es mostra a la figura 4.26. S'ha considerat més interessant escollir l'escenari de sòl humit ja que en aquest els fluxos en fase líquida juguen un paper més actiu en el transport. La contribució en la fase líquida al transport global disminueix progressivament amb el temps amb valors màxims propers al 30% el primer dia i mínims propers al 5% el darrer dia. La contribució per la fase líquida descriu variacions diàries amb valors mínims localitzats al migdia, moment en què la superfície del sòl està més seca. En fase líquida el mecanisme dominant és el dispersiu. A diferència de la fase líquida, la contribució de la fase gas s'incrementa a mesura que el sòl s'asseca, passant de valors propers al 70% el primer dia a valors propers al 95% el dia 5. L'evolució diària dels dos mecanismes principals per al transport en fase gas, el difusiu i el dispersiu, descriu un comportament complementari: quan disminueix el flux difusiu, flux majoritari durant

gran part del dia, augmenta el flux dispersiu, de tal manera que la contribució total de la fase gas descriu una evolució diària caracteritzada per un màxim localitzat durant les primeres hores de la tarda.

Podem concloure assenyalant que, tal i com els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques ja apuntaven, en el cas d'un compost relativament volàtil i amb una baixa solubilitat en aigua com és el cas de l'1,3-diclorbenzè, el mecanisme de transport majoritari és el difusiu en fase gas. Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han mostrat igualment la importància del transport dispersiu en fase gas i en fase líquida. S'ha pogut comprovar com només l'ús d'un model que consideri condicions no isotèrmiques permet apreciar la complexa relació existent entre els diferents mecanismes de transport en cada fase.

En el cas del lindà l'evolució dels fluxos en fase líquida i en fase gas a la superfície en els escenaris de sòl humit i sec, en condicions no isotèrmiques, es mostra a les figures 4.27.a i 4.27.b, respectivament. Els resultats obtinguts per a aquest compost presenten diferències significatives depenent de l'escenari de sòl. En condicions de sòl humit els fluxos en fase líquida són en tot moment superiors als fluxos en fase gas i descriuen oscil·lacions diàries caracteritzades per increments localitzats en diferents hores del dia. Aquestes oscil·lacions del flux en fase líquida responen a variacions de la pròpia dinàmica de l'aigua, amb increments quan augmenta la demanda evaporativa a la superfície o es produeix un reompliment durant la nit i disminucions quan s'asseca la superfície del sòl. Els fluxos en fase gas mostren, en canvi, un comportament més regular, amb un màxim diari centrat en les primeres hores de la tarda. En condicions de sòl sec els fluxos en fase líquida i en fase gas són de magnituds comparables i segueixen un comportament similar caracteritzat per oscil·lacions diàries més regulars. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, l'oscil·lació diària del flux de volatilització del lindà presenta un valor màxim que es produeix abans en fase líquida que no pas en fase gas. Es produeix, per tant, una

espècie de relleu en la contribució de les dues fases al transport del lindà prop de la superfície. Aquests resultats contrasten amb els resultats obtinguts prèviament en condicions isotèrmiques. En aquelles condicions s'observava com el transport del lindà es realitzava majoritàriament en fase líquida i com el flux en fase gas era pràcticament negligible.

Els perfils dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas es mostren a la figura 4.28. Els resultats corresponen a les 10 h del primer dia de simulació en l'escenari de sòl sec. Tal i com s'ha comentat anteriorment, el lindà és un compost que es particiona majoritàriament en la fase orgànica sòlida i la seva concentració en fase líquida i gas és molt baixa. Els fluxos del lindà seran, per tant, inferiors als fluxos observats en els altres compostos i es localitzaran allí on el gradient de concentració és màxim: prop de la superfície i prop d'on es localitza el front de concentració del compost. De la mateixa manera que en el cas de l'etanol, els fluxos dispersiu i difusiu en fase gas només presenten valors significatius prop de la superfície del sòl. Tot i que la presència d'aquests fluxos es limita a una estreta franja prop de la superfície del sòl, cal tenir en compte que els fluxos en fase líquida es concentren també prop de la superfície. S'espera, per tant, que la contribució del transport en fase gas al transport global tingui una importància major que no pas en el cas d'altres compostos com l'etanol.

La figura 4.29 mostra l'evolució de la contribució de la fase líquida i de la fase gas al transport del lindà en l'escenari de sòl humit. Els resultats del primer dia mostren el clar predomini de la fase líquida per sobre la fase gas. Els resultats dels dies posteriors mostren, en canvi, marcades oscil·lacions diàries per a la fase líquida i la fase gas, amb valors puntuals per a la fase gas superiors al 20%. Aquestes oscil·lacions evidencien l'activa participació de la fase gas en el transport del compost. Tal i com ja s'observava en l'evolució dels fluxos prop de la superfície, l'assecamment progressiu del sòl limita la importància del transport en fase líquida a l'hora que augmenta el valor

del transport en fase gas. S'observa, per tant, un clar relleu en els mecanismes de transport en condicions no isotèrmiques. En fase líquida el mecanisme de transport dominant és el dispersiu, mentre que en fase gas els mecanismes dominants són el dispersiu i el difusiu.

Adsorció sobre la fase sòlida: efectes en el transport de compostos orgànics en condicions no isotèrmiques

Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han evidenciat la importància de les variacions de temperatura en els processos de partició entre les diferents fases que componen en sòl. Aquests processos determinen en gran mesura el paper de les diferents fases en el transport i la volatilització del compost present dins la matriu porosa. Els processos de partició entre la fase líquida i la fase sòlida s'expliquen habitualment atribuint-los a l'adsorció per la matèria orgànica. L'adsorció sobre les superfícies minerals no acostuma a ésser considerada, encara que pot ser important depenent de les condicions del sòl i de les propietats del compost. De la mateixa manera que la constant de Henry o el coeficient de sorció entre la fase líquida i la fase sòlida, el coeficient d'adsorció varia també amb la temperatura i la humitat relativa (veure equació 4.15). Tal i com s'apuntava en l'introducció del capítol, treballs experimentals amb diferents compostos han evidenciat la sensibilitat del flux de volatilització als canvis en el coeficient d'adsorció generats per variacions de la humitat relativa de la fase gas [Thoma *et al.*, 1999]. L'objectiu d'aquest apartat serà quantificar l'efecte que les variacions del coeficient d'adsorció generades per oscil·lacions simultànies de la temperatura i la humitat relativa tenen en el transport i la volatilització de l'etanol i l'1,3-diclorbenzè presents en el sòl.

Es presenta, en primer lloc, l'evolució del coeficient de partició entre la fase sòlida i la fase líquida H_{SL} , per l'etanol i l'1,3-diclorbenzè a la superfície del sòl. Aquests resultats corresponen a l'escenari de sòl humit ja que en aquestes condicions

s'observen importants oscil·lacions de la humitat relativa. Per tal de distingir la influència de l'adsorció en la sorció del compost en la fase sòlida, el coeficient de partició H_{SL} es calcularà de diferent manera segons si considerem només absorció sobre la matèria orgànica, només adsorció sobre la superfície sòlida inorgànica o ambdós efectes combinats. L'absorció sobre la matèria orgànica es calcula usant l'equació 4.9. L'adsorció sobre la superfície sòlida es calcularà a partir de la forma adimensional del coeficient K :

$$H_{SL} = K \cdot a_{sòl} \cdot \rho_s \cdot H_{GL} \quad 4.23$$

i en cas de considerar absorció i adsorció, es consideraran que els efectes són additius. A l'equació 4.23 el terme $a_{sòl}$, fa referència a la superfície específica del sòl (m^2/g). En el nostre cas s'ha escollit un valor de $a_{sòl}$ igual a 8.18, valor que es troba comprès dins el rang de valors característics pel tipus de sòl emprat en la simulació. Els resultats per l'etanol, figura 4.30, mostren diferències significatives, de més d'un ordre de magnitud, en el valor del coeficient de partició H_{SL} en funció del tipus de sorció que es consideri. La contribució de l'adsorció al coeficient de partició H_{SL} és veu afavorida per la poca tendència de l'etanol en fase líquida a absorbir-se en la part orgànica de la fase sòlida, amb un $K_{oc} = 0.2$ (cm^3/g carboni). Per un mateix valor de K , l'efecte de l'adsorció serà més rellevant en aquells compostos amb un baix valor de K_{oc} i una constant de Henry elevada. La dependència amb la temperatura de K i K_{oc} es posa de manifest en les marcades oscil·lacions diàries que presenta el coeficient de partició H_{SL} amb valors màxims centrats en les hores de temperatura més elevada.

L'evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície en el cas de l'1,3-diclorbenzè, figura 4.31, mostra, de la mateixa manera que en el cas de l'etanol, diferències significatives depenent de si es considera o no l'adsorció en la fase sòlida tant en adsorció com en absorció. A diferència de l'etanol la major tendència d'aquest compost a particionar-se en la fase sòlida tant en adsorció com en absorció fa que els

valors del coeficient de partició siguin més elevats. Els resultats mostren com l'amplitud de l'oscil·lació diària del coeficient de partició quan es considera adsorció augmenta a mesura que la superfície del sòl s'asseca més. És interessant comprovar com en l'1,3-diclorobenzè, i al contrari del que passava en el cas de l'etanol, l'augment de la temperatura fa disminuir el valor del coeficient de partició quan no es considera adsorció. En aquest cas l'entalpia de solució del compost mostra un comportament exotèrmic, el qual no afavoreix, des d'un punt de vista termodinàmic, l'absorció del compost quan augmenta la temperatura. Per contra, quan es considera el mecanisme d'adsorció, es pot veure com el coeficient de partició descriu a partir del dia 1 un sobtat i pronunciat augment coincident amb les hores en què es produeix la brusca reducció del contingut volumètric en aigua. L'augment de la capacitat adsorptiva del sòl, conseqüència de la reducció del nombre de molècules d'aigua adsorbides, es tradueix en un sobtat increment del coeficient de partició cap al migdia del segon dia de simulació.

Des d'un punt de vista global, l'efecte de considerar l'adsorció en fase sòlida no sembla que modifiqui substancialment la quantitat d'etanol que es volatilitza, tal com mostra la figura 4.32, on es representa l'evolució temporal de la massa d'etanol que resta en el sòl. Les diferències en el valor de la massa que resta en el sòl al final del període de simulació és petita, de l'ordre d'un 3% aproximadament. Aquests resultats indiquen com en el cas de compostos com l'etanol, compostos pels quals el transport dins el sòl es realitza majoritàriament en fase líquida i que tenen poca tendència a particionar-se en la fase sòlida, els efectes de considerar o no adsorció no modifiquen significativament el transport i la volatilització del compost en condicions ambientals naturals.

De manera anàloga a l'etanol, la figura 4.33 mostra l'evolució de la massa restant en el sòl en el cas de l'1,3-diclorobenzè. A diferència de l'etanol, en el cas de l'1,3-diclorobenzè la diferència en el valor de la massa volatilitzada al final del període

de simulació en funció de si es considera o no adsorció pot arribar a valors de fins a un 12%. Aquests resultats evidencien la importància de l'adsorció en el transport i la volatilitat de compostos com l'1,3-diclorbenzè; compostos d'escassa solubilitat en aigua i elevat valor de la constant de Henry pels quals el transport dins el sòl es produeix majoritàriament en fase gas. En el cas de l'1,3-diclorbenzè s'observa que la consideració de l'equilibri entre les fases líquides i la superfície inorgànica pot influir significativament el transport i la volatilització del compost que es troba en el sòl.

4.4 CONCLUSIONS

S'ha desenvolupat un codi numèric per al transport no isotèrmic d'un compost orgànic present en la zona no saturada del sòl. Com a dades a proporcionar a aquest codi hi ha la descripció del moviment de les fases líquides i l'evolució dels perfils de temperatura. El codi s'ha comparat i validat amb resultats experimentals procedents de treballs de camp i laboratori.

S'han simulat el transport i la volatilització de tres compostos amb propietats físiques diferents i en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques. Els resultats obtinguts en condicions isotèrmiques han evidenciat l'acoblament de la dinàmica de part líquida amb el transport del compost orgànic. S'han emprat dos escenaris de condicions del sòl: un humit i un sec. Aquesta diferenciació ha permès estudiar la influència dels fluxos d'aigua en fase gas i en fase líquida en el transport del compost. Els resultats obtinguts mostren com aquesta influència és més o menys important en funció de la tendència del compost a particionar-se en les diferents fases que componen el sòl. En el cas de l'etanol, compost molt soluble en aigua, el transport es realitza majoritàriament en fase líquida i el flux dispersiu en aquesta fase és el més important. En el cas de l'1,3-diclorbenzè, compost més volàtil, el transport es realitza majoritàriament en fase gas i el flux difusiu és el prioritari. Els resultats en el cas del lindà, compost que es particiona majoritàriament en la fase sòlida, mostren també la

importància del flux dispersiu en fase líquida.

Els resultats obtinguts en condicions no isotèrmiques han evidenciat la complexa relació entre el transport de l'aigua i l'energia i el compost orgànic. La presència d'importants gradients de temperatura i contingut volumètric en el sòl genera marcades oscil·lacions diàries del flux de volatilització de més d'un ordre de magnitud. La descripció detallada dels diferents fluxos prop de la superfície del sòl ha evidenciat la contribució alternativa de la fase líquida i la fase gas al transport del compost dins el sòl. Els resultats mostren com aquesta contribució varia al llarg del dia amb valors màxims en ambdues fases localitzats en instants diferents.

Finalment, s'han inclòs en el model els efectes de l'adsorció sobre la superfície sòlida inorgànica, considerant amb detall la seva dependència amb la temperatura i la humitat relativa. La inclusió d'aquest procés genera diferències significatives en el transport i en la volatilització de compostos orgànics volàtils, com s'ha evidenciat en el cas de l'1,3-diclorbenzè.

BIBLIOGRAFIA

Baehr, A. L. i M. Y. Corapcioglu, A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, 2. Numerical Solution. *Water Resour. Res.*, 23(1), 201-213, 1987.

Baker, J. M., W. C. Koskinen i R. H. Dowdy, Volatilization of EPTC: Simulation and measurement, *J. Environ. Qual.*, 25, 169-177, 1996.

Bissonette, E. M., J. J. Westrick, and J. M. Morand, Determination of Henry's coefficient for volatile organic compounds in dilute aqueous systems. In *Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association*, Cincinnati, OH, June 17-21, 1913-1922, 1990.

Breiter, W. A., J. M. Baker i W. C. Koskinen, Direct measurement of Henry's constant for S-ethyl N,N-di-n-propylthiocarbamate, *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(4), 1624-1629, 1998.

Cliath, M. M., W. F. Spencer, W. J. Farmer, T. D. Shoup i R. Glover, Volatilization of S-ethyl n,n-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and

after flood irrigation of an alfalfa field, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 610-613, 1980.

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.

Ericson, J., EPTC: Physical properties: Lab Project Number: ENV-030: RR 90-422B. ICI Americas Inc., 50, 1991.

Freed, V. H., R. Hague i J. Verneti, Thermodynamic properties of some carbamates and thiolcarbates in aqueous solution, *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1121-1123, 1967.

Fuller, E. N., P. D. Schettler i J.C. Giddings, A new method for predicting binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.*, 58, 19-27, 1966.

Gierke, J. S., N. J. Hutzler i J.C. Crittenden, Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil, *Water Resour. Res.*, 26, 1529-1547, 1990.

Goss, K., Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand, *Environ. Sci. Technol.*, 26(11), 2287-2294, 1992.

Goss, K., Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, 27(10), 2127-2132, 1993.

Gray, R. A. i A. J. Weierich, Factors affecting the vapor loss of EPTC from soils. *Weeds*, 13, 141-147, 1965.

Grifoll, J. i Y. Cohen, Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases, *J. Hazard. Mater.*, 37, 445-457, 1994.

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.

Haenel H. i J. Siebers, Lindane volatilization under field conditions: estimation from residue disappearance and concentration measurements in air, *Agricultural and forest meteorology*, 76, 237-257, 1995.

Harper, L. A., G. H. McDowell, G. H. Willis, S. Smith i L. M. Southwick, Microclimate effects on toxaphene and DDT volatilization from cotton plants, *Agronomy Journal*, vol. 75, 295-302, 1983.

Hayduck, W., B. S. Minhas i J. Lan, Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids, *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 295-299, 1982.

Hussain, A., S. H. Tirmazi, U. Maqbool, M. Así i F. A. Chaughtai, Studies of the effects of temperature and solar radiation on volatilization, mineralization and binding of ¹⁴C-DDT in soil under laboratory conditions, *J. Environ. Sci. Health*, B29, 141-151, 1994.

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.

Jin, Y., T. Streck, i W. A. Jury, Transport and biodegradation of toluene in unsaturated soil. *Journal of contaminant hydrology*, 17, 111-127, 1994.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, III. Application of screening model, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 573-579, 1984b.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, IV. Review of experimental evidence, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 580-586, 1984c.

Jury, W. A.; W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, I. Model description, *J. Environ. Qual.*, 12(4), 558-564, 1983.

Jury, W. A., W. F. Spencer, i W. J. Farmer, Behavior assessment model for trace organics in soil, II. Chemical classification and parameter sensitivity, *J. Environ. Qual.*, 13(4), 567-572, 1984a.

Karickhoff, S. W., D. S. Brown i T. A. Scott, Sorption of hydrophobic pollutants on natural water sediments, *Water Resour. Res.*, 13, 241-248, 1979.

Karimi, A. A., J. W. Framer, i M. M. Cliath, Vapor-phase diffusion of benzene in soil. *J. Environ. Qual.*, 16, 38-43, 1987.

Kenaga E. E. i C. A. I. Goring. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in biota, *American Society for testing and Materials, 3th aquatic toxicology symposium*, October 17-18, New Orleans, LA. Philadelphia, PA: ASTM, Special technical Publication (STP) 707, 1980.

Kucklick, J. R., D. A. Himckley i T. F. Bidleman, Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature, *Mar. Chem.*, 34, 197-209, 1991.

Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, 6th Edition, VII/5^a, 1969.

Lee, J. F., J. R. Crum i S. A. Boyd, Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1365-1372, 1989.

Lindberg, S. E., K. H. Kim, T. P. Meyers, i J. G. Owens, Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapors: tests over contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 126-135, 1995.

Lindstrom, F. i W. T. Piver, Vertical transport and fate of low-water-solubility chemicals in unsaturated soils, *J. Hydrol.* 82, 93-141, 1985.

Mackay, D. i W. Y. Shiu, A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 1175-1199, 1981.

Mackay, D., W. Y. Shiu, A. Bobra, J. Billinton, E. Chau, A. Yuen, C. Ng i F. Szeto, Volatilization of organic pollutants from water, *EPA 600/3-82-019*, 1982.

Mayer, R., J. Letey i W. J. Farmer, Models for predicting volatilization of soil-incorporated pesticides, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 563-568, 1974.

Montgomery, J. H. i L. M. Welkom, Groundwater chemicals desk reference, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1990.

Nassar I. N. i R. Horton, Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 1. Theoretical development, *J. Hazard. Mater.*, B(69), 151-167, 1999.

Nassar I. N., L. Ukrainczyk i R. Horton, Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 2. Experimental and numerical studies for benzene, *J. Hazard. Mater.*, B(69), 169-185, 1999.

Ong, S. K. i L. W. Lion, *Water Res.*, 25, 29-36, 1991.

Parmelee, 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.

Patankar, S. V., *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York, 1980.

Petersen, L. W., Y. H. El-Farhan, P. Moldrup, D. E. Rolston i T. Yamaguchi, Transient diffusion, adsorption, and emission of volatile organic vapors in soils with fluctuating low water contents, *J. Environ. Qual.*, 25, 1054-1063, 1996.

Piver, W. T. i F. T. Lindstrom, Mathematical models for describing transport in the unsaturated zone of soils. A : O. Hutzinger (Editor), *Handbook of Environmental Chemistry*, 5, Part A. Water pollution. Springer, Berlin, 128-259, 1991a.

Piver, W. T. i F. T. Lindstrom, Numerical methods for describing chemical transport in the unsaturated zone of the subsurface, *J. Contam. Hydrol.*, 8, 243-262, 1991b.

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky i W. T. Vetterling, *Numerical*

recipies, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

Rana, G. i M. Mastrorilli, ammonia emissions from fields treated with green manure in a Mediterranean climate, *Agricultural and Forest Meteorology*, 90, 265-274, 1998.

Reid, R. C., T. C. Sherwood i J. M. Prausnitz, Properties of gases and liquids, 3rd edition, Mc Graw-Hill, New York, 1977.

Rosenbloom, J., P. Mock, P. Lawson, J. Brown i H. J. Turin, Application of VLEACH to vadose zone transport for VOCs at an Arizona superfund site, *Groundwater Monit. Remediat.*, 159-169, 1993.

Ryan, P. A. i Y. Cohen, Diffusion of sorbed solutes in gas and liquid phases of low-moisture soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 341-346, 1990.

Sander R., 1999, Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Version 3. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>

Schwarz, F. P. i J. Miller, Measurement of the solubilities of slightly soluble organic liquids in water by elution chromatography, *Anal. Chem.*, 52, 2161-2164, 1980.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P.M. i D.M. Imboden, *Environmental organic chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1993.

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.

Snider, J. R. and G. A. Dawson. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: Concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *J. Geophys. Res.*, 90D, 3797-3805, 1985.

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.

Thomas, H. R. i W. J. Ferguson, A Fully coupled heat and mass transfer model incorporating contaminant gas transfer in an unsaturated porous media, *Computers and Geotechnics*, 24, 65-87, 1999.

USEPA. Air and steam stripping of toxic pollutants. Tech.Rep. *EPA-68-03-002*, Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA, 1982.

Voudrias, E. A. i C. Li, Benzene vapor transport in unsaturated soil: adequacy of the diffusion equation. *J. Hazard. Mater.*, 34, 295-311, 1993.

Walker, A., D. M Farrant, J. H. Bryant i A. Pauline, The efficiency of herbicide incorporation into soil with different implements. *Weed Research*, 16, 391-397, 1976.

Wang, D., S. R. Yates, i F. F. Ernst, Calibration and testing of a dynamic flow-through chamber for field determination of methyl bromide volatilization flux, *Atmospheric Environment*, 31, 4119-4123, 1997.

Wang, D., S. R. Yates, J. Gan i J. A. Knuteson, Atmospheric volatilisation of methyl bromide, 1,3-dichloropropene, and propargyl bromide through two plastic films: transfer coefficient and temperature effect, *Atmospheric Environment*, 33, 401-407, 1999.

Yates, S. R., F. F. Ernst, J. Gan, F. Gao i M. V. Yates, Methyl bromide emissions from a covered field: II. Volatilisation, *J. Environ. Qual.*, 25, 192-202, 1996.

TAULES

Taula 4.2. Dependència amb la temperatura i la humitat relativa del coeficient d'adsorció [Goss, 1992]

| Coeficients | Etanol | 1,3-diclorbenzè |
|----------------|------------|-----------------|
| A ^a | 3.561·e-10 | 1.251·e-9 |
| B | 5689 | 4571 |
| C | 0.0367 | 0.0313 |

^a Valor calculat a partir de les dades de Goss [1992] i considerant una T=298K i RH=50%

Taula 4.3. Propietats seleccionades pel tipus de terra i les relacions de Brooks i Corey

| | Baker | Parmele |
|---|----------|----------|
| θ_{sat} (m ³ /m ³) | 0.501 | 0.388 |
| θ_{res} (m ³ /m ³) | 7.5·e-3 | 5e-3 |
| K_s (m/s) | 9.167e-7 | 1.989e-6 |
| ψ_b (m) | -0.472 | -0.08 |
| λ | 0.328 | 0.145 |

Taula 4.4. Paràmetres meteorològics usats en la simulació

| | Baker | Parmele |
|-------------------------|-------|---------|
| Turbiditat de l'aire | 2 | 2 |
| Fracció núvols | 0 | 0 |
| Humitat relativa (%) | 70 | 70 |
| Alçada rugositat (m) | 0.01 | 0.01 |
| Alçada referència (m) | 2 | 2 |
| Velocitat de vent (m/s) | 4 | 4.68 |

FIGURES

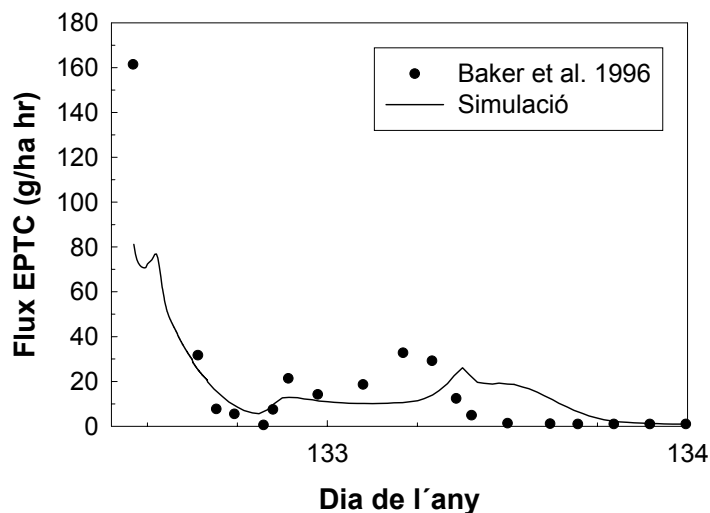


Fig. 4.1. Fluxos de volatilització mesurats i simulats per l'EPTC.

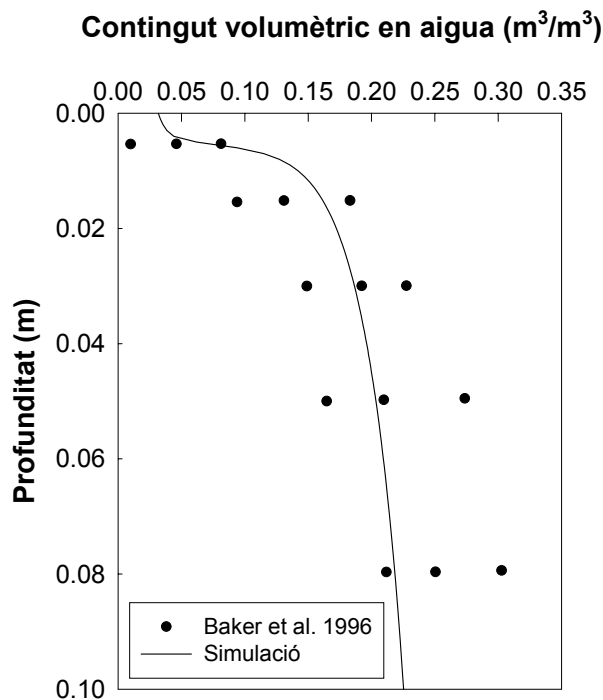


Fig. 4.2. Perfil del contingut volumètric en aigua el dia següent a l'aplicació de l'herbicida.

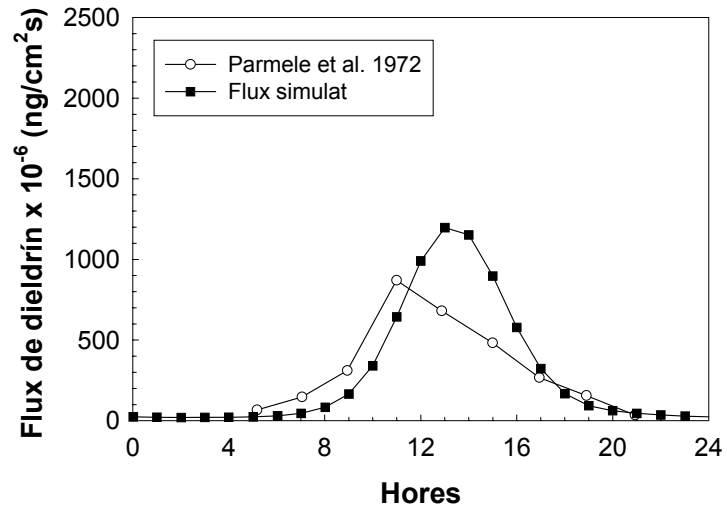


Fig. 4.3. Variació diària del flux de volatilització del dieldrín.

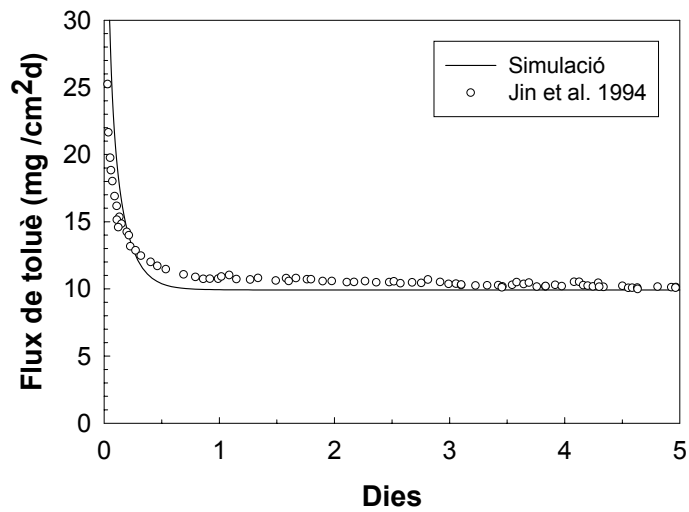


Fig. 4.4. Comparació del flux de volatilització simulat i mesurat del toluè.

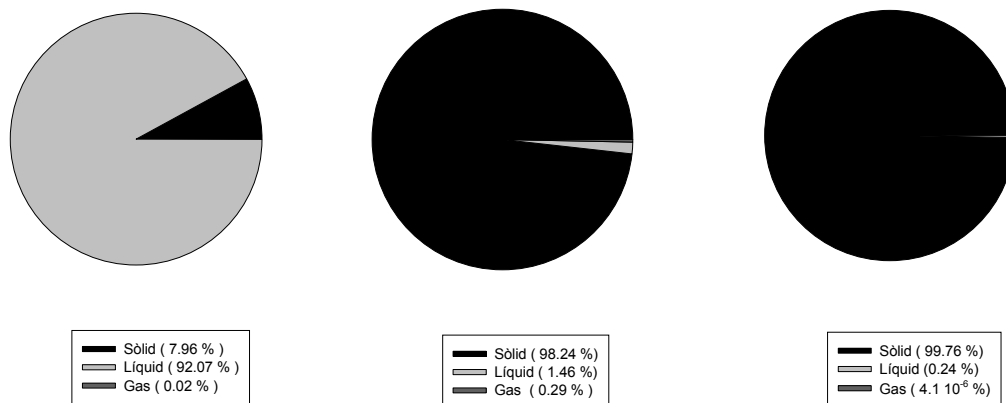


Fig. 4.5. Partició de l'etanol, 1,3-diclorbenzè i lindà en les diferents fases que componen el sòl.

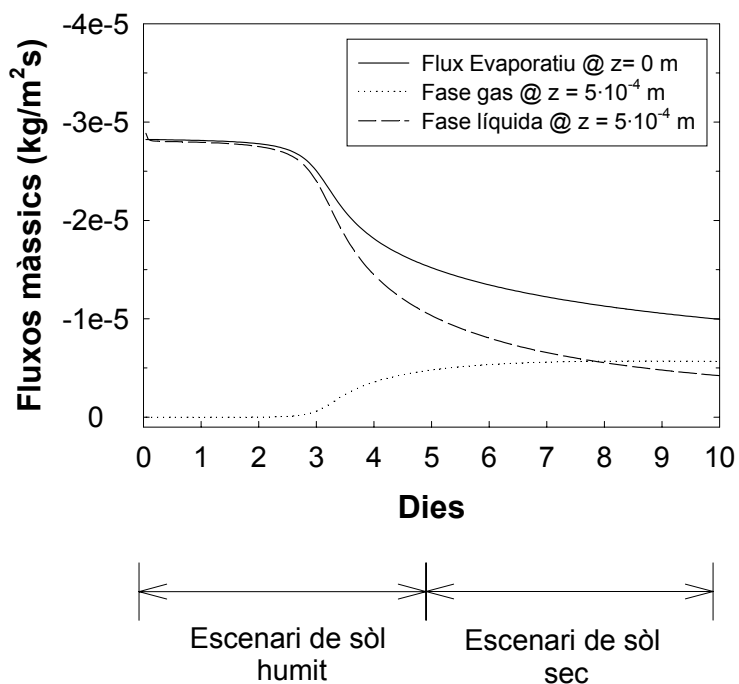


Fig. 4.6. Evolució del flux evaporatiu a la superfície juntament amb els fluxos d'aigua en fase líquida i en fase gas a la superfície (a $z=5 \cdot 10^{-4}$ m) en condicions isotèrmiques ($T=22^\circ\text{C}$) en els dos escenaris de sòl, humit i sec.

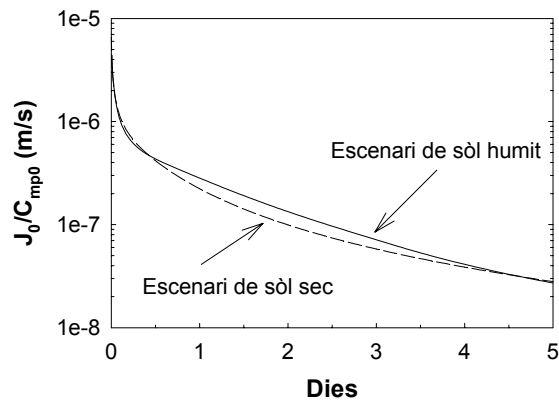


Fig. 4.7. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

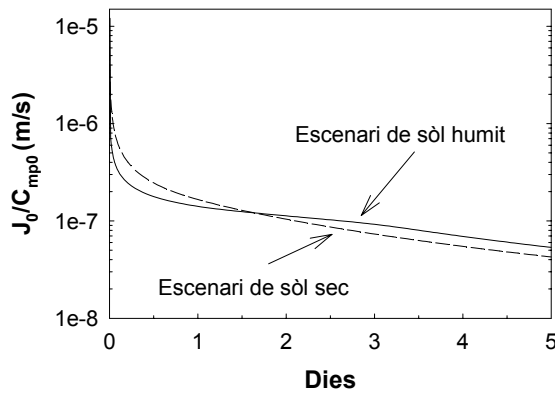


Fig. 4.8. Evolució del flux de volatilització per l'1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

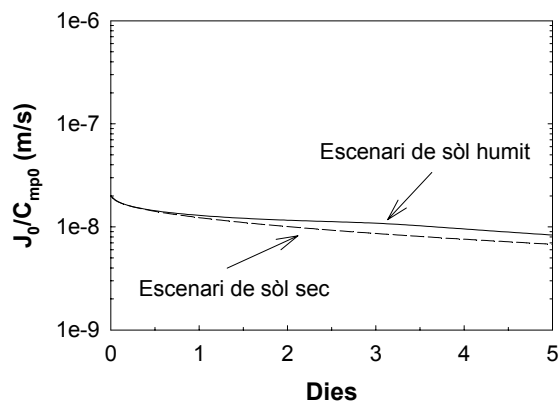


Fig. 4.9. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions isotèrmiques en els escenaris de sòl humit i sec.

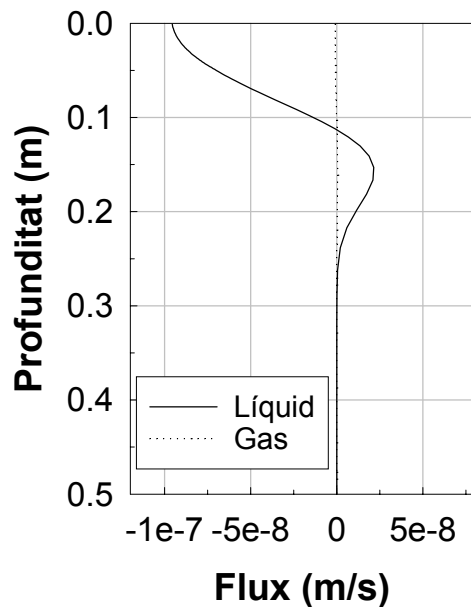


Fig. 4.10.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

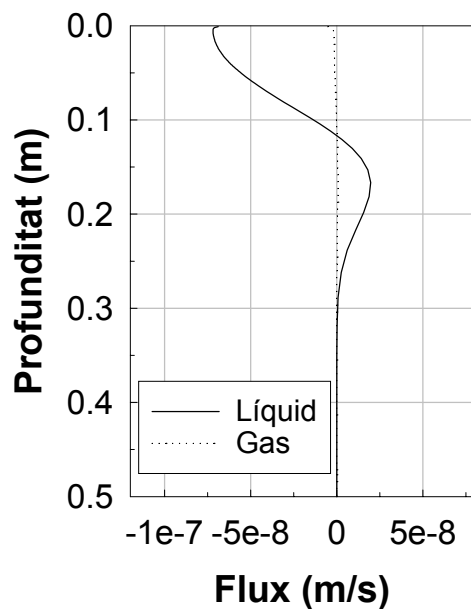


Fig. 4.10.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.

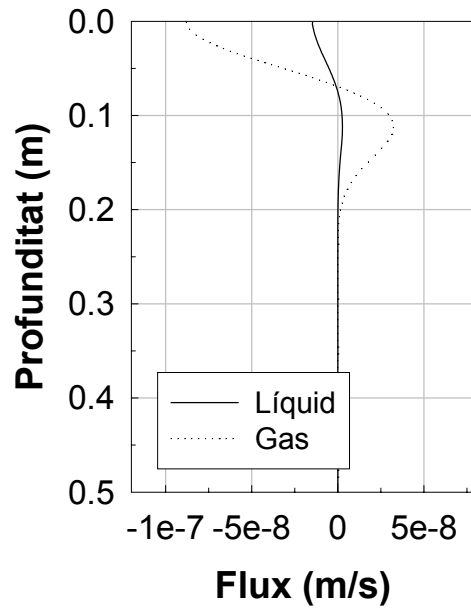


Fig. 4.11.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

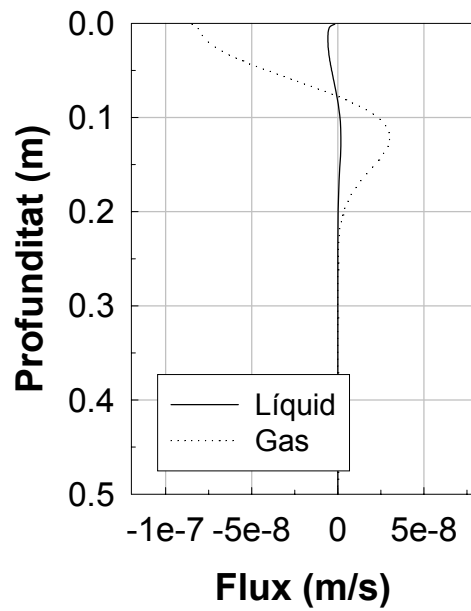


Fig. 4.11.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.

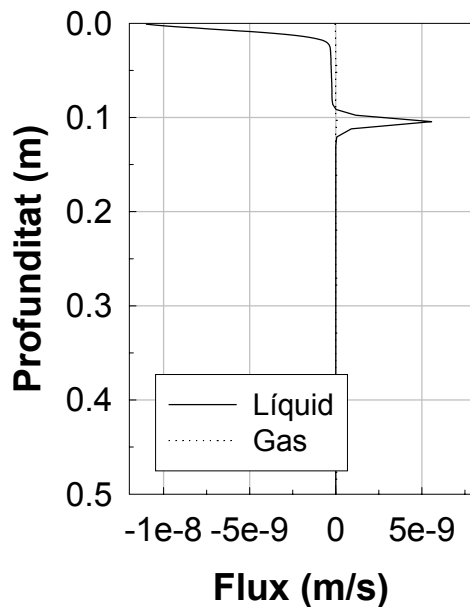


Fig. 4.12.a Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

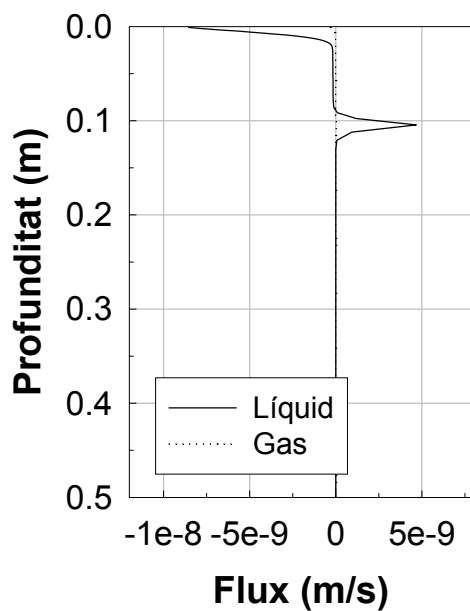


Fig. 4.12.b Perfil dels fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl sec.

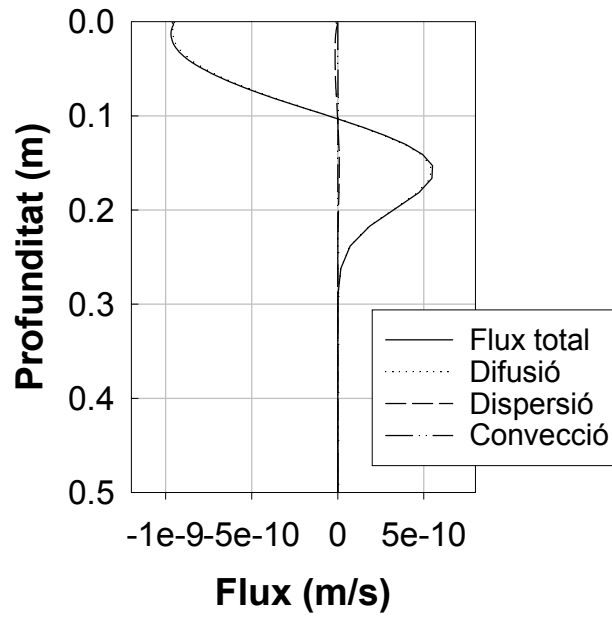


Fig. 4.13.a Perfil dels diferents fluxos en fase gas de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

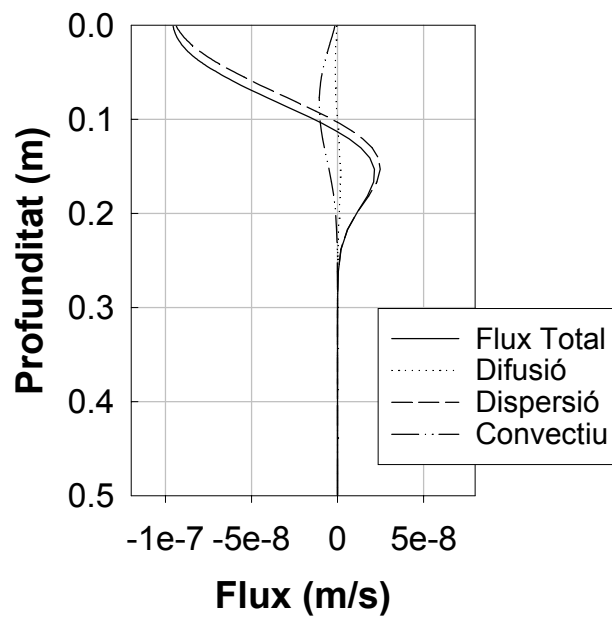


Fig. 4.13.b Perfil dels diferents fluxos en fase líquida de l'etanol. Dades corresponents a les 12 h del dia 2 en l'escenari de sòl humit.

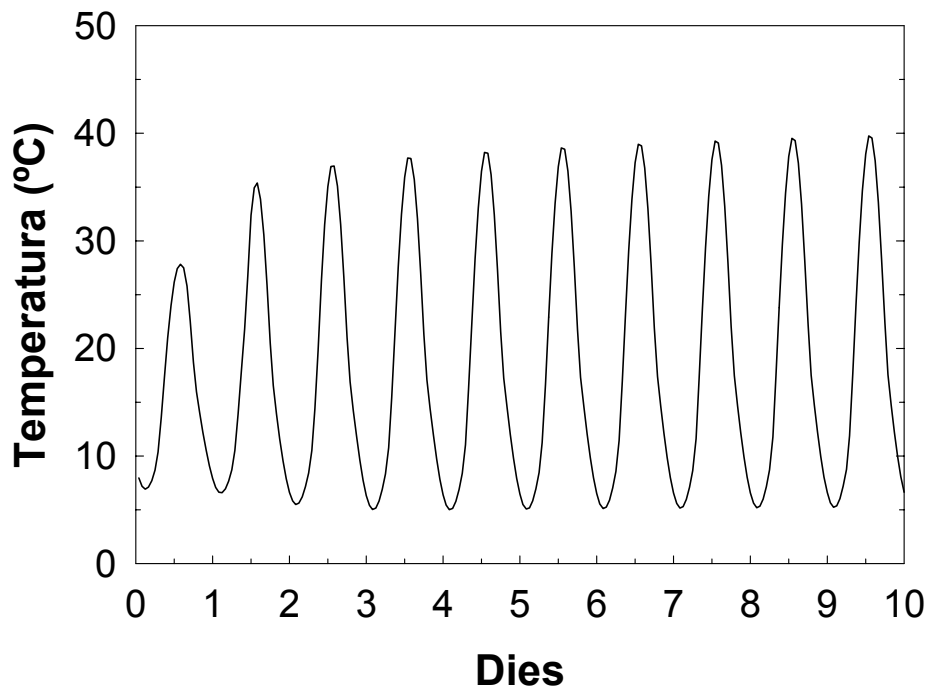


Fig. 4.14. Evolució de la temperatura de la superfície del sòl en el període que comprèn els escenaris de sòl humit i sec.

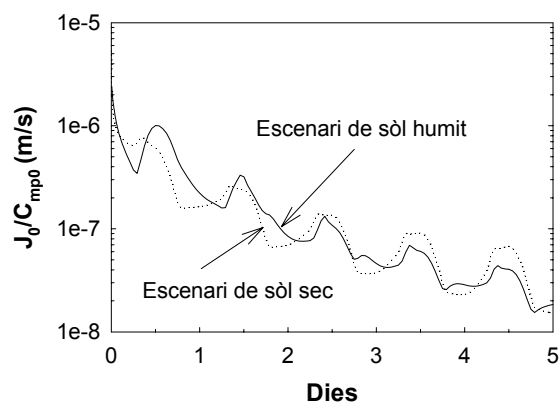


Fig. 4.15. Evolució del flux de volatilització de l'etanol en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sol humit i sec.

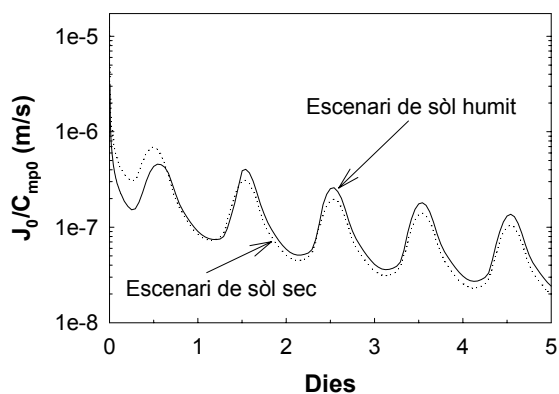


Fig. 4.16. Evolució del flux de volatilització de l'1,3-diclorbenzè en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sol humit i sec.

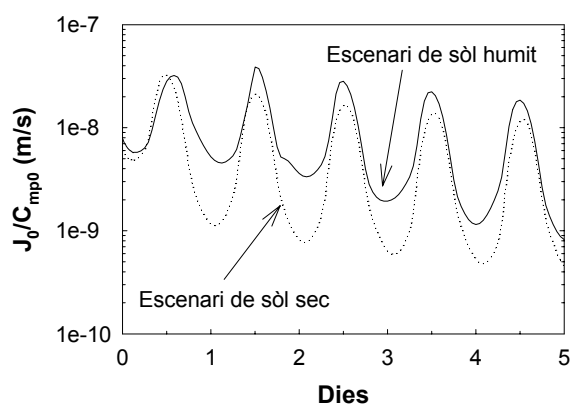


Fig. 4.17. Evolució del flux de volatilització del lindà en condicions no isotèrmiques en els escenaris de sol humit i sec.

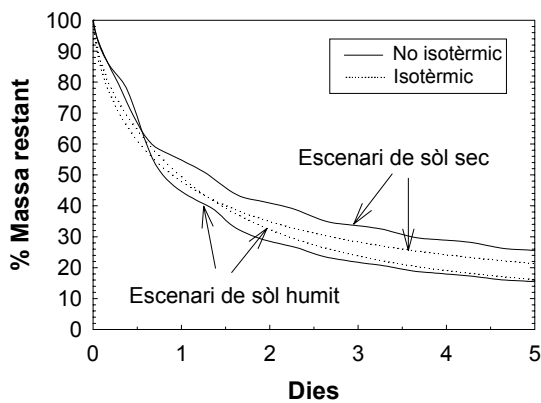


Fig. 4.18. Evolució de la massa restant d'etanol en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.

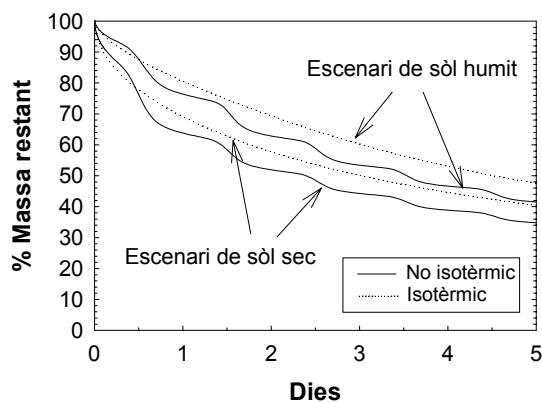


Fig. 4.19. Evolució de la massa restant de 1,3-diclorbenzè en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.

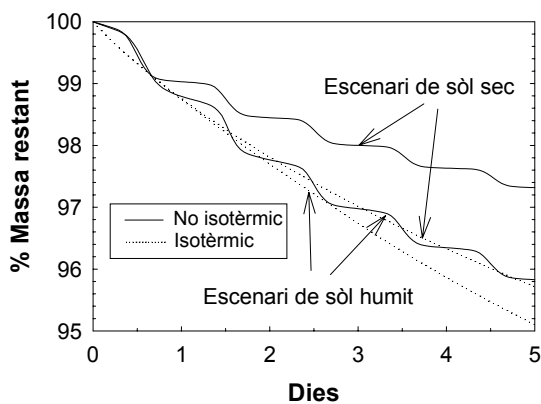


Fig. 4.20. Evolució de la massa restant de lindà en condicions isotèrmiques i no isotèrmiques i en els dos escenaris de sòl, humit i sec.

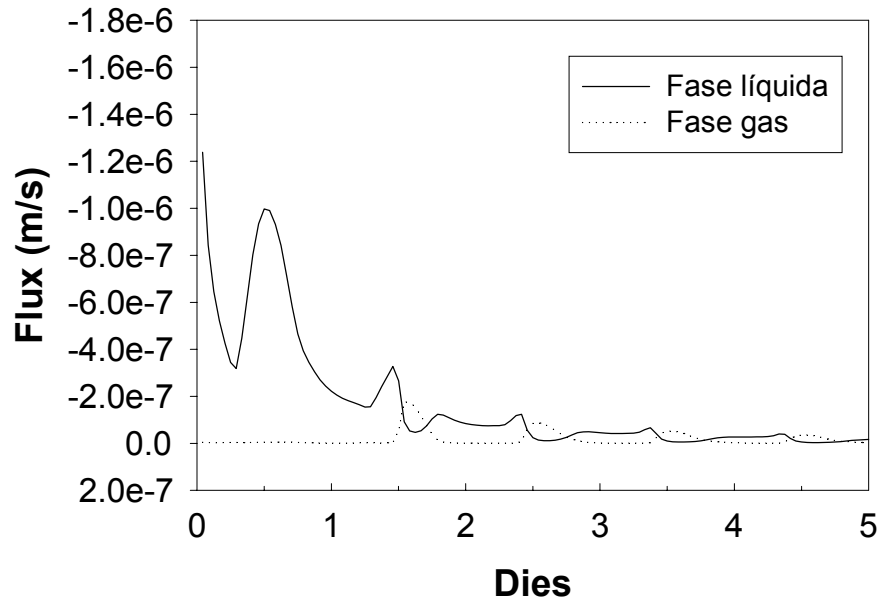


Fig. 4.21.a Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

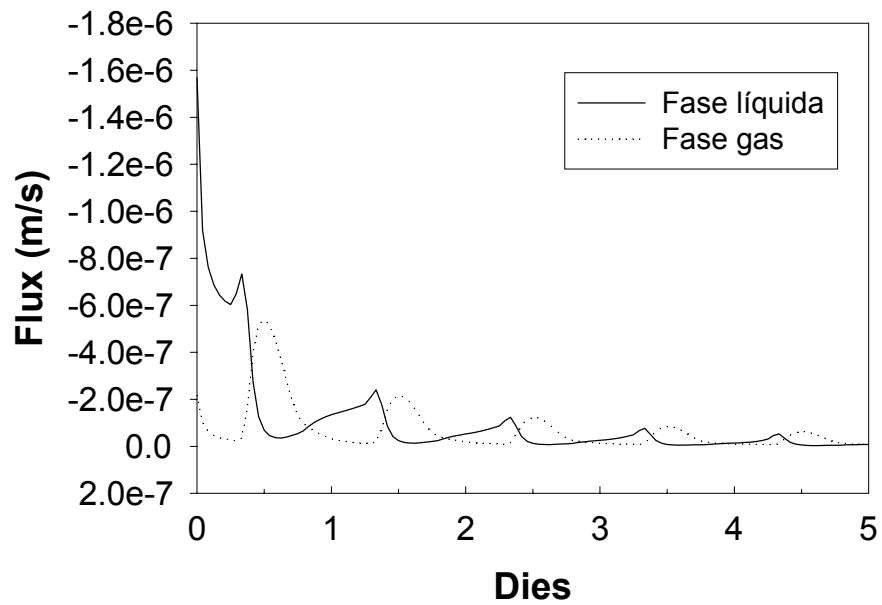


Fig. 4.21.b Evolució dels fluxos d'etanol en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec

Fig. 4.22. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.

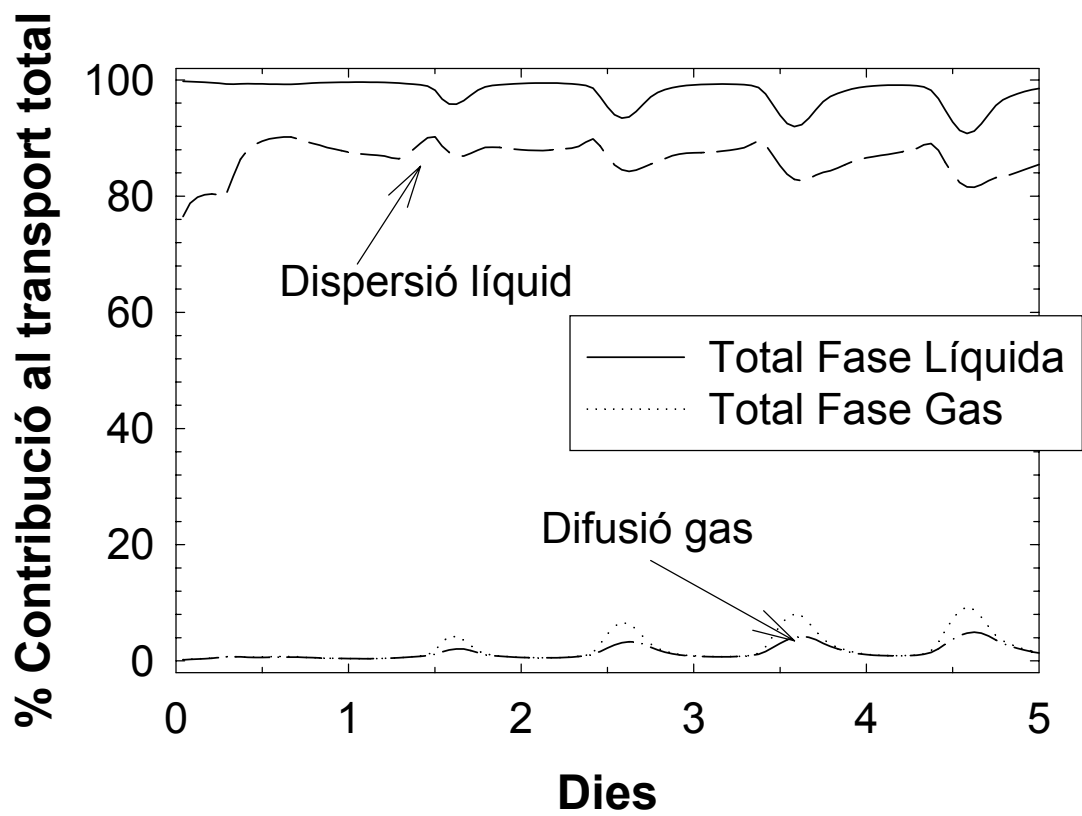


Fig. 4.23. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'etanol en l'escenari de sòl sec.

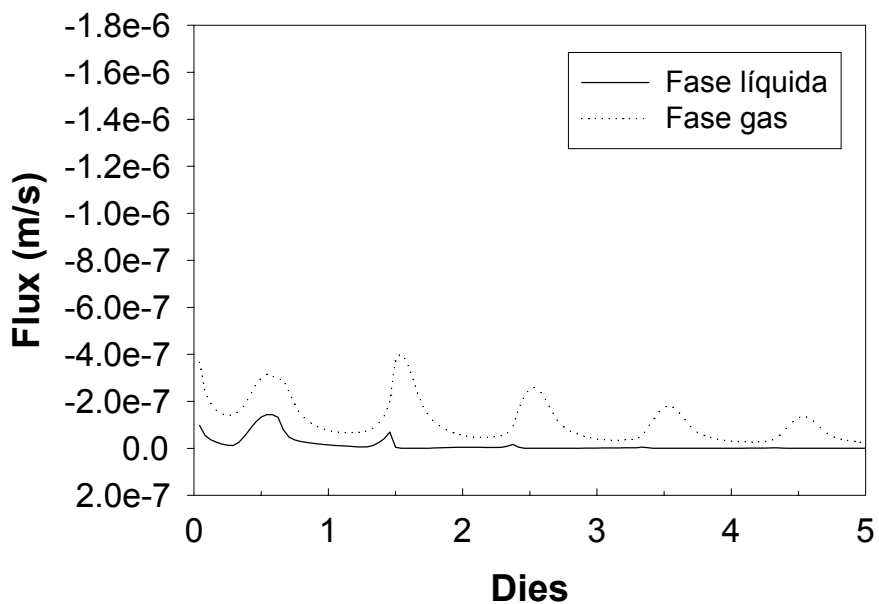


Fig. 4.24.a Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

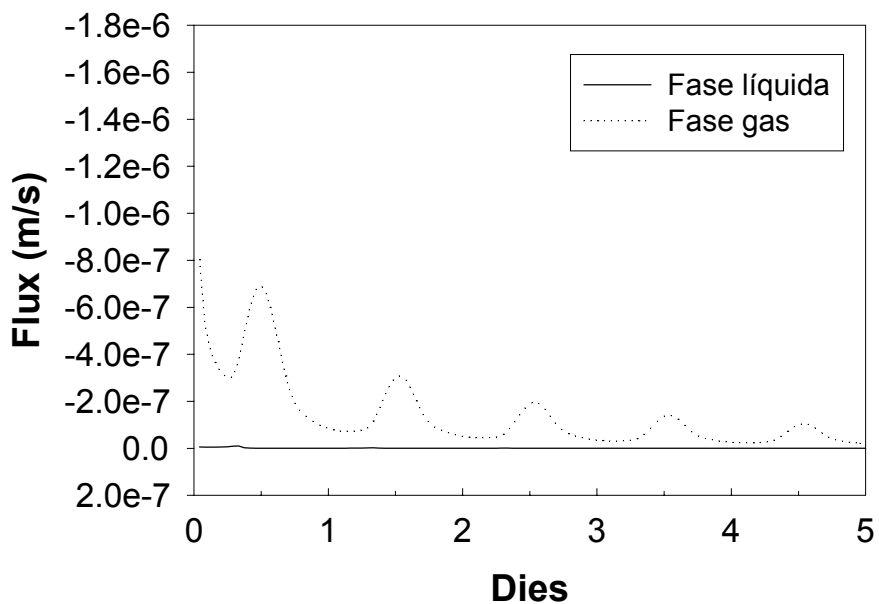


Fig. 4.24.b Evolució dels fluxos d'1,3-diclorbenzè en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.

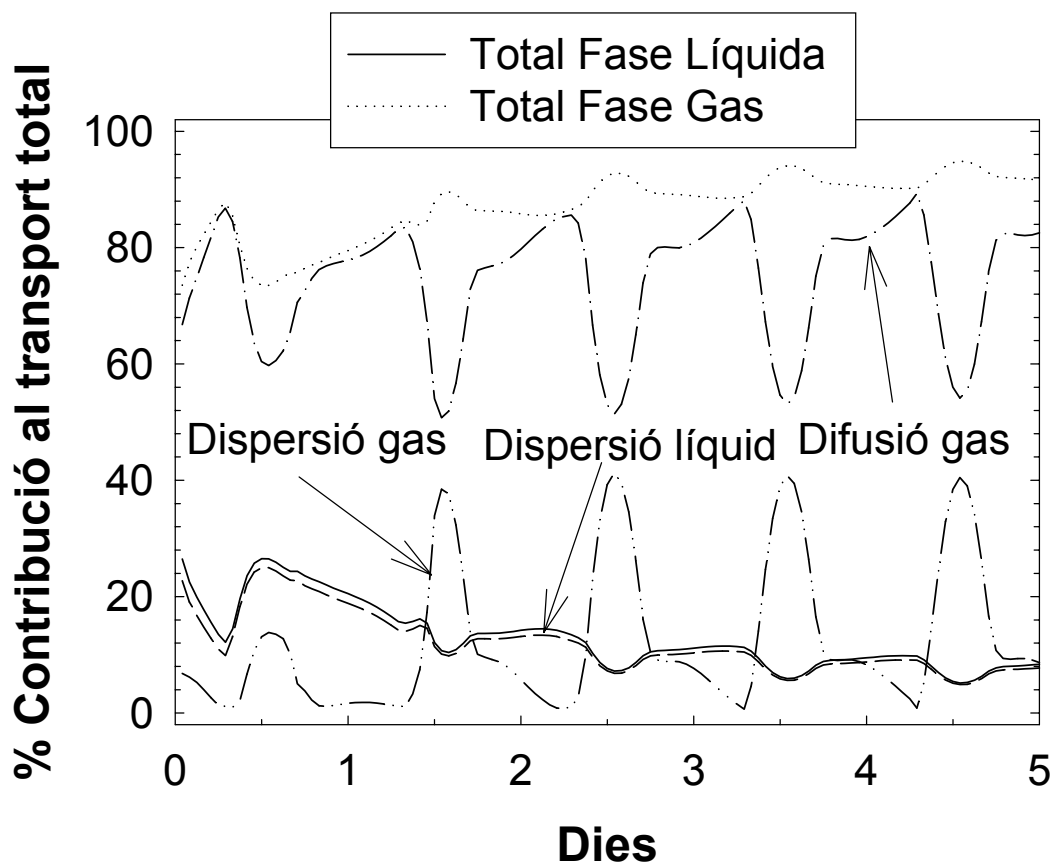


Fig. 4.26. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas d'1,3-diclorbenzè en l'escenari de sòl humit.

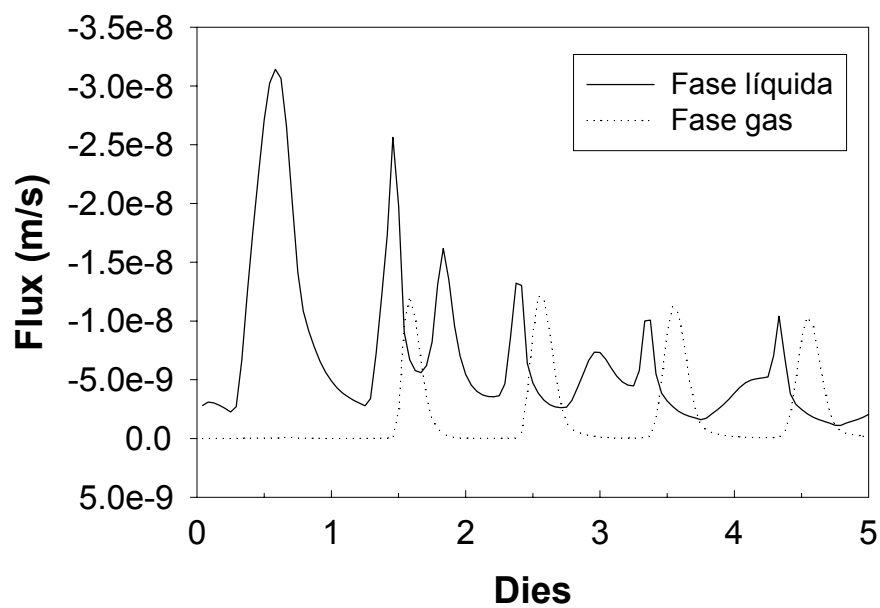


Fig. 4.27.a Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl humit.

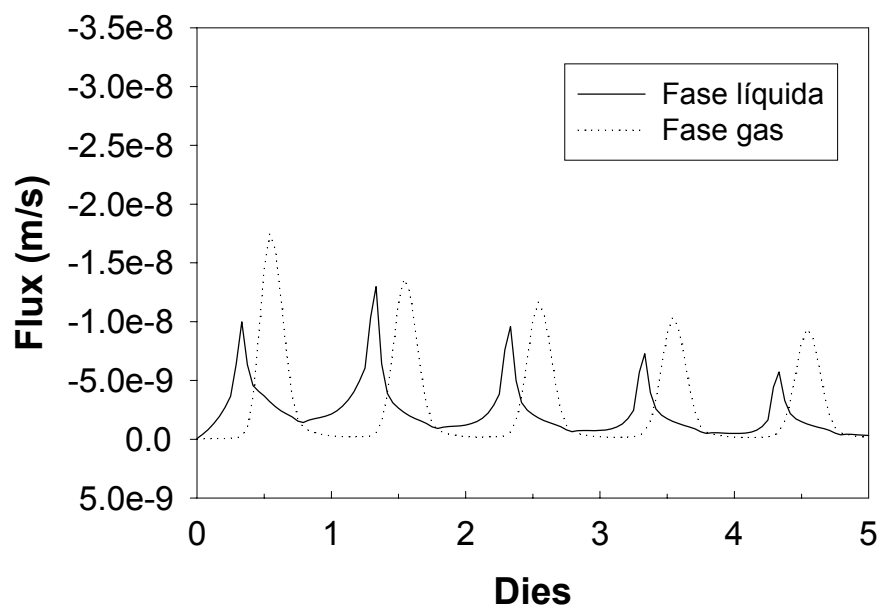


Fig. 4.27.b Evolució dels fluxos de lindà en fase líquida i en fase gas a la superfície en l'escenari de sòl sec.

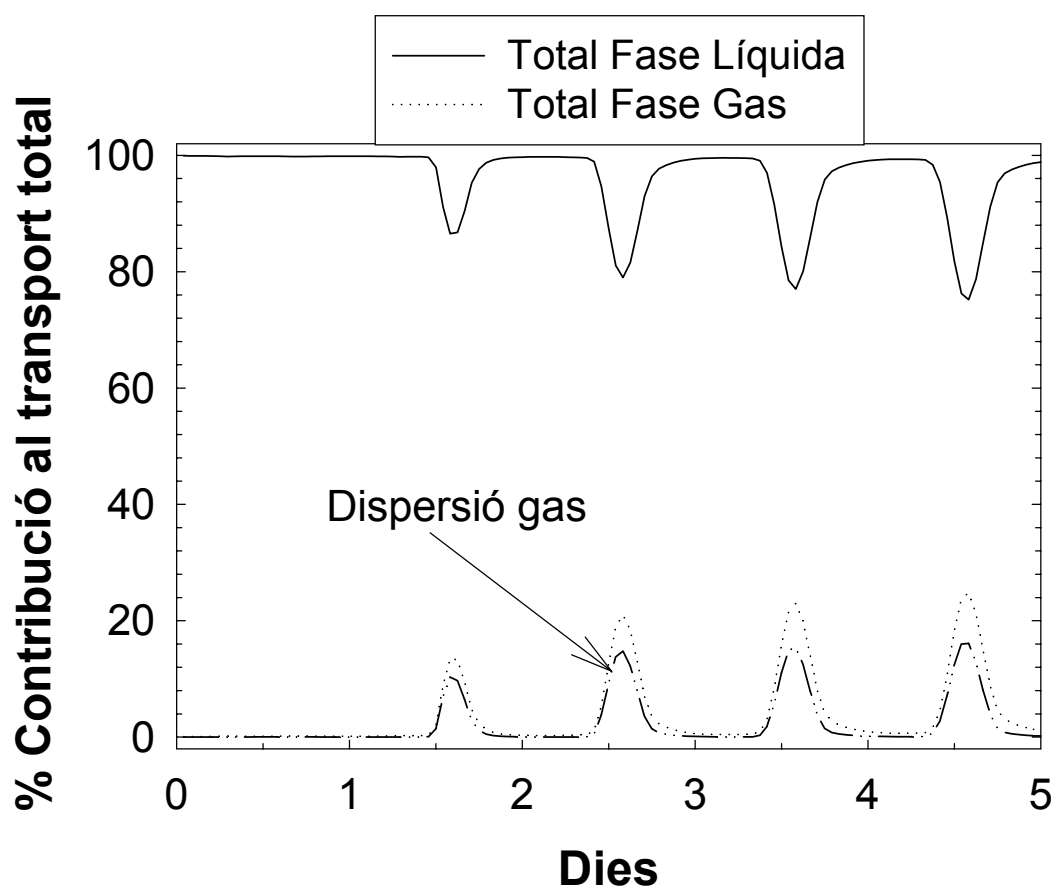


Fig. 4.29. Contribució dels fluxos en fase líquida i gas del lindà en l'escenari de sòl humit.

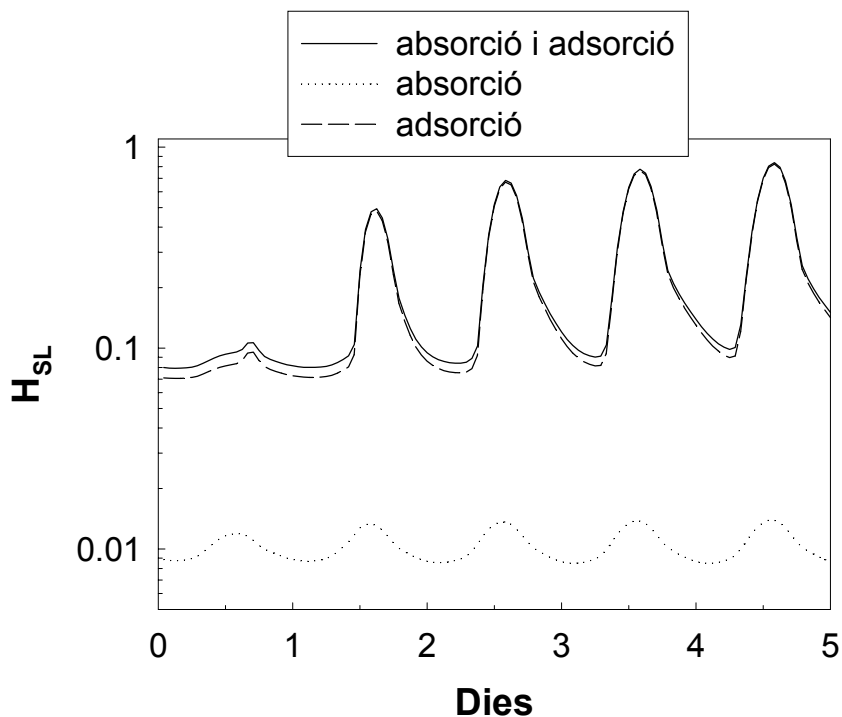


Fig. 4.30. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'etanol i l'escenari de sòl humit.

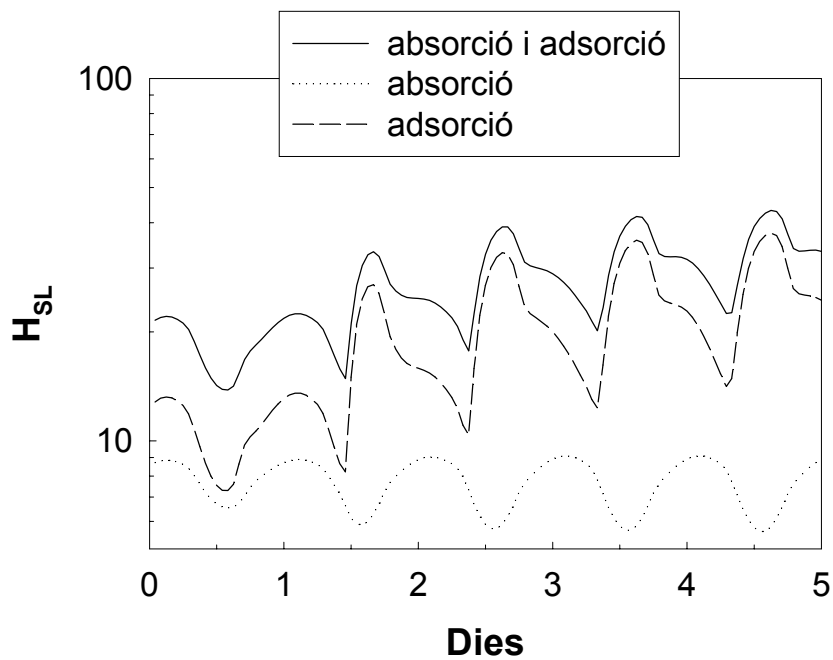


Fig. 4.31. Evolució del coeficient de partició H_{SL} a la superfície segons el procés considerat. Resultats per a l'1,3-diclorbenzè i l'escenari de sòl humit.

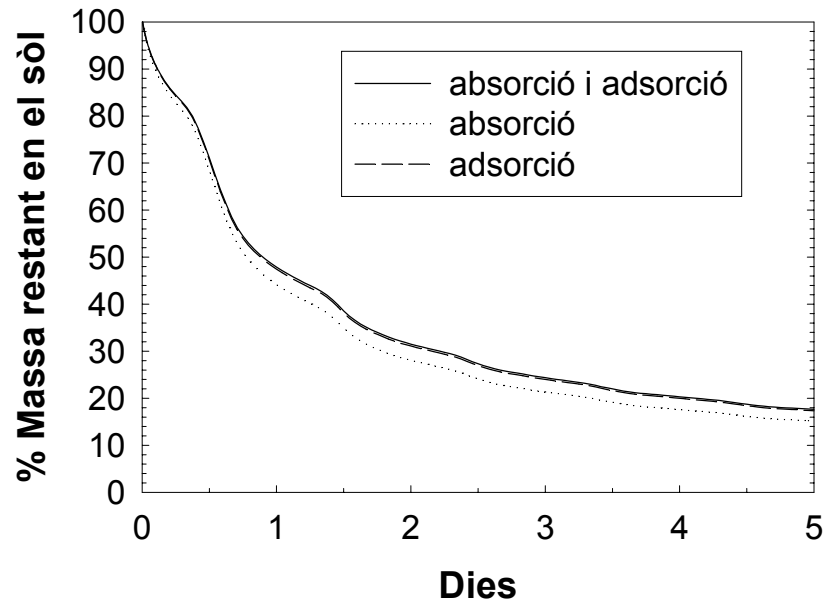


Fig. 4.32. Evolució de la massa restant d'etanol depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit

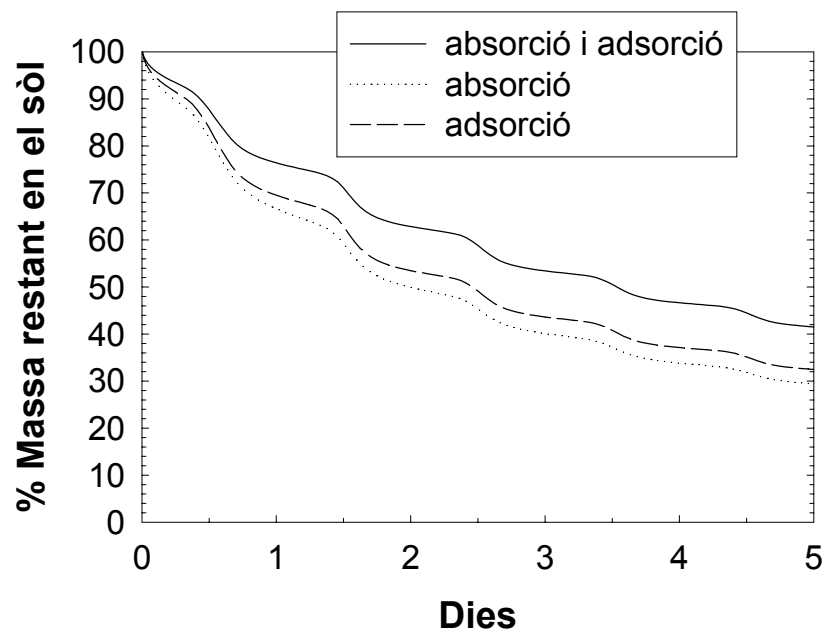


Fig. 4.33. Evolució de la massa restant d'1,3-diclorbenzè depenent del tipus de sorció considerat, en l'escenari de sòl humit

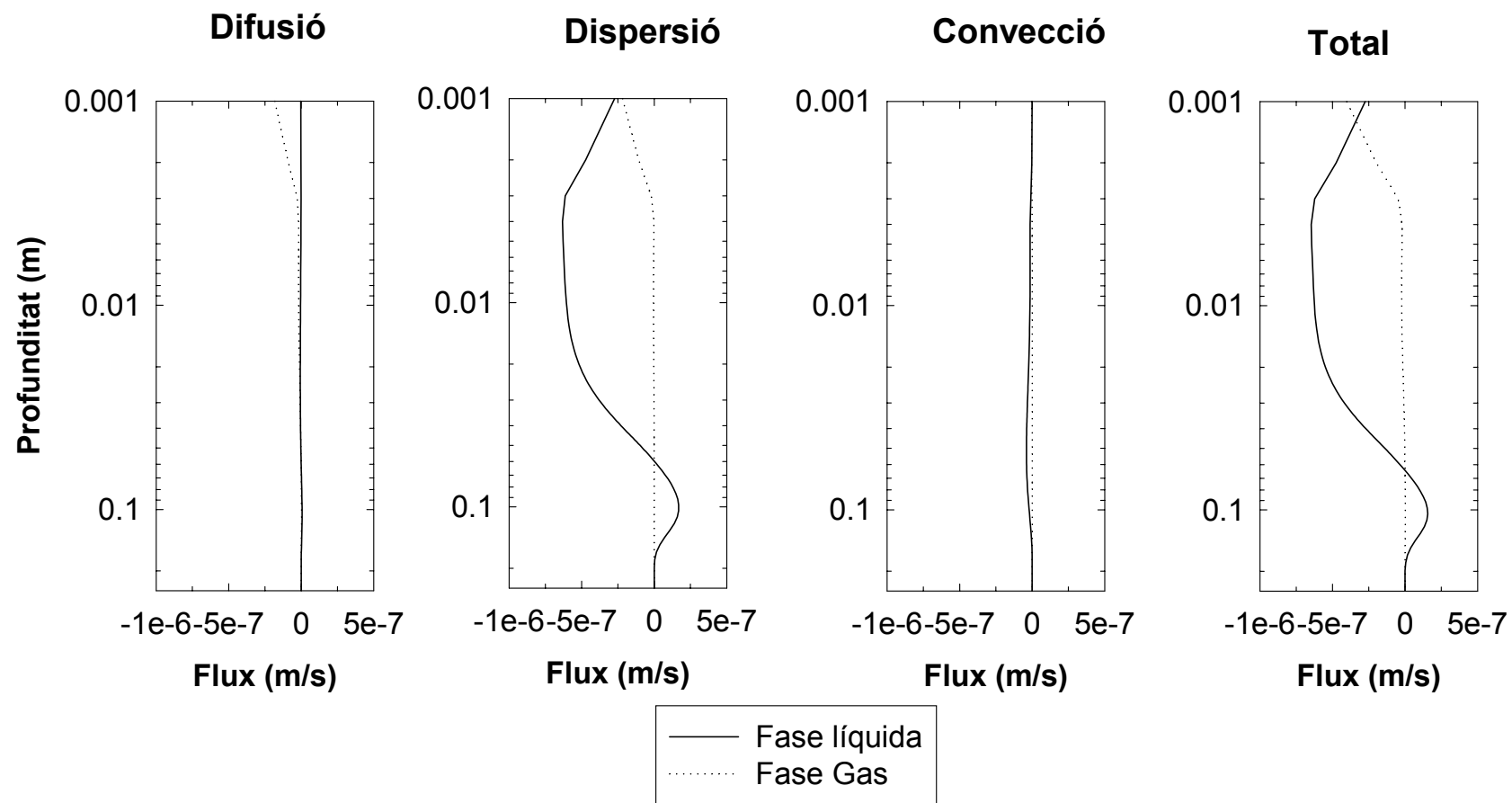


Fig. 4.22. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'etanol corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.

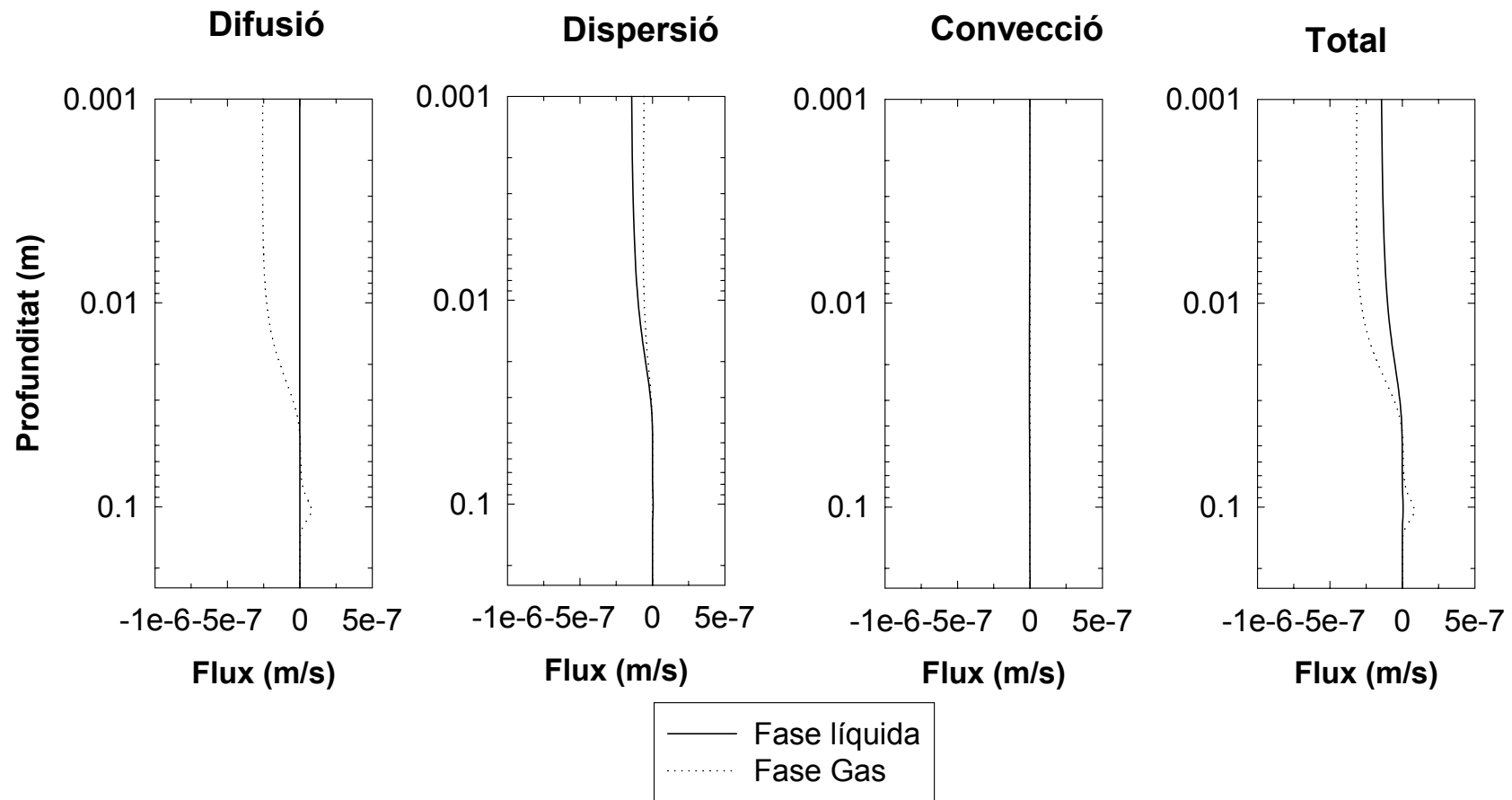


Fig. 4.25. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas de l'1,3-diclorbenzè corresponents a les 13 h del dia 1 en l'escenari de sòl humit.

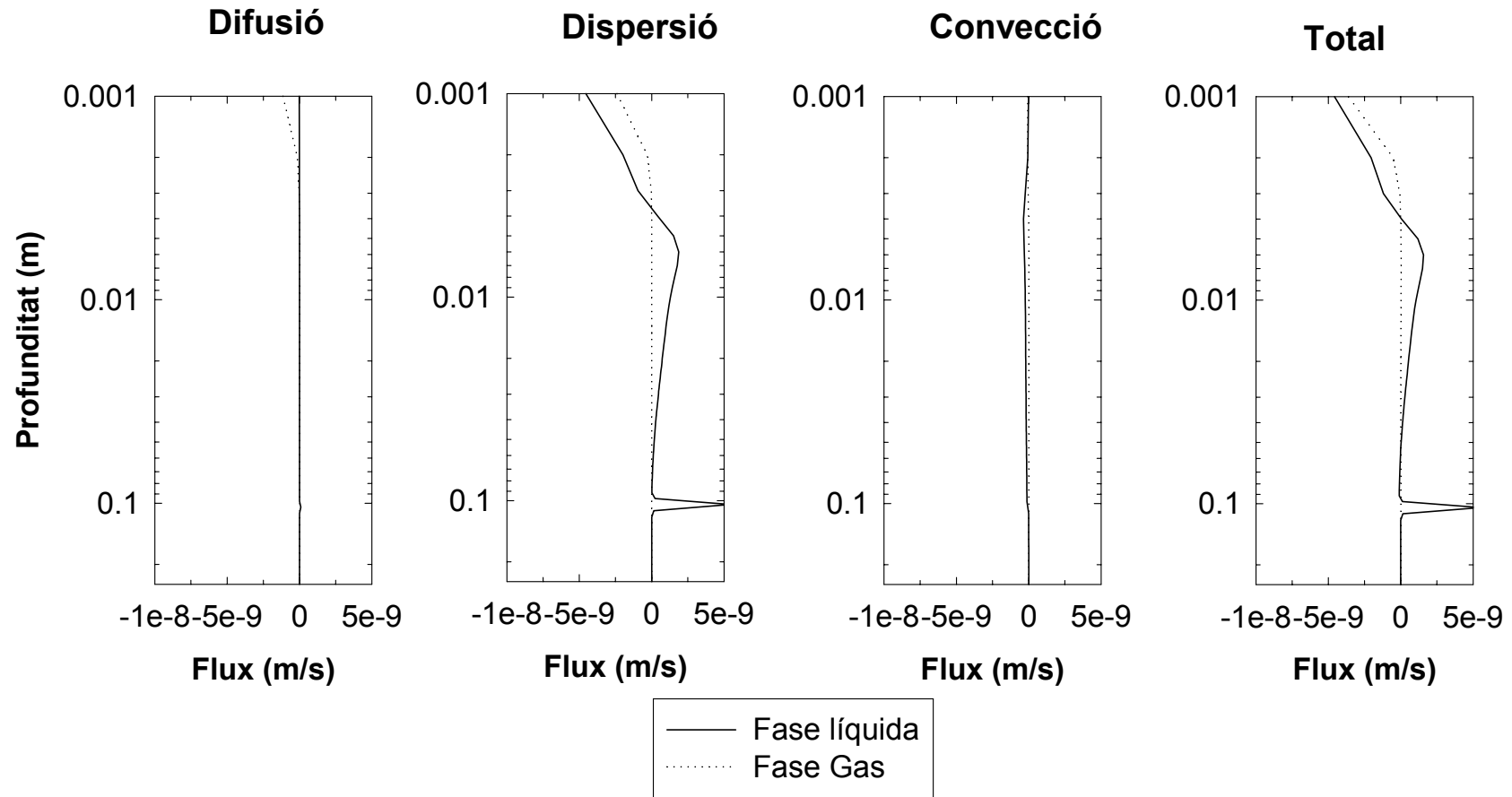


Fig. 4.28. Perfil dels diferents fluxos en fase líquida i en fase gas del lindà corresponents a les 10 h del dia 1 en l'escenari de sòl sec.

Taula 4.1. Propietats fisicoquímiques dels compostos

| Propietat | EPTC | Dieldrín | Toluè | Etanol | 1,3-diclorbenzè | Lindà |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Difusió molecular en aire D_g , (m ² /s) | 5.8 e-6 ^a | 4.3·e-6 ^g | 8.21 e-6 ^a | 1.02 e-5 ^A | 6.9·e-6 ^E | 5.8 e-6 ^E |
| Difusió molecular en aigua D_l , (m ² /s) | 5.5·e-10 ^b | 5·e-10 ^g | 7.8 e-10 ^k | 1.24·e-9 ^B | 7.9·e-10 ^F | 5.5 e-10 ^F |
| Solubilitat en aigua, (kg/m ³) | 0.37 ^c | 1.4·e-4 ^h | 7.3e-3 ^l | 1000 | 123·e-3 ^G | 7.3e-3 ^L |
| Coefficient de Partició Gas/Liq H_{GL} | 6.948·e-4 ^d | 4.524·e-4 ⁱ | 0.28 ^m | 2.151·e-4 ^C | 0.146 ^H | 1.485e-4 ^M |
| Coefficient de Partició Sol/Liq H_{SL} ^j | 41.42 | 258 | 4.11 | 1.06·e-2 | 7.314 | 102.3 |
| Coefficient de Partició Carboni Orgànic/Aigua, K_{oc} | 1563 ^e | 9736 ^h | 155 ^m | 0.2 ^D | 138 ^I | 1930 ^N |
| Entalpia de Solució, $\Delta_{sol}H_2$, (kJ/kg) | 4464 ^f | 5000 ⁿ | 5000 ⁿ | 6600 ^C | 2400 ^K | 5500 ^L |

^a Utilitzant la correlació de *Fuller et al.* [1966]

^b Utilitzant la correlació de *Hayduck et al.* [1982]

^c *Freed et al.* [1967]

^d *Ericson* [1991]

^e *Kenaga et al.* [1980]

^f *Breiter et al.* [1998]

^g *Cohen i Ryan* [1989]

^h *Jury et al.* [1984c]

ⁱ *Mackay i Shiu.* [1981]

^j On $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{particle}$ ($\rho_{particle} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ i $f_{oc} = 0.01$)

^k *Grifoll i Cohen* [1994]

^l *Schwarz et al.* [1980]

^m *Karickhoff et al.* [1979]

ⁿ *Bissonette et al.* [1990]

^A *Reid et al.* [1977]

^B *Landolt-Börnstein* [1969]

^C *Snider i Dawson* [1985]

^D *Karickhoff et al.* [1981]

^E Utilitzant la correlació de *Fuller et al.* [1966]

^F Utilitzant la correlació de *Hayduck et al.* [1982]

^G *Mackay et al.* [1982]

^H *Mackay i Shiu* [1981]

^I *Lee et al.* [1989]

^J On $H_{SL} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_{particle}$ ($\rho_{particle} = 2.65 \text{ g/cm}^3$ i $f_{oc} = 0.02$)

^K *USEPA* [1982]

^L *Montgomery et al.* [1990]

^M *Kucklick et al.* [1991] a 298K

^N U.S. Department of Health and Human Services