

Transporte de contaminantes

Cuando un contaminante entra en el agua subterránea, normalmente en disolución, se producen varios procesos complejos. Para su estudio, debemos distinguir dos posibles situaciones, que suponen dos grupos de procesos:

- **No existe ningún tipo de interacción con el medio geológico.** El contaminante se mueve arrastrado por el flujo subterráneo, si existe. En este supuesto estudiaremos la **advección**, la **difusión** y la **dispersión**. Hablamos de **contaminantes (o solutos) no reactivos o conservativos**. Este sería el caso del cloruro o del Tritio.
- **Se producen interacciones entre las sustancias contenidas en el agua y el medio geológico: adsorción, precipitación** o disolución, diversas **reacciones químicas**,... Se habla de **solutos reactivos**. Evidentemente, la comprensión del fenómeno resultará más compleja que en el caso anterior, ya que habrá que considerar conjuntamente estos procesos reactivos con los citados en el punto anterior.

La aplicación de estos conceptos y ecuaciones a un caso real puede hacerse manualmente sólo para pequeños problemas y considerando aisladamente algunos de los procesos involucrados. Para el estudio de un caso real es necesaria la utilización de un modelo de transporte en ordenador¹.

Los modelos de transporte deben ejecutarse junto con un modelo de flujo (generalmente MODFLOW). El modelo de flujo actúa primero para resolver y conocer la estructura tridimensional del flujo subterráneo y su evolución temporal, si trabajamos en régimen variable. Sobre ese conocimiento del flujo, el modelo de transporte efectúa sus cálculos en base a conceptos y ecuaciones que veremos a continuación.

Advección

La **advección** es el arrastre de la sustancia contaminante por el agua. Si sólo existiera este proceso, el contaminante viajaría a la misma velocidad que el agua y la extensión ocupada por el contaminante sería constante (figura 1).

La advección simplemente transporta las sustancias contaminantes. En un medio poroso, el **flujo de masa** a través de una sección unidad perpendicular al flujo es igual a:

$$J = m_e \cdot C \cdot v \quad (1)$$

Siendo: J = flujo de masa, por unidad de sección y por unidad de tiempo

m_e = porosidad eficaz

C = concentración

v = velocidad lineal media (= velocidad Darcy / m_e)

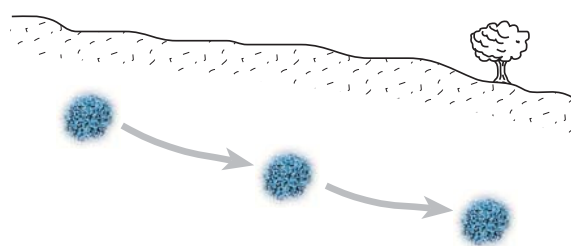


Fig 1.- Transporte si se produjera sólo advección

¹ MT3D, MT3DMS. Dominio público. Se denominó MT3D hasta 1998, y MT3DMS a partir de esa fecha. MT3D99. (<http://www.sspa.com/software/mt3d.html>) Versión de pago de MT3DMS con más opciones. RT3D. (<http://bioprocess.pnnl.gov/>) Modelo de transporte reactivo multi-especies. Programa gratuito. PHT3D (<http://www.pht3d.org/>) Modelo de transporte reactivo multicomponentes en medio saturado. Incluye MT3DMS y PHREEQC-2 (modelización de reacciones químicas)

Ejemplo: En un medio poroso con una conductividad hidráulica $K= 8$ m/día, porosidad eficaz $m_e= 0,20$ y gradiente hidráulico $= 0,03$, calcular el flujo de masa por advección de una sustancia contenida en el medio con una concentración de $0,5$ g/L.

Solución:

Velocidad Darcy $= K \cdot \text{gradiente} = 8 \cdot 0,03 = 0,24$ /día

$v = \text{velocidad Darcy} / m_e = 0,24 / 0,20 = 1,20$ m/día

$J = 0,20 \cdot 500 \text{ g/m}^3 \cdot 1,20 \text{ m/día} = 120 \text{ g/m}^2/\text{día}$ (flujo de masa por m^2 de sección)

Difusión

Si en un punto de un medio sin flujo depositamos una gota de contaminante y observamos un tiempo después, el punto inicial se habrá ampliado y difuminado. Si a eso le unimos el transporte por advección, sucedería lo mostrado en la figura 2.

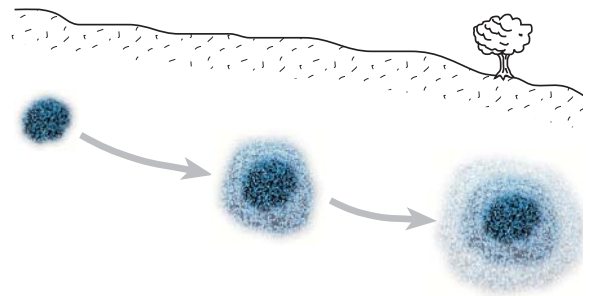


Fig 1.- Transporte si se produjeran sólo advección y difusión

Las moléculas de la sustancia disuelta en el agua se mueven de los puntos de mayor concentración hacia los de menor concentración. Este proceso se denomina

difusión molecular o simplemente **difusión** y se produce a causa de la agitación continua de todas las moléculas del líquido. Para su estudio consideraremos que no existe movimiento del fluido. En realidad, cuando existe un flujo activo, el efecto de la difusión es despreciable frente a la dispersión, que veremos más adelante; sólo tiene importancia cuando apenas existe flujo subterráneo.

En la difusión, las sustancias disueltas se mueven por un gradiente de concentraciones. En un líquido (no contenido en un medio poroso), el flujo de masa por difusión está regido por la **primera ley de Fick** :

$$F = -D_m \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

donde: F = flujo de masa por unidad de tiempo y **por unidad de sección** perpendicular al flujo (M/T)

D_m = coeficiente de difusión (L^2/T)

C = concentración (M/L^3)

dC / dx = gradiente de concentraciones: entre dos puntos situados a una distancia dx existe una diferencia de concentraciones dC .

El aspecto de la fórmula resulta familiar, recuerda a la ley de Darcy: allí el caudal por unidad de superficie era proporcional al gradiente hidráulico, y la constante de proporcionalidad era la conductividad hidráulica. Aquí el flujo de masa es proporcional al *gradiente de concentraciones*, y la constante de proporcionalidad se denomina *coeficiente de difusión*. Al igual que en la ley de Darcy, el signo negativo indica que el sentido del flujo es hacia la disminución de la concentración. O dicho de otro modo: como al aplicar la fórmula, el incremento dC es negativo, el signo menos hace que el resultado de la fórmula sea positivo. Una gran diferencia entre ambas expresiones es que la constante de proporcionalidad en el caso de la Ley de Darcy es fácil de obtener, mientras que es muy difícil en la Ley de Fick.

El valor del *coeficiente de difusión* D_m oscila entre $1 \cdot 10^{-9}$ y $9 \cdot 10^{-9}$ m²/s para los iones comunes en el agua (Li y Gregory, 1974, citados en Fetter, 1999 o en Schwartz, 2003). Cohen y Mercer (1993, en Fitts, 2002, p.363) indican valores de $1,1 \cdot 10^{-10}$ a $8,3 \cdot 10^{-10}$ m²/s para compuestos orgánicos volátiles (dicloroetano, tricloroetano,...).

Lo explicado hasta aquí se refiere a un medio líquido (100% líquido). Si el proceso se desarrolla en el agua que se encuentra en un **medio poroso**, la facilidad de movimiento disminuye y hay que considerar las características del medio poroso (principalmente la *porosidad eficaz* y la *tortuosidad*). Esto se expresa simplificada así (Fetter, 2001, 1999):

$$D^* = D_m \cdot w \quad (3)$$

D^* = Coeficiente de difusión efectiva
 D_m = Coeficiente de difusión
 w = Coeficiente que depende del medio poroso

Según Freeze y Cherry (1979) este coeficiente w puede variar de 0,01 a 0,5.

Coutelieiris (2012, p. 41) o Grathwohl (1998, p. 28) son más específicos:

$$D^* = D_m \cdot m_e \cdot \delta / \tau^2 \quad (4)$$

m_e = Porosidad eficaz
 τ = Tortuosidad (=longitud recorrida / longitud en línea recta)²
 δ = Factor de constricción (*constrictivity*)³

Y como normalmente los coeficientes τ y δ son desconocidos, Coutelieiris (op.cit., p. 43) simplifica la relación como una función de la porosidad eficaz:

$$D^* = D_m \cdot (m_e)^c \quad (5)$$

m_e = Porosidad eficaz
 c = coeficiente (1,8 a 2,0 para materiales consolidados; 1,3 para arenas no consolidadas)

En cualquier caso, la **primera ley de Fick para un medio poroso** es la misma ecuación (2), pero utilizando el coeficiente de difusión efectiva D^* [obtenido de las ecuaciones (3), (4) ó (5)]:

$$F = -D^* \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

Variación con el tiempo. Segunda ley de Fick

El flujo expresado en la primera ley de Fick no considera el tiempo: Expresa un flujo permanente de materia mientras se mantengan constantes las variables de las que depende.

Ahora nos enfrentamos a un problema diferente. Supongamos que tenemos un punto con una concentración constante de una sustancia (aplicación de un contaminante) y

² El concepto de *tortuosidad* está confuso en la bibliografía. Epstein (1988) hace una revisión del embrollo histórico-bibliográfico del concepto, resumiendo que unas veces se considera el cociente como lo hemos referido y en otras ocasiones el cuadrado de dicho cociente. En todos los casos es >1.

³ Refleja la dificultad de circular moléculas grandes a través de poros pequeños. Existen varias expresiones, la más sencilla es: $\delta = (1 - \lambda)^4$; [siendo: λ = diámetro de la molécula/ diámetro del poro]

deseamos conocer cómo va aumentando (variando con el tiempo) la concentración de dicha sustancia en otro punto situado a x metros de distancia. Esta variación está reflejada en la **segunda ley de Fick**⁴:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

Una solución de esta ecuación para un medio poroso fue expresada por Crank (1956, en Delleur, 1999, p. 2-30):

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}} \quad (9)$$

donde: C_0 = Concentración inicial del contaminante, que permanece constante

$C(x,t)$ = Concentración a una distancia x transcurrido un tiempo t

D^* = coeficiente de difusión efectiva

erfc = Función error complementaria, está tabulada (ver tabla al final)

Esta solución (9) presupone el medio saturado y que la concentración previa de la sustancia considerada en el medio es nula o despreciable. Mientras que en (8) aparece el coeficiente de difusión D_m , en su solución (9) se incluye el coeficiente de difusión efectiva D^* para medios porosos.

Ejemplo:

En un medio poroso saturado sin flujo existe un punto con una concentración de 1000 mg/L de Na^+ , que se mantiene constante.

Calcular la concentración de Na^+ a 3 metros de distancia transcurridos 20 años, sabiendo que el coeficiente de difusión del Na^+ es $D_m=1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, y que el coeficiente corrector de ese medio poroso es $w=0,4$.

Solución: [fórmulas (3) y (9)]

20 años $\cdot 31,5 \cdot 10^6 \text{ seg/año} = 6,3 \cdot 10^8 \text{ segundos}$

$D^* = D_m \cdot w = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 0,4 = 5,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

$$C_i(x,t) = 1000 \cdot \operatorname{erfc} \frac{3}{2\sqrt{5,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{seg} \cdot 6,3 \cdot 10^8 \text{ seg}}} = 1000 \cdot \operatorname{erfc}(2,59) = 1000 \cdot 0,00025 = 0,25 \text{ mg/L}$$

La difusión es un fenómeno extremadamente lento, como hemos visto en este ejemplo. Esto indica que sólo será apreciable en medios donde la difusión sea la única causa de movimiento del soluto y considerando periodos de tiempo grandes.

⁴ La expresión $\partial C / \partial t$ se lee así: *derivada parcial de C respecto a t*; expresa la variación de la concentración C respecto al tiempo manteniendo constantes otras variables de las que también depende la concentración, en este caso x .

Análogamente, $\partial C / \partial x$ expresa la variación de la concentración con la distancia suponiendo constante el tiempo. Finalmente, $\partial^2 C / \partial x^2$ es la *derivada parcial segunda de C respecto a x*; expresa la variación con la distancia de la variación de la concentración con la distancia (suponiendo constantes otras variables, o sea: el tiempo). La letra ∂ , una "d" redondeada, fue ideada específicamente para las derivadas parciales (se llama "d de Jacobi").

Dispersión mecánica

La **dispersión mecánica** es la provocada por el movimiento del fluido a través del medio poroso. Esta dispersión se produce en el sentido del flujo (longitudinal) y lateralmente (transversal).

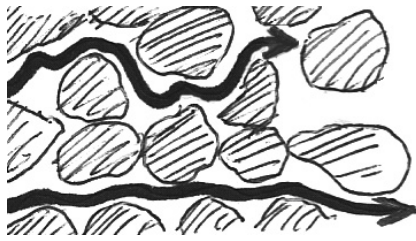


Fig. 3a.- Dispersión longitudinal por la tortuosidad

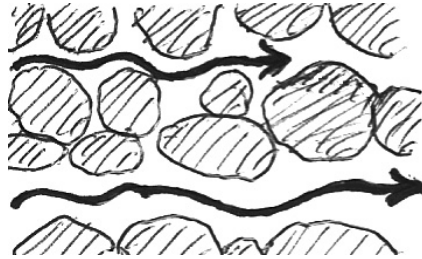


Fig. 3b.- Dispersión longitudinal por amplitud de los canales

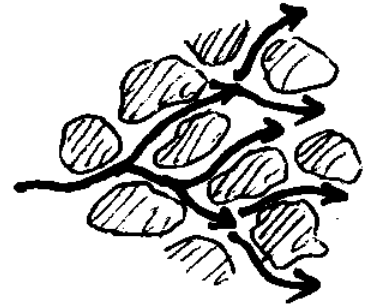


Fig. 3c.- Dispersión transversal

La **dispersión longitudinal** es debida a:

- Las moléculas que encuentran caminos más tortuosos se retrasan (fig. 3a).
- Las moléculas que encuentran caminos más anchos avanzan más rápido (fig. 3b).
- Las moléculas que circulan por el centro de los canales intergranulares avanzan más rápido que las que circulan cerca de los granos.

Todo esto suponiendo un medio homogéneo. Las heterogeneidades aumentarán la dispersión, retrasando a las moléculas que encuentren zonas menos permeables.

La **dispersión transversal** es debida a la constante bifurcación de los caminos que encuentra el fluido (fig. 3c).

La dispersión longitudinal siempre es mayor que la transversal, por lo que la mancha contaminante adquirirá una forma alargada en el sentido del flujo.

La capacidad del medio poroso para dispersar mecánicamente un fluido que circula por él se refleja en un coeficiente denominado **dispersividad dinámica** α (unidades: L), en el que influyen la porosidad, la tortuosidad, la forma de los granos, etc.

Se distingue la **dispersividad dinámica longitudinal** α_L (en el sentido del flujo) y **transversal** α_T (en sentido transversal).

Se han elaborado diversas relaciones entre la *dispersividad dinámica* α_L y la longitud recorrida por el flujo que ha provocado la dispersión, por ejemplo la siguiente (Xu y Ekstein, 1995 en Fetter, 1999, p.99):

$$\alpha_L = 0,83 (\log L)^{2,414}$$

Se ha obtenido mediante una correlación de datos empíricos. No considera las características del medio.

La **dispersión mecánica** es igual al producto de este coeficiente por la velocidad lineal media (unidades: L²/T):

$$\text{Dispersión mecánica} = \alpha \cdot v \quad (10) \quad \left| \begin{array}{l} \alpha = \text{Dispersividad dinámica (L)} \\ v = \text{velocidad lineal media (L/T)} \end{array} \right.$$

Es decir, que la dispersividad dinámica es un coeficiente que depende solamente del medio poroso, mientras que la dispersión mecánica considera el medio poroso y la velocidad del fluido.

Dispersión hidrodinámica

La **dispersión hidrodinámica** (*hydrodynamic dispersion*) es la acción conjunta de la difusión y la dispersión mecánica; ambos fenómenos no pueden considerarse aisladamente. Para tomarlos en consideración de un modo conjunto, se establece el **coeficiente de dispersión hidrodinámica D** :

$$D = \text{dispersión mecánica} + \text{coeficiente de difusión efectiva}$$

Desglosando este concepto en la dirección del flujo (longitudinal) y perpendicular al flujo (transversal), queda expresado así:

$$D_L = \alpha_L \cdot v + D^* \quad (11)$$

$$D_T = \alpha_T \cdot v + D^* \quad (12)$$

donde:

D_L, D_T = coeficiente de dispersión hidrodinámica (longitudinal, transversal)
(unidades: L^2/T)

α_L, α_T = coeficientes de dispersividad dinámica (longitudinal, transversal)

v = velocidad lineal media
(=velocidad Darcy/porosidad eficaz)

D^* = coeficiente de difusión efectiva

Por tanto, el transporte del contaminante no se produce como se indicaba en la figura 2 (la mancha de contaminante se movía con el flujo y se expandía por difusión), sino que la dispersión expande mucho más la mancha de contaminación. Por eso se observa que una contaminación producida por un vertido breve (figura 4a) se transforma en una pluma alargada que se va ampliando y difuminando a medida que circula con el flujo subterráneo.

Si la entrada de una sustancia en el flujo subterráneo se produce de modo **continuo** (por ejemplo, rezumes de un depósito o vertedero), el resultado es una mancha alargada en el sentido del flujo regional (figura 4b), que en inglés se denomina *plume*, sin traducción universalmente aceptada al español (pluma, penacho, lengua).

En la fórmula (9) veíamos una aproximación al cálculo del efecto de la difusión. La solución analítica considerando conjuntamente los efectos de la dispersión y la difusión en el transporte de un contaminante es muy compleja. Una primera aproximación consiste en simplificar el problema a una dimensión: Consideramos un tubo relleno de arena y con flujo

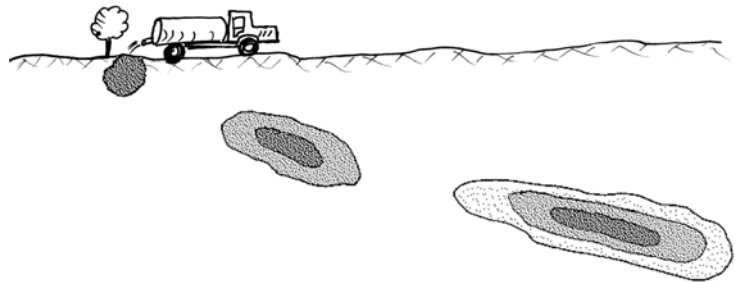


Figura 4a.- Inyección momentánea

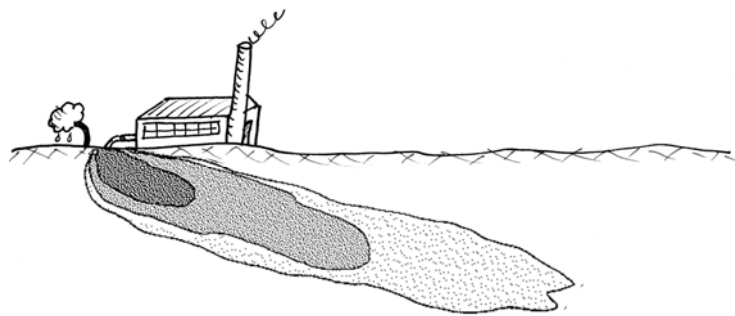


Figura 4b.- Inyección continua

constante; súbitamente, el fluido entrante presenta una concentración C_0 continua y analizamos las concentraciones de esa sustancia en la salida del tubo (figura 5).

Si no existieran difusión ni dispersión, el tiempo de llegada podría calcularse conociendo la velocidad lineal media (=velocidad Darcy/porosidad eficaz) y la longitud del recorrido (L); este tiempo se aprecia comparando los dos primeros gráficos de la figura 5. En la realidad, debido al efecto de la dispersión hidrodinámica, la llegada es gradual como se muestra en el tercer gráfico.

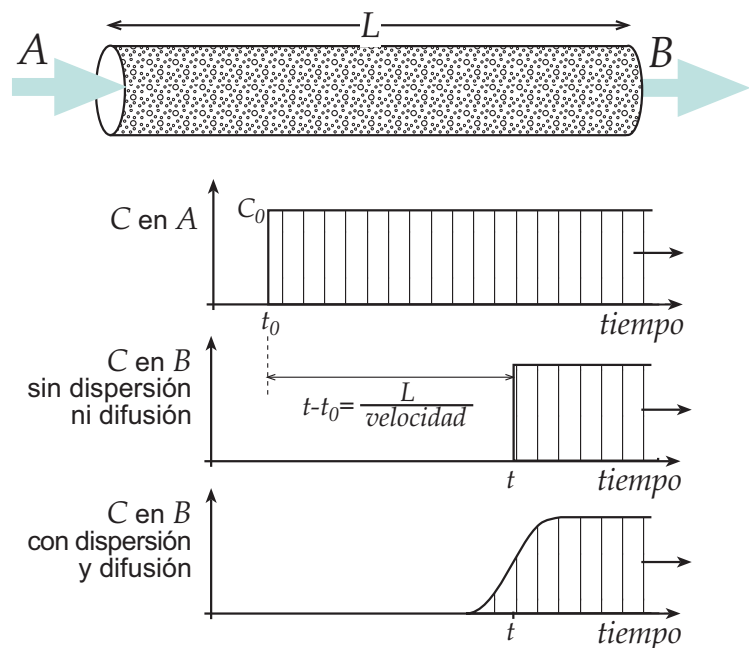


Figura 5.- Transporte de un contaminante considerado en una dimensión

En estas condiciones, la concentración a una distancia x transcurrido un tiempo t puede calcularse mediante la **ecuación de Ogata-Banks** (1961; en Fetter, 1999, p. 61; Hiscock, 2005, p.207):

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v \cdot t}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{v \cdot x}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v \cdot t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad (13)$$

$C(x,t)$ = Concentración a una distancia x transcurrido un tiempo t

C_0 = Concentración inicial del vertido contaminante

D_L = Dispersión hidrodinámica longitudinal

v = velocidad lineal media del flujo subterráneo

$\operatorname{erfc}()$ = función de error complementaria, ver tabla al final.

Cuando la velocidad, el tiempo o la distancia son grandes⁵ (el tercer paréntesis de la fórmula (13) es mayor de 3 ó 4), el segundo sumando de la fórmula (13) puede despreciarse, resultando la simplificación siguiente:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v \cdot t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad (14)$$

Al final, se adjunta una tabla con valores de la función erfc y una fórmula para su cálculo aproximado.

Domenico (1998, p. 373) aún propone otra simplificación, asumiendo que dentro de la dispersión hidrodinámica la difusión puede despreciarse frente a la dispersión mecánica:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v \cdot t}{2\sqrt{\alpha_L v t}} \right) \right] \quad (15)$$

⁵ Según Sauty (1980, en Fetter, 1999, p.63) el segundo sumando probablemente es despreciable para $v \cdot x / D_L > 10$ y siempre lo es para dicha fracción > 100

Esta última simplificación será útil si disponemos de datos de la dispersividad dinámica longitudinal α_L y no del coeficiente de difusión efectiva D^* (recordemos que $D_L = \alpha_L \cdot v + D^*$).

Ejemplo:

En una formación con las características que se indican se produce un vertido continuo de un contaminante con una concentración de 2500 mg/L:

Conductividad hidráulica= 6,2 m/día

Porosidad eficaz= 0,15

Gradiente hidráulico= 0,004

El coeficiente D_L se ha estimado en 10^{-8} m²/s.

Calcular la concentración de ese contaminante a 100 metros de distancia en la dirección del flujo después de 600 días.

Solución:

Velocidad Darcy= $6,2 \cdot 0,004 = 0,0248$ m/día

Velocidad lineal media = V Darcy / poros. eficaz = $0,0248/0,15 = 0,165$ m/día = $1,914 \cdot 10^{-6}$ m/seg

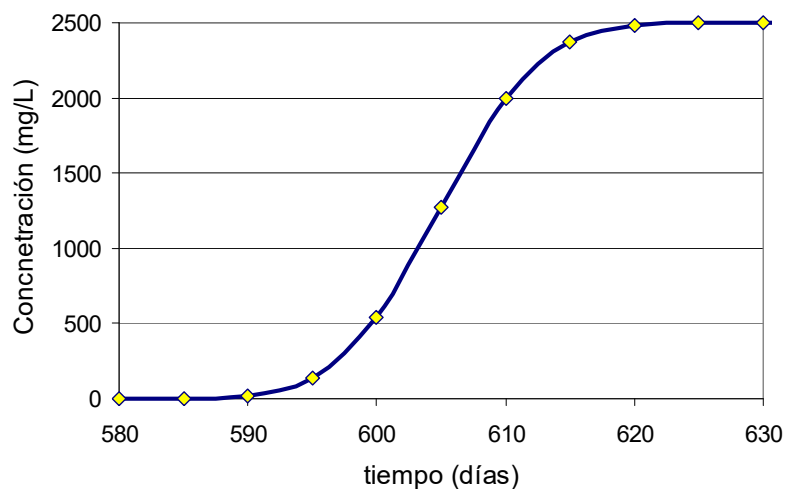
Tiempo = 600 días \cdot 86400 seg/día = $5,184 \cdot 10^7$ segundos

El tercer paréntesis de la fórmula (13) vale 138, por tanto $erfc(138) = 0$, por lo que el último sumando de (13) resulta despreciable. Utilizaremos la expresión (14):

$$C(x,t) = \frac{2500}{2} \left[erfc \left(\frac{100 - 1,91 \cdot 10^{-6} \cdot 5,18 \cdot 10^7}{2\sqrt{10^{-8} \cdot 5,18 \cdot 10^7}} \right) \right] = \frac{2500}{2} \left[erfc \left(\frac{0,799}{1,440} \right) \right] =$$

$$= \frac{2500}{2} [erfc(0,556)] = 1250 \cdot 0,432 = 540 \text{ mg / L}$$

Si repetimos el cálculo entre 580 y 630 días, la representación gráfica de los resultados muestra claramente la llegada gradual de la contaminación:



Contaminantes reactivos

Es muy difícil que un contaminante se mueva a través de los poros o fisuras de una formación geológica sin sufrir algún tipo de interacción con el medio geológico. Pueden producirse muy diversos procesos: adsorción, absorción, intercambio iónico, precipitación química, biodegradación, reacciones de oxidación-reducción, etc. Estos procesos pueden provocar los siguientes efectos:

- **Retardo** (las sustancias se mueven más lentamente).
- **Transformación** en otras sustancias.
- **Atenuación** en los casos en que parte de la sustancia es retenida por el terreno.

En la figura 7⁶ se presenta esquemáticamente el efecto producido por los diversos factores. En el mismo tubo de arena de la figura 5, por el que circula un flujo constante, en este caso se ha efectuado una inyección **puntual** de una sustancia con una concentración C_0 . En los gráficos se muestra la evolución de la concentración (C) en la salida B , considerando diversas situaciones.

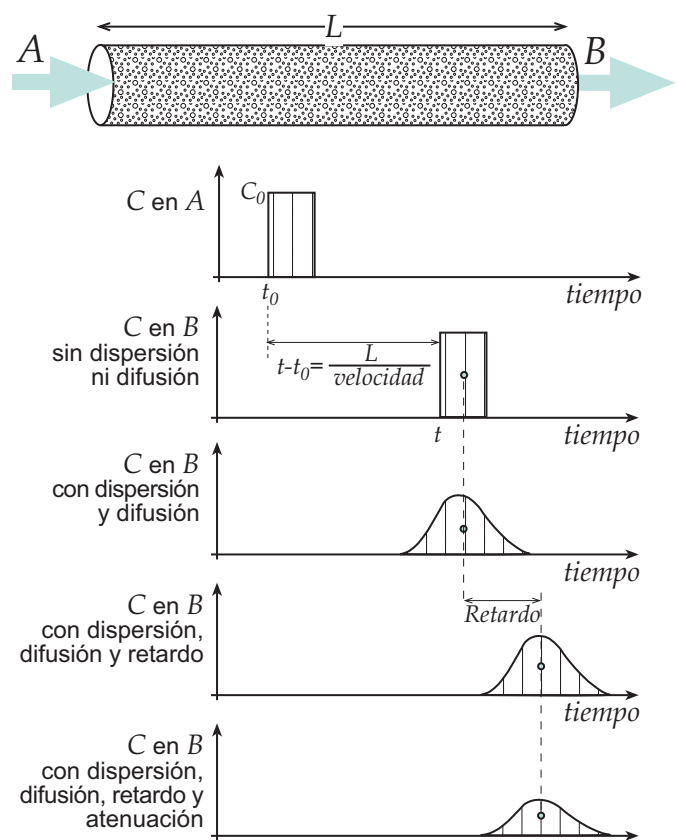


Figura 7.- Transporte de un contaminante reactivo en una dimensión

Retardo

El proceso de **retardo** en el transporte del contaminante está provocado principalmente por los procesos de adsorción que estudiaremos brevemente en el apartado siguiente: las moléculas del contaminante arrastrado por el agua quedan provisionalmente adheridas a los minerales de terreno, incorporándose posteriormente al flujo. El proceso es complejo, pero para incluirlo en el cálculo que hemos expuesto, se define un **factor de retardo** que ralentiza la velocidad de transporte del contaminante de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V_c = \frac{V_a}{R_f} \quad (16) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_c = \text{Velocidad del contaminante} \\ V_a = \text{Velocidad del agua} \\ R_f = \text{Factor de retardo (adimensional)} \end{array} \right.$$

Si podemos suponer un valor plausible para el factor de retardo, al aplicar la fórmula de Ogata-Banks, la velocidad, v , debe modificarse de acuerdo con la fórmula (16). Por ejemplo la expresión (15) resultaría así:

⁶ Modificada de Merckel (2008)

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R_f} \cdot t}{2 \sqrt{\alpha_L \frac{v}{R_f} t}} \right) \right] = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_f x - vt}{2 \sqrt{R_f \alpha_L v t}} \right) \right] \quad (17)$$

Si queremos aplicar las fórmulas (13) ó (14) incluyendo el factor de retardo R_f , deberá dividirse v/R_f y D_L/R_f (ya que dentro del coeficiente D_L se incluye también la velocidad).

Este factor de retardo depende de un **coeficiente de distribución (o de partición)** (Domenico, 1998, p. 299 y 377):

$$R_f = 1 + \frac{\rho_a}{n} K_d \quad (18)$$

R_f = Factor de retardo (adimensional)
 ρ_a = Densidad aparente (*bulk density*, densidad de una unidad de volumen, comprendiendo minerales y poros)
 n = porosidad total⁷
 K_d = coeficiente de distribución (unidades: L³/M)

La dificultad en la evaluación del retardo reside principalmente en el valor de K_d , cuyo concepto y fundamento veremos en el apartado siguiente. Se mide en laboratorio y en el campo, pero cuando nos enfrentamos a un problema concreto, generalmente no se dispone de valores fiables para introducirlos en un modelo o aplicarlos a un cálculo. EPA (1999) advierte de la amplitud del error al utilizar valores genéricos encontrados en la bibliografía⁸, ya que los valores del coeficiente de distribución K_d son específicos de cada caso (variando con el absorbente y con la sustancia absorbida).

Sorción, adsorción

La **adsorción** es la adherencia de una sustancia a la **superficie** de un sólido, mientras que la **absorción** implica la penetración de la sustancia en el **interior** del sólido. El término **sorción** engloba a los dos anteriores.

La adsorción puede ser:

- Muy débil (fuerzas de Van der Waals)
- Débil (cargas eléctricas). Los minerales arcillosos presentan cargas negativas libres en superficie, y los iones positivos en disolución quedan atraídos por ellas. Si un ión que estaba así adherido es desplazado por otro se habla de **intercambio iónico**.
- Fuerte (enlaces químicos), que sólo son importantes a temperatura elevada

La adsorción (la sorción, en general) inicialmente puede provocar una **atenuación** en las concentraciones (si el contaminante queda permanentemente adsorbido, desaparece del flujo), una **transformación** (si existe intercambio iónico), pero su principal efecto es el **retardo**: las moléculas del contaminante arrastrado por el agua se retiran provisionalmente del flujo, incorporándose posteriormente al mismo.

En el proceso influyen (Piwoni y Keely, 1990):

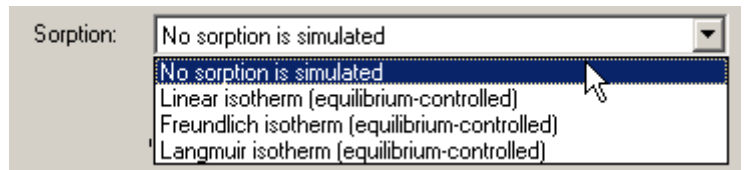
⁷ También aparece (Fetter, 2001) como "coeficiente volumétrico de humedad (adimensional)", es decir: humedad por unidad de volumen de terreno, lo que en un medio saturado equivale a la porosidad eficaz

⁸ En esta web encontramos una base de datos : <http://earthref.org/KDD/#top>

- Las **características del contaminante**: pueden ser iones (con carga eléctrica) o ser moléculas no cargadas, polares o no polares. Moléculas no polares (muchas moléculas orgánicas: tolueno, benceno,...) tienen baja solubilidad y resultan adsorbidas por su incompatibilidad con la molécula polar de H₂O (“sorción hidrofóbica”).
- Las **características del suelo o acuífero**: mineralogía, textura, permeabilidad, porosidad, materia orgánica, etc.

Isotermas del proceso de sorción

Si estamos utilizando Visual Modflow y queremos considerar el retardo en el transporte producido por los procesos de sorción, el programa nos ofrece la elección que se muestra en la figura, y según la opción elegida deberemos introducir ciertas constantes que vamos a ver en este apartado.



Isoterma de sorción lineal. En el caso más simple, podemos suponer que la concentración de soluto adsorbido sobre el sólido es una función **lineal** de la concentración del mismo soluto libre en el agua:

$$C^* = K_d \cdot C \quad (19)$$

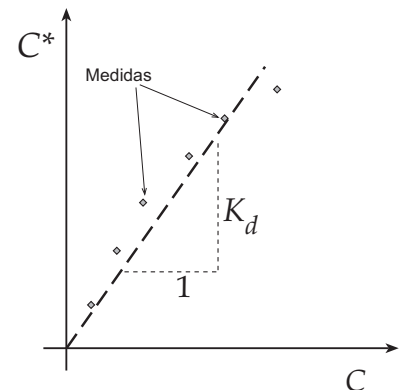
donde: C^* = masa de soluto sorbido por unidad de masa del sólido (mg/kg)

C = concentración de soluto en disolución (mg/L)

K_d = coeficiente de proporcionalidad (L/kg)

Esta constante de proporcionalidad lineal es el coeficiente de distribución que veíamos en la ecuación (18).

Supongamos que se han tomado varios datos experimentalmente y los representamos en un gráfico C^* en función de C . En una primera aproximación, trazamos la recta que mejor se ajusta a los puntos y la ecuación de esa recta sería la expresión (19). La obtención de K_d es inmediata: es la pendiente de la recta.



Isoterma de Freundlich. Los datos experimentales en un gráfico de C^* en función de C normalmente describen una curva. La ecuación de esa curva se puede considerar la siguiente:

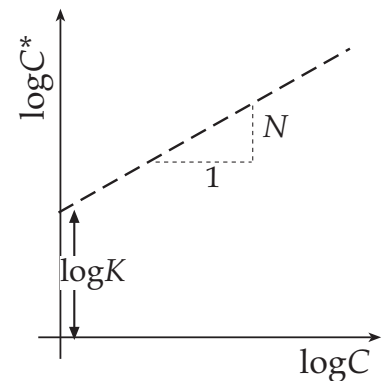
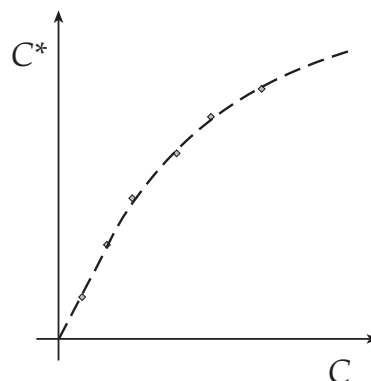
$$C^* = K \cdot C^N \quad (20)$$

donde:

K, N = constantes (L/kg)

Si tomamos logaritmos en (20) obtenemos:

$$\log C^* = \log K + N \cdot \log C$$



Por tanto, si representamos el gráfico en escalas logarítmicas (es decir: $\log C^*$ en función de $\log C$) obtendríamos la recta cuya pendiente es N y la ordenada en el origen es $\log K$.

Isoterma de Langmuir. Las dos relaciones anteriores presentan el inconveniente teórico de que la cantidad adsorbida no presenta límite: el valor de C^* sube indefinidamente al aumentar C , lo que no es plausible. La relación de Langmuir soslaya ese problema, ya que en este caso la curva tiene una asíntota superior (se estabiliza en un valor máximo de C^*):

$$C^* = C / (1/\alpha\beta + C/\beta) \quad (21)$$

donde:

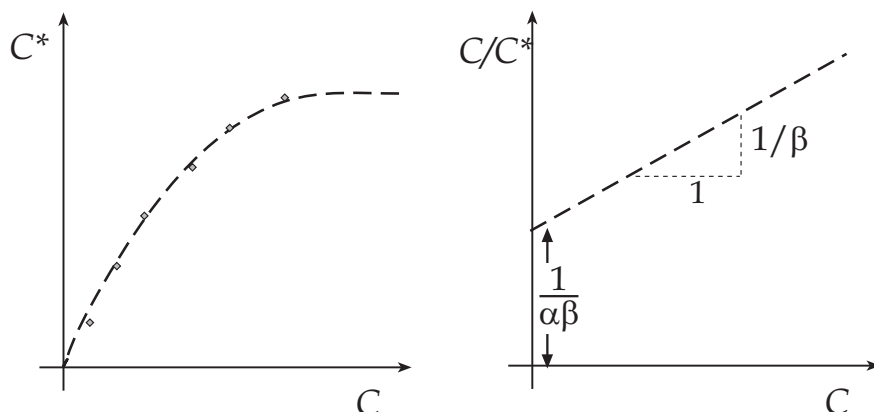
α = constante de adsorción (L/mg)

β = máxima cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del sólido (mg/kg)

Si representamos C/C^* en función de C obtendremos la recta:

$$C^*/C = 1/\alpha\beta + C/\beta \quad (21b)$$

en la cual la pendiente es $1/\beta$ y la ordenada en el origen es $1/\alpha\beta$



Bibliografía

- Coutelieris, F.A. y J. M. Delgado (2012). - *Transport Processes in Porous Media*. , 236 pp.
- Delleur, J.W. (1999).- *Elementary Groundwater Flow and Transport Processes*. In: J.W. Delleur (editor). *The Handbook of Groundwater Engineering*. CRC Press, 969 pp.
- Domenico, P. A. y F. W. Schwartz(1998).- *Physical and chemical hydrogeology*. Wiley, 502 pp.
- E.P.A. (1999).- *Understanding variation in partition coefficient, K_d , values*. U.S. Environmental Protection Agency (3 volúmenes)
<http://www.epa.gov/rpdweb00/cleanup/402-r-99-004.html>
- Epstein, N. (1989).- On tortuosity and tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, **44**, 3: 777-779
- Fetter, C. W. (1999).- *Contaminant Hydrogeology*. Prentice-Hall, 2ª edición, 500 pp. (Reimpresión: Waveland Press, 2008)
- Fetter, C. W. (2001).- *Applied Hydrogeology*. Prentice-Hall, 4ª ed., 598 pp.
- Fitts, C. R. (2002).- *Groundwater Science*. Elsevier, 450 pp.
- Grathwohl, P. (1998).- *Diffusion in natural porous media*. Kluwer Academic Pub., 207 pp.
- Hiscock, H. (2005).- *Hydrogeology. Principles and practice*. Blackwell, 389 pp.
- Merkel, B. y B. Planer-Friedrich (2008).- *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*, Springer, 230 pp.
- Piwoni, M.D. y J.W. Keeley (1990).- *Basic concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites*. U.S. Environmental Protection Agency (EPA/540/4-90/053)
<http://www.epa.gov/tio/tsp/download/issue6.pdf>
- Schwartz, F. W. y H. Zhang (2003).- *Fundamentals of Groundwater*. Wiley, 592 pp.

Valores de la Función de Error (erf) y la Función de Error Complementaria (erfc)

x	erf(x)	erfc(x)
0	0	1
0,05	0,0563720	0,9436280
0,1	0,1124629	0,8875371
0,15	0,1679960	0,8320040
0,2	0,2227026	0,7772974
0,25	0,2763264	0,7236736
0,3	0,3286268	0,6713732
0,35	0,3793821	0,6206179
0,4	0,4283924	0,5716076
0,45	0,4754817	0,5245183
0,5	0,5204999	0,4795001
0,55	0,5633234	0,4366766
0,6	0,6038561	0,3961439
0,65	0,6420293	0,3579707
0,7	0,6778012	0,3221988
0,75	0,7111556	0,2888444
0,8	0,7421010	0,2578990
0,85	0,7706681	0,2293319
0,9	0,7969082	0,2030918
0,95	0,8208908	0,1791092
1	0,8427008	0,1572992
1,1	0,8802051	0,1197949
1,2	0,9103140	0,0896860

x	erf(x)	erfc(x)
1,3	0,9340079	0,0659921
1,4	0,9522851	0,0477149
1,5	0,9661051	0,0338949
1,6	0,9763484	0,0236516
1,7	0,9837905	0,0162095
1,8	0,9890905	0,0109095
1,9	0,9927904	0,0072096
2	0,9953223	0,0046777
2,1	0,9970205	0,0029795
2,2	0,9981372	0,0018628
2,3	0,9988568	0,0011432
2,4	0,9993115	0,0006885
2,5	0,9995930	0,0004070
2,6	0,9997640	0,0002360
2,7	0,9998657	0,0001343
2,8	0,9999250	0,0000750
2,9	0,9999589	0,0000411
3	0,9999779	0,0000221
3,1	0,9999884	0,0000116
3,2	0,9999940	0,0000060
3,3	0,9999969	0,0000031
3,4	0,9999985	0,0000015
3,5	0,9999993	0,0000007

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) \quad ; \quad \text{erf}(-x) = -\text{erf}(x) \quad ; \quad \text{erfc}(-x) = 1 + \text{erf}(x)$$

Fórmula de cálculo aproximada:

$$\text{erf}(x) = \text{signo}(x) \sqrt{1 - \exp\left(-x^2 \frac{4/\pi + 0,147 \cdot x^2}{1 + 0,147 \cdot x^2}\right)}$$

La función $\text{signo}(x)$ vale +1 si x es positivo y vale -1 si x es negativo