

MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE DE SOLUTOS VOLÁTILES NO PASIVOS

O.Silva y J. Grifoll

Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química, Universidad Rovira i Virgili. Av. dels Països Catalans, 26. 43007 Tarragona. osilva@etseq.urv.es, jgrifoll@etseq.urv.es

RESUMEN. En este trabajo, se presenta un modelo de infiltración, redistribución y transporte de solutos volátiles no pasivos en la zona no saturada, que incorpora la dependencia con la concentración de la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida y los coeficientes de partición gas-líquido y sólido-líquido. Adicionalmente, se considera la reducción del coeficiente de partición gas-líquido debido a presiones capilares elevadas.

El modelo se contrastó con datos experimentales y simulaciones recogidas de la bibliografía sobre infiltración de mezclas butanol-agua en arena. La simulación de eventos de contaminación con metanol a corto plazo muestra que hay un efecto importante de la concentración sobre la volatilización de soluto. El modelo predice también la eventual formación de un máximo de concentración en el caso de presiones capilares elevadas. Los resultados obtenidos simulando la redistribución del soluto a corto y mediano plazo muestran que pueden haber diferencias significativas entre las simulaciones que consideran las dependencias de las propiedades físicas con la concentración y las que las ignoran, diferencias que tienden a disiparse a largo plazo.

ABSTRACT. In this work, a model for non-passive volatile solute migration in the unsaturated zone has been developed. The model incorporates the dependence of the following physical properties on the solute concentration: density, viscosity, surface tension, molecular diffusion coefficient in the liquid phase, and gas-liquid and solid-liquid partition coefficients. A correction for the gas-liquid partition coefficient due to the capillary pressure is also included.

Results from the proposed model for migration of butanol-water mixtures in sand are in agreement with experimental data taken from literature. Simulation of short-term methanol pollution events shows that solute concentration affects significantly the solute volatilization. In case of high capillary pressures the actual model predicts the eventual formation of a peak of maximum concentration. Results obtained from simulations of short-term and medium-term pollution events show significant differences compared with those ignoring the dependence

of physical properties on the solute concentration. These differences tend to diminish in long term simulations.

1. Introducción

Los modelos de transporte de contaminantes en el subsuelo son herramientas útiles para efectuar estudios de análisis de riesgo o diseño de acciones de restauración de suelos contaminados. Algunos compuestos químicos son solubles en agua a concentraciones que alteran significativamente las propiedades físicas de la fase líquida. La infiltración y redistribución de estas mezclas no puede simularse sin considerar el carácter no pasivo de estos solutos durante el transporte. Entre las sustancias susceptibles de mostrar un carácter no pasivo se encuentran los alcoholes y otros derivados oxigenados que se emplean para reducir la emisión de monóxido de carbono sin disminuir el índice de octano. Por otra parte, existe evidencia de que ciertos surfactantes tienden a acumularse en las interfaces gas-líquido y sólido-líquido y potencialmente pueden influir en el flujo de agua y las propiedades hidráulicas del suelo en la zona no saturada (Karagunduz et al. 2001; Feng et al. 2002).

La mayoría de los algoritmos de simulación del movimiento de la fase líquida consideran las propiedades físicas independientes de la concentración de soluto. Recientemente, algunos autores han tenido en cuenta los efectos que esta pueda tener sobre algunas propiedades concretas. Así, Boufadel et al. (1997, 1999a) consideran la variación de la densidad con la concentración sobre el flujo de una fase acuosa y concluyen que en determinadas circunstancias esta variación produce un impacto considerable. Adicionalmente, Boufadel et al. (1999b) estudian los efectos de la capilaridad y la viscosidad sobre el flujo no saturado en dos dimensiones y analizan las diferencias obtenidas cuando se consideran estos efectos en forma separada y en conjunto. A conclusiones análogas llegan Smith y Gillham (1999) al incluir la dependencia de la tensión superficial con la concentración. Henry et al. (1999) estudian también el efecto de la solubilidad del

soluto y concluyen que los compuestos orgánicos que reducen la tensión superficial del agua afectan significativamente al flujo en medios porosos no saturados y, aunque un surfactante insoluble puede causar una reducción similar a la originada por uno soluble, existen diferencias fundamentales entre ambos sistemas. En un trabajo posterior Henry et al. (2001) encontraron experimentalmente que la histéresis es un factor importante en el caso de flujo horizontal y modificaron un modelo previo para incluir dicho efecto. Siguiendo esta línea, los mismos autores (Henry et al. 2002; Henry y Smith 2002) modificaron un modelo bidimensional para el flujo y transporte en suelos no saturados incluyendo la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración; el modelo modificado se contrastó con experimentos de infiltración en dos dimensiones usando soluciones de butanol. Simmons et al. (2002) llevaron a cabo experimentos de infiltración en dos dimensiones y concluyeron que la naturaleza exacta de la formación y crecimiento de las inestabilidades en medios porosos no saturados aún no está del todo clara. A pesar de todos estos estudios, todavía no se ha evaluado el efecto de muchas de las simplificaciones habituales en el flujo de solutos no pasivos y no hay constancia de ningún análisis que considere la posible sinergia entre los fenómenos no considerados. La disponibilidad de algoritmos de cálculo potentes para la simulación del movimiento de la fase líquida (Grifoll y Cohen, 1999) debería permitir cuantificar la incidencia de las simplificaciones y la elaboración y uso de modelos que incluyan los efectos potencialmente significativos.

En este trabajo, se presenta un modelo de infiltración, redistribución y transporte de solutos volátiles no pasivos en la zona no saturada que incorpora la dependencia con la concentración de la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, el coeficiente de difusión molecular en fase líquida y los coeficientes de distribución gas-líquido y sólido-líquido. Adicionalmente, se considera la disminución del coeficiente de partición gas-líquido cuando aumenta la presión capilar según la ley de Kelvin para mezclas multicomponentes.

Se ha implementado una versión unidimensional del modelo en un código de simulación numérica y se ha utilizado para simular la infiltración y redistribución de mezclas alcohol-agua y contrastar los resultados con simulaciones en que se considera el alcohol como un soluto pasivo.

2. Ecuaciones básicas y resolución numérica

El modelo considera fundamentalmente un balance de materia para la fase líquida, otro para la fase gaseosa y finalmente otro para el soluto en todas las fases.

El movimiento del agua en un medio poroso puede describirse mediante la ecuación de conservación de la materia aplicada a cada una de las fases que participan en el transporte (Bear y Bachmat, 1991). En fase líquida, el balance de masa para el agua es:

$$\frac{\partial \rho_l \theta_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_l q_l \quad (1)$$

donde ρ_l (kg/m^3) es la densidad de la fase líquida, θ_l (m^3/m^3) es el contenido volumétrico de la fase líquida y q_l ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$) es el flujo para la fase líquida que puede expresarse mediante la ley de Darcy generalizada (Bear y Bachmat, 1991)

$$q_l = -\frac{kk_r}{\mu_l} (\nabla P - \rho_l g \nabla z) \quad (2)$$

Aquí, k representa la permeabilidad intrínseca (m^2), k_r es la permeabilidad relativa, μ_l (kg/m s) es la viscosidad dinámica de la mezcla líquida, g (m/s^2) es la aceleración de gravedad, z (m) es la profundidad medida desde la superficie del suelo y P (Pa) la presión manométrica del líquido.

La condición de contorno en la superficie del suelo para el caso de infiltración de agua o contaminante se expresa como el flujo líquido que se infiltra. Si no hay infiltración esta condición cambia y se establece como el flujo de volatilización de agua y contaminante. La condición de contorno en el fondo del suelo se impone como gradiente de presión nulo.

El efecto de la concentración de soluto en fase líquida sobre el movimiento del líquido se refleja suponiendo que la viscosidad, la densidad y la tensión superficial de la mezcla dependen de dicha concentración. Estas dependencias se han obtenido por ajuste polinomial de datos experimentales recogidos de la bibliografía.

La fase gaseosa presente en el suelo se intercambia con el aire atmosférico cuando el contenido de líquido en los poros aumenta o disminuye como consecuencia de la infiltración, la volatilización o la redistribución de la fase líquida. Considerando que la porosidad, $\varepsilon = \theta_g + \theta_l$, es invariante con el tiempo

$$\frac{\partial (\theta_g + \theta_l)}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

y a partir de las ecuaciones de continuidad considerando la densidad de la fase gas constante

$$\nabla \cdot q_g = \frac{\partial \theta_l}{\partial t} \quad (4)$$

Por otra parte, el transporte de solutos en una dimensión y en estado estacionario dentro de la matriz porosa del suelo constituida por M fases, puede describirse mediante (Grifoll y Cohen, 1996)

$$\frac{\partial \theta_i C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_i \left(\frac{D_i}{\tau_i} + D_{vi} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} - q_i C_i \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M a_{ij} N_{ij} \quad (5)$$

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

donde C_i (kg/m^3) es la concentración de contaminante en la fase i , θ_i (m^3/m^3) es la fracción volumétrica de esta fase, y q_i (m/s) el flujo volumétrico respectivo; N_{ij} (kg/m^2) es el flujo másico de contaminante desde la fase j a la i y a_{ij} (m^2/m^3) representa el área interfacial por volumen unitario de matriz porosa entre estas fases. Los coeficientes de difusión molecular y dispersión en la fase i se denotan como D_i (m^2/s) y D_{vi} (m^2/s), respectivamente, mientras que

τ_i es la tortuosidad específica para dicha fase. En este trabajo se supone la condición de equilibrio químico local entre las fases (Grifoll y Cohen, 1996). Por lo tanto, las ecuaciones de transferencia de masa (5) aplicadas a las fases líquida, gaseosa y sólida, pueden sumarse y reescribirse en términos de la concentración de contaminante en la fase líquida

$$\frac{\partial \alpha C_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\gamma_l \frac{\partial C_l}{\partial z} + \gamma_g \frac{\partial H_{gl} C_l}{\partial z} \right] - \frac{\partial \beta C_l}{\partial z} \quad (6)$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha &= \theta_l + \theta_g H_{gl} + \theta_s H_{sl} \\ \beta &= q_l + q_g H_{gl} \\ \gamma_l &= \theta_l \left(\frac{D_l}{\tau_l} + D_{vl} \right) \\ \gamma_g &= \theta_g \left(\frac{D_g}{\tau_g} + D_{vg} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Los subíndices *s*, *l* y *g* se refieren a las fases sólido, líquido y gas, respectivamente; H_{ij} es el coeficiente de partición entre las fases *i* y *j* definido como

$$H_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (8)$$

La concentración de soluto en la fase gas en equilibrio con la mezcla líquida dentro de los poros depende de la presión de vapor del líquido, $C_{g,sat}$ (kg/m³), y de la presión capilar según la relación de lord Kelvin para mezclas multicomponentes (Rowlinson y Widom, 1984; Shapiro y Stenby, 1997)

$$C_g = C_{g,sat} \exp\left(\frac{P\hat{V}}{RT}\right) \quad (9)$$

donde \hat{V} (m³/kmol) es el volumen molar parcial del soluto que dependerá de la concentración de éste en el líquido; *R* es la constante universal de los gases y *T* (K) es la temperatura.

El coeficiente de partición gas-líquido se calcula de acuerdo con los resultados del equilibrio líquido-vapor que proporciona la ecuación de Wilson (Kyle, 1999). El coeficiente de partición sólido-líquido se determina mediante un modelo de adsorción de Langmuir.

En el presente trabajo los factores de tortuosidad, τ_g y τ_l , se evalúan de acuerdo al segundo modelo de Millington y Quirck (Jin y Jury, 1996), i.e. $\tau_i = \varepsilon^2 / \theta_i^{2/3}$. Los coeficientes de dispersión longitudinal en cada fase se estiman como $D_{vi} = \alpha_{Li} q_{il} \theta_i$, donde α_{Li} , la dispersividad longitudinal en la fase *i*, se evalúa de acuerdo con la correlación de datos experimentales propuesta por Gastó (2002).

La condición de contorno para el transporte de soluto en la superficie del suelo es, en caso de infiltración, el flujo de soluto que se impone o la volatilización de soluto en ausencia de infiltración (Brutsaert, 1975; Grifoll y Cohen 1994). La condición de contorno en el fondo del suelo se impone como la ausencia de flujo difusivo y dispersivo.

Las ecuaciones de movimiento de líquido, movimiento del gas y transporte de contaminante se han discretizado según

el método de volúmenes finitos que consiste en la aplicación directa de los principios de conservación a cada uno de los elementos del espacio discretizado (Patankar, 1980). En la Figura 1 se muestra un diagrama del algoritmo de cálculo para la parte principal del código numérico.

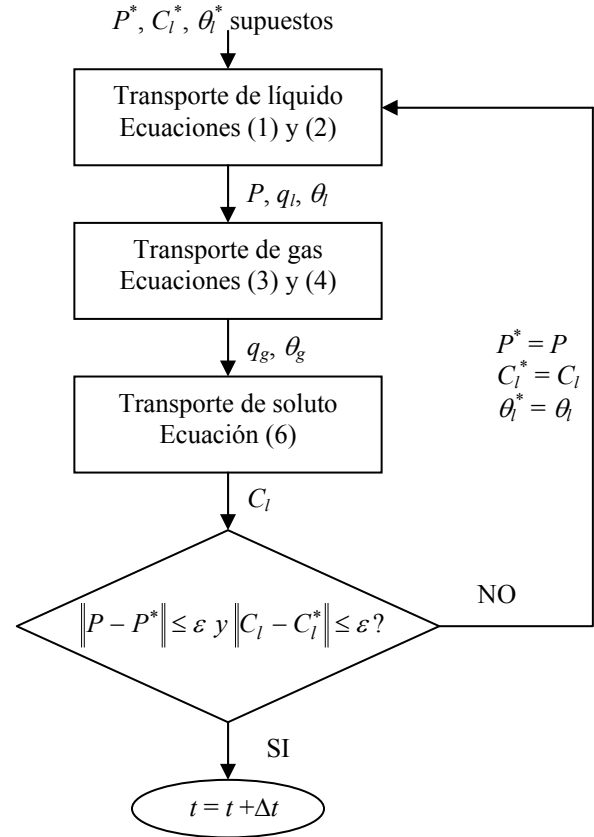


Fig. 1. Diagrama de flujo para el algoritmo numérico de transporte de solutos volátiles no pasivos.

El algoritmo se ha contrastado bajo condiciones de transporte pasivo contra soluciones obtenidas previamente (Grifoll y Cohen, 1996). Se ha comprobado que una disminución de los pasos de malla o tiempo no alteran significativamente los resultados.

3. Resultados y discusión

3.1. Infiltración de butanol

Smith y Gillham (1999) estudiaron el transporte de soluto en la zona no saturada del suelo considerando los efectos de la reducción de la tensión superficial de mezclas butanol-agua sobre el flujo. Para ello, infiltraron una solución de butanol al 7% en una columna de 2 m rellena con arena. Las pruebas comenzaron infiltrando agua destilada hasta alcanzar el estado estacionario, y luego se cambió por una solución de butanol al 7% en peso manteniendo la tasa de infiltración. Estos experimentos se contrastaron con un modelo numérico de transporte que

incluía la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración de butanol (Smith y Gillham, 1994). La Figura 2 muestra la evolución de la carga de presión y el contenido de líquido a una profundidad de 38 cm.

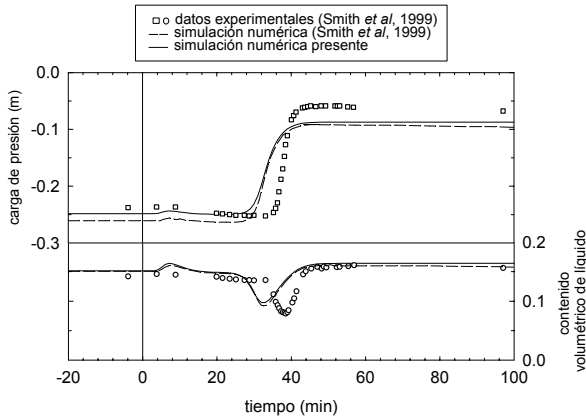


Fig. 2. Evolución de la carga de presión y contenido de líquido a una profundidad de 38 cm para una solución de butanol al 7% en peso.

Se observan desviaciones del estado estacionario tanto en la carga de presión como en el contenido de líquido después de la aplicación de la solución de butanol. Estas desviaciones pueden atribuirse directamente a la dependencia de la tensión superficial, y secundariamente a la viscosidad, con la concentración de butanol.

Como consecuencia de los gradientes hidráulicos inducidos por una disminución de la tensión superficial asociada con el frente de soluto, hacia los 35 min hay un período de tiempo en el cual el contenido de líquido baja y luego sube. Esto es debido a que la mezcla butanol-agua tiene una tensión superficial menor y, por lo tanto, para un mismo contenido de líquido la presión es menor que en el caso del agua pura; las propiedades de retención de líquido se han modificado.

La Figura 2 muestra también que tanto el modelo de Smith y Gillham (1999) como el que se propone en el presente trabajo son capaces de reproducir el fenómeno, dando cuenta de los desplazamientos en la carga de presión y contenido de líquido.

3.2. Infiltración de metanol

Para mostrar la influencia de la concentración de un soluto no pasivo sobre el movimiento del líquido se ha estudiado el caso de mezclas metanol-agua. La magnitud de las diferencias que puedan presentarse depende de distintos factores tales como el tipo de suelo, el contenido de líquido inicial, la tasa de infiltración y la concentración de contaminante a la entrada del suelo. A objeto de ilustrar estos efectos se han realizado diversas simulaciones de eventos de contaminación a corto plazo (1 semana). En la Figura 3 se representan los perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida normalizada con la concentración de infiltración $C_{l,in}$, para valores de

ésta última en el rango de 0.1 a 786.6 kg/m³, obtenidos al cabo de 24 horas en una simulación donde se consideraron 15 horas iniciales de infiltración a una tasa igual a 0.1 cm/hr sobre un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso con un contenido de líquido inicial de 0.091 m³/m³. Las propiedades hidráulicas del suelo se han supuesto descritas a través de las ecuaciones de Brooks y Corey, con los parámetros típicos para este tipo de suelo según Rawls y Brakensiek (1989).

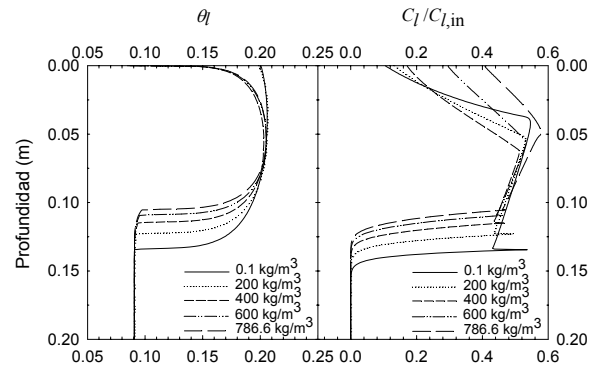


Fig. 3. Perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida en un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso al cabo de 24 hr de infiltración.

Para un transporte pasivo la ecuación (6) es lineal y bajo estas condiciones todos los perfiles de concentración normalizados deberían coincidir al igual que los perfiles de contenido de líquido. Por lo contrario, la Figura 3 muestra diferentes perfiles para diferentes concentraciones. Las diferencias observadas en los perfiles de contenido de líquido se deben, por un lado, a cambios en la densidad de la mezcla inducidos durante la infiltración y que hacen que el volumen de líquido al interior del suelo evolucione dependiendo de la concentración $C_{l,in}$, a pesar de que la tasa de infiltración volumétrica sea la misma. Estas diferencias persisten en el tiempo y son las que se observan entre los 10 y 15 cm. Posteriormente, las variaciones son consecuencia de la volatilización, mayor en el caso de mezclas más concentradas ya que el metanol es más volátil que el agua. Por otra parte, el coeficiente de partición gas-líquido para el metanol aumenta un 37% entre 400 y 786.6 kg/m³, mientras que el coeficiente de partición gas-líquido para el agua aumenta en todo el rango de concentración de metanol en un factor de 3. Por lo tanto, siempre que el metanol esté presente en el suelo en concentraciones superiores a 400 kg/m³ la volatilización se verá favorecida. La Figura 3 muestra que para el caso de metanol puro, al cabo de 24 horas todavía persisten al interior del suelo concentraciones mayores que 400 kg/m³. En buena parte, las diferencias en los perfiles de concentración normalizada de metanol que se han desarrollado en la parte superior, se deben al efecto de limitación en la transferencia de metanol desde el interior del suelo a la superficie, más elevada para disoluciones diluidas y que va disminuyendo para las más concentradas. Finalmente, la Figura 3 muestra también la

aparición de un máximo de concentración de metanol en el frente que para el ejemplo expuesto es más evidente a concentraciones bajas, fenómeno que se explica más adelante.

En la Figura 4 se muestra la volatilización de metanol, normalizada respecto de la concentración de infiltración, para las mismas condiciones empleadas en los experimentos de la Figura 3. Puede verse que la volatilización se reduce con el tiempo ya que la concentración de metanol en la superficie del suelo va disminuyendo. Por otro lado, para $C_{l,in}$ igual a 400, 600 y 786.6 kg/m^3 se observa también un cambio de régimen caracterizado por una modificación de la tasa a la cual el metanol se volatiliza. Este cambio, especialmente importante en el caso de mezclas más concentradas se debe a que, a partir de cierto momento, la evaporación de líquido ha inducido un aumento de la presión capilar en la superficie que permite una reducción apreciable del coeficiente de partición gas-líquido, provocando así una disminución más rápida de la concentración de metanol en la fase gaseosa.

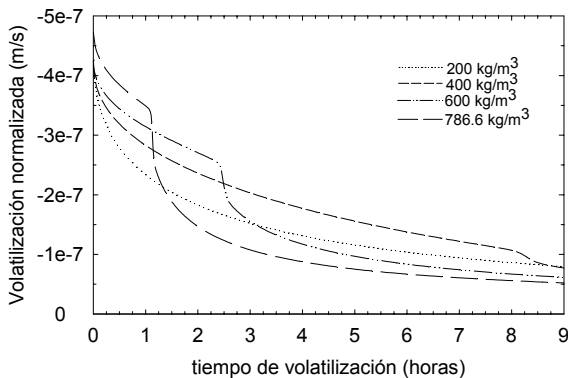


Fig. 4. Volatilización de metanol con el tiempo. Efecto de la concentración de metanol en la solución de infiltración.

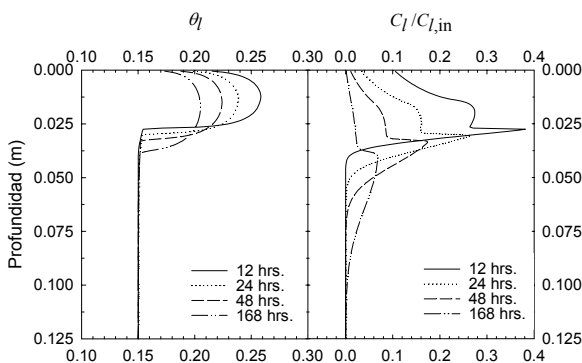


Fig. 5. Evolución en el tiempo del contenido de líquido y la concentración de metanol en fase líquida en un suelo del tipo Arcillo Limoso.

En la Figura 5 se muestra la evolución en el tiempo (1 semana) de los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol para una infiltración inicial de 5 horas a una tasa de 0.075 cm/hr y una

concentración de metanol a la entrada igual a 400 kg/m^3 sobre un suelo del tipo Arcillo Limoso (Rawls y Brakensiek, 1989) con un contenido inicial de 0.15 m^3/m^3 .

El desarrollo de presiones elevadas en suelos arcillosos como el que se considera en este ejemplo hace que la corrección del coeficiente de partición gas-líquido (ecs. (8) y (9)) adquiera mayor importancia. La formación del pico es debida a la combinación de los efectos de difusión en la fase gas y de aumento de la concentración de equilibrio en la fase líquida bajo presiones capilares elevadas. El máximo es más pronunciado a tiempos cortos y va disminuyendo con el tiempo simultáneamente a un avance progresivo de este frente de concentración. En el experimento numérico realizado, al cabo de 7 días la profundidad a la que las concentraciones en la fase líquida son significativas es del orden del doble de la situación del frente de la fase líquida.

3.3. Efectos a mediano plazo

A objeto de ilustrar los efectos potenciales de la concentración de soluto sobre la redistribución de líquido y contaminante a mediano plazo se diseñó un evento hipotético de contaminación sobre un suelo del tipo Franco Arcillo Arenoso (Rawls y Brakensiek, 1989). Se impuso como condición inicial una presión manométrica uniforme igual a -5000 m , la cual está asociado a un contenido de líquido de 0.091 m^3/m^3 . Se estableció como período de contaminación 24 hr a una tasa de infiltración igual a 0.3 cm/hr y diferentes concentraciones $C_{l,in}$. En la Figura 6 se muestran los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol en la fase líquida obtenidos al cabo de 100 días, en función de $C_{l,in}$. A partir de la gráfica del perfil de contenido de líquido se deduce que en el mediano plazo, las únicas diferencias apreciables son las que se originan debido a cambios en la densidad del líquido infiltrado. Además, la posición del frente muestra que hay una diferencia del 15 % entre la mezcla menos concentrada (solute pasivo) y el caso de metanol puro. Este resultado parece no coincidir con el comportamiento mostrado por los perfiles de concentración, cuyos máximos oscilan en magnitud y posición dependiendo de $C_{l,in}$. Nuevamente se observa la aparición de un pico en la concentración que estaría directamente relacionado con la presencia de presiones capilares elevadas. La principal conclusión es que las diferencias desarrolladas durante las primeras etapas del evento, descritas en la sección 3.2, parecen disiparse con el tiempo, a pesar de que después de 100 días aún persisten diferencias no despreciables entre suponer que el metanol se comporta como un soluto pasivo o uno no pasivo.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos simulando la redistribución del soluto a corto y mediano plazo demuestran que podrían haber diferencias significativas entre las simulaciones que

consideran las dependencias de las propiedades físicas con la concentración y aquellas que las ignoran.

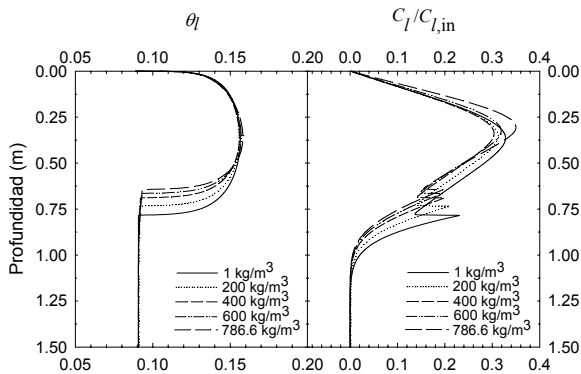


Fig. 6. Perfiles de contenido de líquido y concentración de metanol en fase líquida al cabo de 100 días.

El modelo propuesto en este trabajo se contrastó con experimentos de infiltración en arena de mezclas butanol-agua y con los resultados obtenidos a través de un modelo anterior de flujo y transporte de solutos modificado para incluir la dependencia de la tensión superficial y la viscosidad con la concentración de soluto. La simulación de eventos de contaminación a corto plazo muestra que hay un efecto importante de la concentración sobre la volatilización de soluto. El modelo predice también la eventual formación de un máximo de concentración como resultado de la difusión de soluto en fase gaseosa y el aumento de la concentración de equilibrio en la fase líquida bajo presiones capilares elevadas. Este fenómeno es especialmente importante en el caso de suelos arcillosos, para los cuales las propiedades de retención de líquido favorecen el desarrollo de dichas presiones.

A pesar de que en el mediano plazo (100 días) las diferencias obtenidas en el flujo de líquido y la redistribución de soluto se ven reducidas, todavía pueden considerarse importantes y para el evento de contaminación hipotético estudiado se traducen en un 15 % cuando se comparan los perfiles de contenido de líquido y concentración normalizada de metanol obtenidos para el caso de soluto pasivo y metanol puro.

Agradecimientos. Los autores agradecen el financiamiento recibido de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto PPQ2001-1519.

Referencias

- Bear, J. y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer Acad. Dordrecht.
- Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1997. Density-dependent flow in one dimensional variably-saturated media. *J. Contam. Hydrol.* 202, pp. 280-301.
- Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1999a. A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 37, pp. 1-20.

- Boufadel, M.C., Suidan, M.T. y Venosa, A.D., 1999b. Numerical modeling of water flow below dry salt lakes: effect of capillarity and viscosity. *J. Hydrol.* 221, pp. 55-74.
- Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water Resour. Res.* 11(4), pp. 543-550.
- Feng, G.L., Letey, J. y Wu, L., 2002. The influence of Two Surfactants on Infiltration into a Water-Repellent Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, pp. 361-367.
- Gastó, J.M., 2002. *Modelització i Simulació Numèrica del Transport No Isotèrmic de l'Aigua i de Compostos Orgànics Volàtils en la Zona No Saturada de Sòl*, Memoria de Doctorado. Universitat Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Química, Tarragona.
- Grifoll, J. y Cohen, Y., 1996. Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *J. Contam. t Hydrol.* 23, pp. 185-211.
- Grifoll, J. y Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.* 35(8), pp. 2579-2585.
- Grifoll, J. y Cohen, Y., 1994. Chemical volatilization from the soil matrix: Transport through the air and water phases. *J. Hazard. Mater.* 37, pp. 445-447.
- Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 1999. Solubility effects on surfactant-induced unsaturated flow through porous media. *J. Hydrol.* 223, pp. 164-174.
- Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 2001. Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modeling. *J. Hydrol.* 245, pp. 73-88.
- Henry, E.J. y Smith, J.E., 2002. The effect of surface-active solutes on water flow and contaminant transport in variably saturated porous media with capillary fringe effects. *J. Contam. Hydrol.* 56, pp. 247-270.
- Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W., 2002. Two-dimensional modeling of flow and transport in the vadose zone with surfactant-induced flow. *Water Resour. Res.* 38(11), pp. 33-1 – 33-16.
- Jin, Y. y Jury, A., 1996. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp. 66-71.
- Karagunduz, A., Penell, K.D. y Young, M.H., 2001. Influence of a Nonionic Surfactant on the Water Retention Properties of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, pp. 1392-1399.
- Kyle, B.G., 1999. *Chemical and Process Thermodynamics*, pp. 279-281, Prentice Hall, New Jersey.
- Patankar, S.V., 1980. *Numerical heat transfer and fluid flow*, McGraw-Hill, New York.
- Rawls, W.J. y Brakensiek, D.L., 1989. Estimation of soil water retention and hydraulic properties. *Unsaturated Flow in Hydrology Modeling, theory and Practice*, pp. 275-300, Kluwer Acad.
- Rowlinson, J.S. y Widom, B., 1984. *Molecular Theory of Capillarity*, pp. 38-43, Clarendon Press, Oxford.
- Shapiro, A.A. y Stenby, E.H., 1997. Kelvin equation for non-ideal multicomponent mixture. *Fluid Phase Equilib.* 134, pp. 87-101.
- Simmons, C.T., Pierini, M.L. y Hutson, J.L., 2002. Laboratory Investigation of Variable-Density Flow and Solute Transport in Unsaturated-Saturated Porous Media. *Transport Porous Med.* 47, pp. 215-244.
- Smith, J.E. y Gillham R.W., 1999. Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: Laboratory sand column experiments. *Water Resour. Res.* 35(4), pp. 973-982.
- Smith, J.E. y Gillham R.W., 1994. The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: A pressure head-based formulation and numerical model. *Water Resour. Res.* 30(2), pp. 343-354.