

## PREDICCIÓN DE PERFILES DE CONCENTRACIÓN A PARTIR DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE OBTENIDOS DE CURVAS DE RUPTURA

D. García-Sinovas<sup>1</sup>, J. Álvarez-Benedí<sup>1</sup>, S. Bolado<sup>2</sup> y P. Marinero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Ctra. de Burgos Km. 119, 47071, Valladolid, España.

<sup>2</sup>Dep. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Valladolid, Prado de la Magdalena s/n, 47011 Valladolid.

**RESUMEN.** En este trabajo se evalúa la aptitud de los coeficientes de transporte obtenidos a partir de curvas de ruptura para la estimación de los perfiles de concentración en el suelo. Para ello, se llevó a cabo un experimento de transporte simultáneo de cuatro solutos. Se utilizaron tres herbicidas (Clorsulfurón, Imazametabenz-metil y Tribenurón-metil) y un trazador conservativo no retenido (ion pentafluorobenzoato) para generar curvas de ruptura en flujo de agua estacionario y en condiciones de humedad de subsaturación. Se utilizó una columna de suelo de 1 m de profundidad y 0,250 m de diámetro. Los coeficientes de transporte se calcularon mediante simulación inversa aplicando un modelo determinista de advección-dispersión en condiciones de no equilibrio durante el transporte, asumiendo las mismas condiciones hidrodinámicas para todos los solutos (número de Peclet). Los resultados confirmaron la existencia de un no equilibrio de naturaleza física, ya que su magnitud fue idéntica para los solutos retenidos y el trazador no retenido. Igualmente, los resultados descartaron la degradación y reactividad durante el transporte. Simultáneamente se generaron datos de concentraciones residentes a 4 profundidades y se evaluó la capacidad de los coeficientes de transporte obtenidos a partir de las curvas de ruptura para representar la evolución real de los perfiles de concentración. A pesar de que el modelo reprodujo con fidelidad las curvas de ruptura, los resultados fueron más discretos a la hora de predecir la evolución de los perfiles de concentración en el suelo. De este modo, la descripción matemática que era adecuada para el análisis de las curvas de ruptura resultó sin embargo demasiado simplista para reproducir el transporte real de los solutos estudiados.

**ABSTRACT.** In this work, the validity of solute transport coefficients obtained from breakthrough curves, is evaluated for predicting resident concentrations in the soil profile. For this, a multi-tracer solute transport was carried out. Three herbicides (Imazamethabenz-Methyl, Chlorsulfuron and Tribenuron-Methyl) and a nonsorbed, nonreactive tracer (ion pentafluorobenzoate) were used for generating breakthrough curves (BTCs) under unsaturated stationary water flux. A disturbed soil column of approx. 1

m depth and 0.250 m diameter was used. Transport coefficients were estimated by inverse simulation, using a deterministic advective-dispersive model under non-equilibrium conditions. Hydrodynamic conditions were assumed to be the same for all the studied solutes. Results confirmed the existence of physical nonequilibrium during transport, as the magnitude of nonequilibrium was the same for all the studied solutes. Also, the results confirmed that degradation or reactivity was not present or it was negligible during the experiments. Data on resident concentrations were generated at 4 depths, and the capability of the previously estimated transport coefficients for describing solute concentration profiles was evaluated. In spite of the relatively well description of the BTCs, the model was not so successful in predicting the solute concentration profiles. Thus, the mathematical description which resulted adequate for describing the BTCs resulted to be a too simplistic approach for reproducing the actual solute transport in terms of concentration profiles in soils.

---

### 1. Introducción

Los experimentos denominados de desplazamiento miscible constituyen una de las estrategias más extensamente utilizadas en la caracterización del transporte de solutos en suelos. Como situación más general, se genera un pulso en la entrada de soluto en el perfil del suelo y se registra la concentración relativa del soluto a una determinada profundidad en función del volumen lixiviado. A partir de la curva de ruptura generada y con la aplicación de un modelo de transporte de solutos, es posible la estimación de coeficientes de transporte mediante simulación inversa. Debido a la facilidad de aplicación y reproducibilidad, esta técnica ha sido utilizada de forma creciente en el estudio de transporte de solutos en suelos en los últimos 30 años.

A pesar de que la estimación de coeficientes de transporte a partir de experimentos de desplazamiento miscible suele llevarse a cabo a partir de las curvas de ruptura, el objetivo final de la aplicación de modelos de

simulación al transporte de solutos no es únicamente la predicción del lixiviado, sino también de los perfiles de concentración con la profundidad. Un argumento utilizado habitualmente es que, una vez obtenidos los coeficientes de transporte, es sencillo llevar a cabo la simulación de los perfiles de concentración con la profundidad. Este argumento requiere sin embargo, que la descripción matemática del proceso esté basada en un modelo con sentido físico y que los valores de los coeficientes representen con fidelidad fenómenos de transporte que realmente están ocurriendo en el suelo.

Entre las principales debilidades de la técnica de análisis de curvas de ruptura se ha identificado la posibilidad de encontrar varios conjuntos de parámetros capaces de ajustar una misma curva y la coincidencia matemática de modelos conceptuales muy diferentes (por ejemplo, de dos sitios y dos regiones). Estas debilidades se minimizan en la experimentación con múltiples trazadores, control de la dinámica del flujo y con experimentos de flujo interrumpido (Álvarez-Benedí et al. 2004).

Los experimentos de transporte con varios trazadores permiten desenmascarar las fuentes de asimetría en las curvas de ruptura o transporte no ideal, considerado el transporte ideal como el de solutos con isoterma lineal, en equilibrio instantáneo durante el transporte y sin histéresis en la desorción. Por ejemplo, si la magnitud de no equilibrio es idéntica en solutos retenidos y no retenidos, se tratará de un no equilibrio físico. Por esta razón, la modelización simultánea del transporte de varios solutos proporciona coeficientes más fiables y con mayor sentido físico que los obtenidos en experimentos con un único trazador.

Durante los últimos años se han llevado a cabo estudios de adsorción y transporte de herbicidas comúnmente utilizados en estepas cerealistas. Dichos estudios se han desarrollado en experimentos de equilibrio por lotes y en columnas de suelo de pequeño tamaño (Cartón et al. 1997; Álvarez-Benedí et al. 1998; Álvarez-Benedí et al. 1999). Resulta interesante ver en una escala de trabajo más representativa (columnas de suelo de 1 m de profundidad) si es posible estimar un grupo de coeficientes de transporte con significado físico para todos los solutos. Así, el objetivo de este trabajo fue la estimación de coeficientes de transporte y la evaluación del comportamiento del modelo empleado en el análisis de las curvas de ruptura cuando es utilizado para la predicción de los perfiles de concentración.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Dispositivo experimental

En este estudio se ha utilizado el dispositivo experimental descrito por Álvarez-Benedí et al. (2001), basado en una columna de suelo alterado de 25 cm de diámetro, con 0,8 cm de espesor de pared. Se utilizó un suelo obtenido del horizonte A de un *Typic Xerofluvent* (Soil Survey Staff) en la finca experimental de Zamadueñas (Valladolid) de textura franco-arenosa (56% arena, 28% limo, 16% arcilla), de pH = 7,9 y con muy bajo contenido

en materia orgánica (1,6%). La capacidad de intercambio catiónico era de 8,24 meq/100g suelo y la densidad aparente resultó  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ .

En la preparación de la columna se siguió el proceso descrito por Corwin (2000), para ello se realizó el relleno en varias etapas, utilizando ciclos de humedecido y secado en cada etapa como ayuda a la compactación. Para disminuir el flujo preferencial por las paredes de la columna se instalaron tres anillos de goma de 15 mm de anchura que actuaban como deflectores a 10, 30 y 50 cm de profundidad, por debajo de la superficie del suelo.

En la parte inferior de la columna se dispuso una capa de unos 5 cm de espesor de arena sintética de tamaño de partícula aproximado 73  $\mu\text{m}$  (Eijkelpamp, Giesbeek, Holanda) y una tela de contención. La columna estaba asentada sobre una rejilla metálica y a su vez encajada en una pieza mecanizada en nylon, con sección interior cónica. Esta pieza estaba conectada al sistema de colección automática de efluente, que permitía el control de la condición de contorno inferior mediante succión.

En la parte superior de la columna se instaló un sistema de aplicación homogénea de agua y disoluciones en general, compuesto por una matriz de agujas (Álvarez-Benedí et al. 2001).

La columna tenía instaladas 5 sondas de humedad conectadas a un sistema multiplexado de TDR Trase System-1 (Soil moisture, USA) a profundidades 25, 40, 55, 70 y 85 cm desde la superficie del suelo. Paralelamente, se instalaron a profundidades de 25, 40, 55 y 70 cm sistemas de toma de muestra de solución de suelo *Rhizon Soil Moisture Sampler* (Giesbeek, Holanda).

### 2.2. Descripción del experimento

El radio de la columna de suelo, calculado a partir de la sección y diámetro del contenedor fue de 11,7 cm y la profundidad exacta del perfil de suelo fue de 92 cm. El experimento se inició en condiciones estacionarias de flujo de humedad, aplicando 0,084 L/h, lo que supone un flujo de agua constante  $J_w = 0,1953 \text{ cm/h}$ . El contenido volumétrico de humedad medio en la columna, determinado mediante sondas TDR fue  $\theta = 0,225 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . En estas condiciones, la velocidad lineal promedio de agua en los poros ( $v = J_w/\theta$ ) fue de 0,868 cm/h. El caudal de la bomba fue contrastado con mediciones previas al experimento y se comprobó además que el volumen total de efluente recogido, registrado automáticamente por el sistema, correspondía al flujo previsto.

Se aplicaron 0,5 L de una solución de multitrazador con 500 mg del trazador ácido pentafluorobenzóico (PFB) y 100 mg (cantidad expresada en producto puro) de cada uno de los tres herbicidas estudiados: Imazametabenz-Metil (IMZ), Clorsulfurón (CHL) y Tribenuron-Metil (TRB). Periódicamente el sistema registraba automáticamente datos de contenido de humedad, volumen lixiviado y un colector de fracciones tomaba 5 mL de muestras del efluente para la determinación de las concentraciones. De forma manual, se tomaron muestras de la solución de los muestreadores a lo largo del perfil a las 35; 75,5; 168; 332 y 479,5 horas después de la aplicación inicial de solutos.

La concentración de todos los solutos fue determinada *off-line*: una fracción de las muestras tomadas en cada intervalo se filtró a través de un filtro acuoso de 0,45  $\mu\text{m}$  y se almacenó en viales para su análisis por HPLC con detección UV-Vis a 210 nm, utilizando una columna C18 Waters Novapak (3.9 x 150 cm) en las siguientes condiciones: inyección de 20  $\mu\text{L}$ , fase móvil a flujo de 1 mL/min con gradiente de concentración de Acetonitrilo (A) – Ácido fosfórico (B) (4 min 25% A, 11 min desde 25% hasta 75% A y 5 min a 75% A). A partir de un mismo cromatograma era posible la cuantificación de las concentraciones de los cuatro solutos estudiados, con los siguientes tiempos de retención (expresados en minutos): IMZ: 2,35; PFB: 4,1; CHL: 7,6 y TRB: 8,9.

### 2.3. Metodología de estimación de parámetros de transporte y simulación de los perfiles de concentración

Se empleó el software STANMOD que incluye los algoritmos de CXTFIT 2.1 (Toride et al. 1999) escogiendo para este caso un modelo determinístico de transporte de solutos en condiciones de flujo estacionario de agua, considerando 2 regiones de no equilibrio físico. Este planteamiento constituye la representación más sencilla de transporte en condiciones de no equilibrio. En ella, la porosidad del suelo es dividida en dos dominios denominados móvil (flujo predominantemente advectivo) y estanco. Este concepto fue aplicado inicialmente por Deans (1963), Coats y Smith (1964) y más tarde desarrollado en suelos por Skop y Warrick (1974) y van Genuchten y Wierenga (1977). La representación adimensional del modelo viene dada por la ecuación:

$$\beta R \frac{\partial C_I}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_{II}}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_I}{\partial X^2} - \frac{\partial C_I}{\partial X} - \xi C_I \quad (1)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_{II}}{\partial T} = \omega (C_I - C_{II}) - \eta C_{II}$$

donde  $C_I$  y  $C_{II}$  son las concentraciones (adimensionales) en la región móvil y estanca respectivamente,  $T$  es el tiempo,  $X$  la distancia,  $P$  el número de Peclet,  $\omega$  es un coeficiente de transferencia de materia.  $R$  es el factor de retardo,  $\partial$  es un coeficiente de partición entre las regiones y  $\xi$  y  $\eta$  son coeficientes de degradación. Para el caso de una isoterma lineal y un modelo de dos regiones (ver, por ejemplo, van Genuchten y Wierenga, 1977):

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_b K_D}{\theta + \rho_b K_D}, \omega = \frac{\alpha L}{\theta v}, C_I = \frac{C_m}{C_0}, C_{II} = \frac{C_{im}}{C_0} \quad (2)$$

$$X = x / L, T = vt / L, P = vL / D, R = 1 + \rho_b K_D / \theta$$

donde  $x$  es la distancia [L],  $v$  es la velocidad lineal promedio de agua en los poros [ $\text{LT}^{-1}$ ],  $D$  un coeficiente de dispersión hidrodinámica [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ],  $\rho_b$  la densidad aparente [ $\text{ML}^{-3}$ ],  $K_D$  el coeficiente de adsorción [ $\text{L}^3\text{M}^{-1}$ ] considerando una isoterma lineal,  $f$  es la fracción de sitios de adsorción en equilibrio con el fluido en la región móvil,

$\theta$  [ $\text{L}^3\text{L}^{-3}$ ] es el contenido volumétrico de humedad,  $\alpha$  es un coeficiente de transferencia de materia entre las dos regiones [ $\text{T}^{-1}$ ],  $C$  es la concentración [ $\text{ML}^{-3}$ ],  $L$  es la longitud característica y  $C_0$  es un valor arbitrario de concentración característica. Los subíndices  $m$  e  $im$  hacen referencia a las regiones móvil y estanca, respectivamente.

Se llevó a cabo una simulación inversa de las curvas de ruptura (concentración frente a volúmenes de poro) adoptando como longitud característica de la columna  $L=92$  cm. Es importante destacar que se trabaja en concentraciones promediadas en flujo dado que se trata de concentraciones de efluente. El modelo contiene los siguientes parámetros:

$v$ : velocidad lineal de flujo, conocida experimentalmente (0,868 cm/h).

$D$ : dispersión hidrodinámica. Se trata de un coeficiente macroscópico que da cuenta de varios mecanismos como la difusión molecular y la dispersión mecánica de las partículas durante el transporte. En velocidades de flujo del orden a las estudiadas en este trabajo puede asumirse que la principal contribución a la dispersión procede de la dispersión mecánica (Brusseu, 1993). Así, puede asumirse que los cuatro solutos estudiados presentarán aproximadamente el mismo valor de  $D$ .

$R$ : factor de retardo. Relacionado con la retención (adsorción) de cada soluto durante su transporte a través del suelo. En el caso del trazador no retenido (PFB)  $R=1$ . El resto de los solutos son herbicidas relativamente poco retenidos: de acuerdo a los valores publicados por Álvarez-Benedí et al. (1998), los factores de retardo esperados se encontrarían en los intervalos correspondientes a las constantes de adsorción siguientes:  $1,1 < K_{D_{IMZ}} < 1,3$ ;  $1,0 < K_{D_{CHL}} < 1,4$ ;  $1,0 < K_{D_{TRB}} < 1,05$ , considerando una cierta incertidumbre al no utilizarse suelos de idéntica textura a los publicados y que los anteriores autores advirtieron que el efecto de la proporción suelo: disolución puede dar lugar a diferentes coeficientes de adsorción.

$\beta$ : coeficiente de no equilibrio. En el caso de solutos no retenidos (PFB), si existe no equilibrio, éste es de naturaleza física. En esas condiciones,  $\beta$  equivale a la relación entre la porosidad de la fase móvil y la porosidad total útil para el flujo de agua ( $\beta = \theta_m / \theta$ ). Aunque existen técnicas basadas en la aplicación de uno (Clothier et al. 1992) o varios trazadores (Jaynes et al. 1995) para obtener estimaciones de este parámetro, no se aplicaron en este estudio, principalmente por requerir el desmontaje de la parte superior de la columna.

$\omega$ : coeficiente adimensional de transferencia de materia entre las regiones de agua móvil y estanca. Es de esperar que dadas las similitudes moleculares entre los solutos estudiados, no existan grandes diferencias. Existen correlaciones que pueden proporcionar estimación de valores iniciales para la simulación inversa (Álvarez-Benedí et al. 1999).

$\xi$  y  $\eta$ : coeficientes de degradación que se fijaron en todos los casos a cero, dado que las integrales de las curvas de ruptura (masa total recogida en el efluente) demostraron que la degradación durante el experimento podía despreciarse frente a otros efectos como el ruido experimental introducido por la incertidumbre analítica.

Para la condición de contorno superior se eligió un impulso ( $\delta$  de Dirac). La masa aplicada ha de ser expresada en función de las unidades de concentración y tiempo (o volumen) utilizadas en la curva de ruptura y coincide con la integral de la curva utilizada en la simulación inversa.

En primer lugar, se fijaron los valores de  $v$  y  $R$  y se estimaron los valores los coeficientes  $D$ ,  $\beta$  y  $\omega$  para el trazador no retenido (PFB). Los valores de los coeficientes  $D$  y  $\beta$  de este trazador fueron asumidos iguales para todos los solutos, basándonos en los argumentos expuestos anteriormente, es decir, que la componente advectiva del flujo es la misma para todos los solutos en un experimento multitrazador, que la dispersión mecánica es la componente principal de la dispersión y que la naturaleza de los fenómenos de no equilibrio es la misma para este grupo de solutos poco retenidos. Se obtuvieron entonces los valores del factor de retardo y del coeficiente de transferencia de materia para cada herbicida por simulación inversa de sus curvas de ruptura.

Con los valores obtenidos se llevó a cabo, con el mismo software, una simulación de los perfiles de concentración de los herbicidas a los tiempos y profundidades de muestreo utilizados durante el experimento. Cabe destacar que, en este caso, han de utilizarse concentraciones residentes.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Obtención de coeficientes de transporte a partir de curvas de ruptura

Una de las suposiciones de este trabajo consistía en asumir que se trabaja en condiciones de flujo estacionario de agua, aún cuando la aplicación inicial de los solutos disueltos en 0,5 L provoca una alteración del flujo cuya importancia es necesario revisar. En términos matemáticos este efecto puede verse minimizado por el hecho de modelizar curvas de ruptura en las que la concentración se representa frente a volúmenes de poro en lugar de tiempos. Sin embargo, esta aplicación producirá un aumento repentino del contenido de humedad y hará que poros de suelo inicialmente secos (los de mayor diámetro) participen en el transporte, variando la relación entre flujo advectivo y dispersivo (número de Peclet) y el coeficiente  $\beta$ , relacionado con las cantidades de agua móvil y estanca. Sin embargo, y dado que se disponía de registro continuo de la humedad a varias profundidades y del volumen del efluente, se evidenció que este efecto de la condición inicial desaparecía muy rápidamente y no se justificaba la utilización de un código que describa simultáneamente el transporte de solutos y de agua en régimen no estacionario. No obstante, es de esperar que este efecto sea más acusado cuanto más se alejen las condiciones de humedad del experimento del contenido volumétrico de humedad a saturación  $\theta_s$ .

La Fig. 1 muestra los resultados de la simulación inversa para el trazador no retenido (PFB), para el que se tomaron los valores  $v=0,868$  cm/h y  $R=1,0$ . Los valores de los coeficientes restantes fueron:  $\beta=0,64$ ;  $\omega=3,76$  y  $D=7,24$  cm<sup>2</sup>/h.

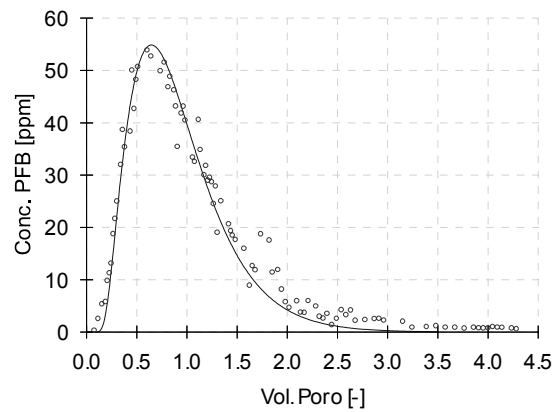


Fig. 1. Curva de ruptura del trazador no retenido PFB.  $v=0,868$  cm/h;  $D=7,24$  cm<sup>2</sup>/h;  $R=1,0$ ;  $\beta=0,64$ ;  $\omega=3,76$ .

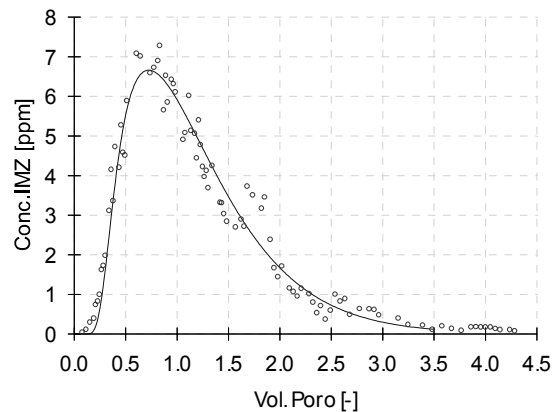


Fig. 2. Curva de ruptura de Imazametabenz-Metil IMZ.  $R=1,19$ ;  $\omega=2,06$ .

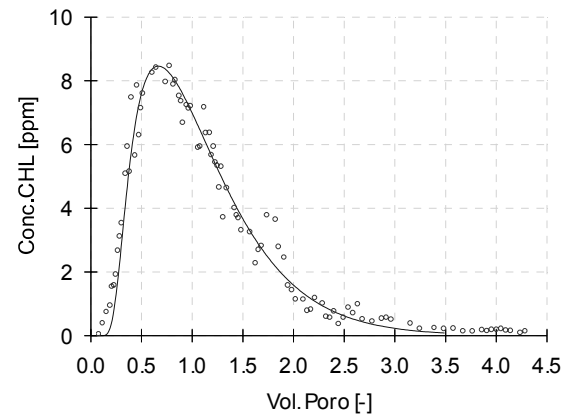


Fig. 3. Curva de ruptura de Clorsulfurón.  $R=1,09$ ;  $\omega=2,07$ .

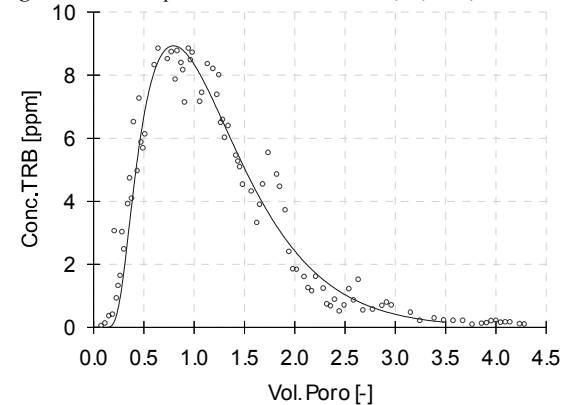


Fig. 4. Curva de ruptura de Tribenurón-Metil.  $R=1,22$ ;  $\omega=2,47$ .

**Tabla 1.** Coeficientes del modelo de transporte. Entre paréntesis valores no ajustados.

Soluto	$v$ /(cm/h)	$D$ /(cm <sup>2</sup> /h)	R	$\beta$	$\omega$
PFB	(0,868)	7,24	(1,0)	0,64	3,76
IMZ	(0,868)	(7,24)	1,19	(0,64)	2,06
CHL	(0,868)	(7,24)	1,09	(0,64)	2,07
TRB	(0,868)	(7,24)	1,22	(0,64)	2,47

En todos los casos se ha observado un elevado ruido experimental en los datos de concentración, que puede atribuirse a las bajas concentraciones con las que se ha trabajado y a la incertidumbre analítica inherente al método. Otra posible desviación del modelo ideal se aprecia aproximadamente a 1,5 volúmenes de poro y consiste en una pequeña interrupción del flujo que no ha sido considerada en la modelización. El modelo describe adecuadamente todas las curvas a excepción (lógicamente) de la interrupción del flujo que supone un aumento de concentración en el efluente y que es una evidencia más de la presencia de no equilibrio (Jardine et al. 1998).

Los coeficientes de retardo obtenidos caen dentro de los intervalos esperados, basándonos en los valores de los coeficientes de adsorción publicados por Álvarez-Benedí et al. (1998). Las diferencias entre estos factores de retardo son pequeñas comparadas con el ruido experimental. De hecho, estos tres herbicidas tienen una enorme movilidad en estas condiciones, comportándose prácticamente como trazadores no retenidos.

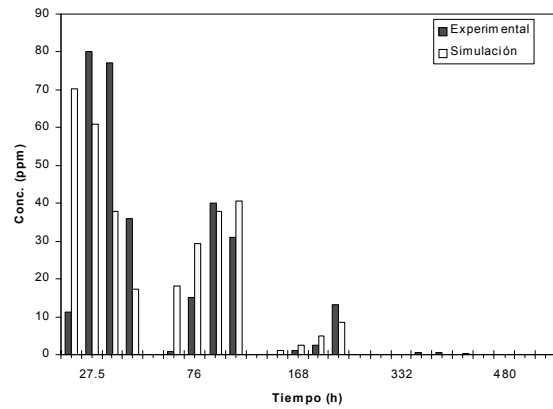
Las curvas de ruptura experimentales se reproducen con un modelo sin histéresis en los procesos de adsorción-desorción. Esto implica que los procesos de histéresis no son tan importantes en la práctica, como se podría deducir de los experimentos de equilibrio en lotes para IMZ presentados en Álvarez-Benedí et al. (1998) o en Cartón et al. (1997) donde se evidencia la existencia de histéresis en la desorción aún con concentraciones bajas de herbicidas.

El no equilibrio presente en el transporte de los solutos estudiados es de evidente naturaleza física, pues los coeficientes del trazador no retenido describen bien las curvas de los herbicidas. No obstante, esto no debe sorprender ya que se trata, como demuestran los valores de los factores de retardo, de solutos muy poco retenidos en cuyo transporte los procesos de no equilibrio químico no tienen un papel relevante.

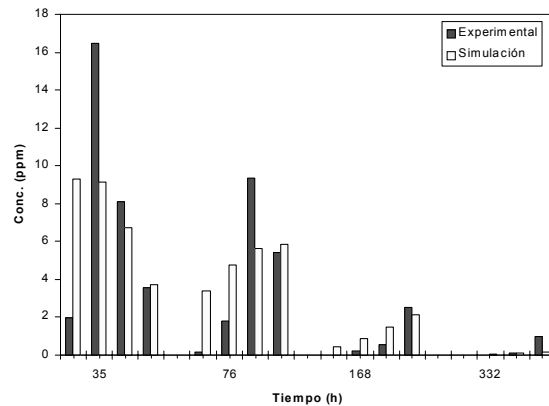
### 3.2. Simulación de los perfiles de concentración

En la simulación de los perfiles de concentración se consideraron concentraciones residentes tomadas a cuatro profundidades y cinco tiempos diferentes.

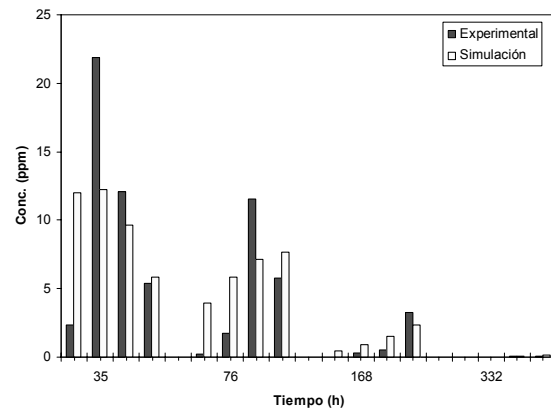
Se llevó a cabo una simulación utilizando los valores de los coeficientes estimados en el apartado anterior y permitiendo al modelo recalculer (optimizando) la masa total del soluto en la columna. Las Fig(s). 5 a 8 muestran los resultados para el trazador y los herbicidas.



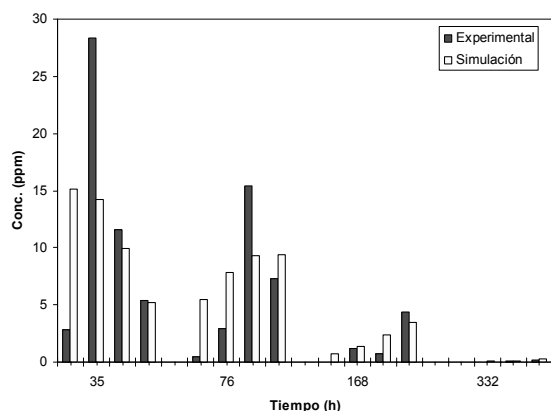
**Fig. 5.** Perfiles de concentración de PFB medidos y simulados en los cinco tiempos de muestreo durante el experimento. Los grupos de cuatro barras de cada color muestran valores de concentración a las profundidades 25, 40, 55 y 70 cm.



**Fig. 6.** Perfiles de concentración de IMZ medidos y simulados en los cinco tiempos de muestreo durante el experimento. Los grupos de cuatro barras de cada color muestran valores de concentración a las profundidades 25, 40, 55 y 70 cm.



**Fig. 7.** Perfiles de concentración de CHL medidos y simulados en los cinco tiempos de muestreo durante el experimento. Los grupos de cuatro barras de cada color muestran valores de concentración a las profundidades 25, 40, 55 y 70 cm.



**Fig. 8.** Perfiles de concentración de TRB medidos y simulados en los cinco tiempos de muestreo durante el experimento. Los grupos de cuatro barras de cada color muestran valores de concentración a las profundidades 25, 40, 55 y 70 cm.

En esta simulación se utilizó escala de tiempos en lugar de volúmenes de poro, para preservar los datos de los muestreadores en sus unidades originales. En las primeras horas el perfil de concentraciones ha de ser decreciente con la profundidad, dado que se trata de una aplicación en la parte superior de la columna. A medida que el transporte de solutos tiene lugar, el centro de masas ha de avanzar hacia mayores profundidades hasta que finalmente el soluto abandona la columna. Esto es reflejado claramente por el modelo (barras claras en las Fig(s). 5 a 8), aunque los resultados experimentales (barras oscuras) muestran que el transporte durante las primeras horas fue superior al que el modelo predice. Por lo tanto, el modelo no describe con precisión el grado de transporte de los solutos en las primeras 27 horas en la parte superior de la columna, para las que la simulación estima concentraciones residentes superiores a las reales. Para tiempos posteriores, el efecto se suaviza. Esto indica que el volumen de disolución inicialmente aplicado con los herbicidas, que no suponía un problema en el análisis de las curvas de ruptura, puede generar ya una desviación relativamente importante si se mantiene la suposición de flujo estacionario de agua al trabajar con perfiles de concentraciones residentes.

#### 4. Conclusiones

Las curvas de ruptura generadas en el experimento multitrazador presentado en este trabajo pueden describirse con un mismo modelo, sencillo y con significado físico. Es interesante destacar que en el caso de los herbicidas sólo se ajustan dos coeficientes: el factor de retardo y el coeficiente de transferencia de materia entre la región móvil y estanca. Por otro lado, los herbicidas mostraron coeficientes de retardo acordes con los valores de coeficientes de adsorción publicados previamente, lo que confiere un mayor grado de validez al modelo. De hecho, una predicción basada en valores publicados de  $K_D$  y estimaciones de valores de  $\omega$  similares a los del trazador PFB ofrecería unos resultados excelentes de las curvas de ruptura de los herbicidas.

Sin embargo, la simulación de los perfiles de concentración, utilizando estos coeficientes de transporte, predice un flujo inferior al real, principalmente durante las primeras horas del experimento. Esto es debido probablemente a la perturbación en el flujo inducida por la inyección de solutos en una disolución al inicio del experimento, aspecto menos evidente en las curvas de ruptura cuando se representa concentración de lixiviado frente a volumen.

La principal consecuencia de estos resultados es que, aún utilizando un conjunto de coeficientes de transporte rigurosamente obtenidos (estimando por simulación inversa el mínimo conjunto posible) y en un experimento multitrazador, hay ciertas discrepancias entre el modelo de transporte planteado y la situación real en la columna de suelo. Esta desviación es menos evidente en el análisis de curvas de ruptura (en las que se considera la concentración en una única profundidad), pero se hace patente al abordar perfiles de concentración a varias profundidades simultáneamente. Incluso con columnas alteradas cuidadosamente empaquetadas y de suelo homogéneo con la profundidad, el estudio del transporte de solutos en suelos será mucho más riguroso si se lleva a cabo monitorizando la concentración a varias profundidades.

*Agradecimientos.* Los autores agradecen al laboratorio de I+D del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León el extremo cuidado en la conservación y análisis de las muestras generadas en este trabajo (gestionadas según criterios ISO 17025) y al equipo del ICIA (Drs. R. Muñoz-Carpena, C. Regalado y A. Ritter) el desarrollo del dispositivo de control de la condición de contorno superior de la columna. Este trabajo ha sido financiado en parte por la Junta de Castilla y León, proyecto de investigación JCYL 023/03.

#### Referencias

- Álvarez-Benedí J., A. Cartón y J. C. Fernández. 1998. Sorption of Tribenuron-methyl, Chlorsulfuron, and Imazamethabenz-methyl by soils. *J. Agric. Food. Chem.*, 46:2840-2844 pp.
- Álvarez-Benedí J., T. Isla, A. Cartón y S. Bolado. 1999. Efecto de la velocidad de flujo en los parámetros de transporte de soluto. 157-161 pp. En: R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, y C. Tascón (eds.). *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*. ICIA, Canarias. [<http://www.zonanosaturada.com>].
- Álvarez-Benedí J., D. García Sinovas, R. Muñoz-Carpena y S. Bolado. 2001. Aplicación de la técnica de interrupción de flujo al estudio del transporte de solutos en columnas de suelo. 13-18 pp. En López J., y M. Quemada (eds.), *Temas de Investigación en Zona no Saturada, ZNS'01*. Univ. Pública de Navarra. [<http://www.zonanosaturada.com>].
- Álvarez-Benedí J., C. M. Regalado, A. Ritter y S. Bolado. 2004. Characterization of Solute Transport Through Miscible Displacement Experiments. 391-429 pp. En: J. Álvarez-Benedí y R. Muñoz-Carpena (eds.). *Soil-Water-Solute Process Characterization. An Integrated Approach*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Brusseu M.L. 1993. The influence of solute size, pore water velocity, and intra-particle porosity on solute dispersion and transport in soil. *Water Resour. Res.*, 29:1071-1080 pp.
- Cartón A., T. Isla y J. Álvarez-Benedí. 1997. Sorption- Desorption of Imazamethabenz-Methyl on Three Spanish Soils. *J. Agric. Food. Chem.*, 45:1454-1458 pp.
- Clothier B. E., M. B. Kirkham y J.E. McLean. 1992. In situ measurement of the effective transport volume for solute moving through soil. *Soil. Sci.Soc. Am. J.*, 56:733-736 pp.
- Coats K.H. y B.D. Smith. 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Sc. Pet. Eng.J.*, 4:73-84 pp.

- Corwin D.L. 2000. Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *J. Contam. Hydrol.*, 42:35-49 pp.
- Deans H.H. 1963. A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media. *Soc. Pet.Eng.J.*, 3: 49-52 pp.
- Jardine P.M., R. O'Brien, G.V. Wilson y J. P. Gwo. 1998. Experimental techniques for confirming and quantifying physical nonequilibrium processes in soils. 243-271 pp. En: H. M. Selim y L. Ma, *Physical nonequilibrium in soils, Modeling and Application*. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.
- Jaynes D.B., S. D. Logsdon y R. Horton. 1995. Field method for measuring mobile/immobile water content for the unsaturated zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:1331-1341 pp.
- Skop, J. y Warrick, A.W. 1974. A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 38: 545-550 pp.
- Toride, N., Leij, F.J. y Van Genuchten, M. Th. 1999. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. Version 2.1, Research Report No. 137, U.S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Service, U.S.D.A., Riverside, CA.
- van Genuchten M. Th. Y Wierenga, P. 1977. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: I. Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 272-277 pp.