

UNA FUNCIÓN DE RETENCIÓN QUE INCLUYE LA REGIÓN DE SEQUEDAD EXTREMA EN CONCORDANCIA CON LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE BET

O. Silva[§], J. Grifoll

Grup de Recerca de Fenòmens de Transport, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili. Av. dels Països Catalans 26, 43007 Tarragona, orlando.silva@urv.cat y jordi.grifoll@urv.cat

RESUMEN. En la mayoría de las funciones de retención que cubren todo el rango de saturaciones, las curvas de presión capilar se extienden en la región de sequedad alta asumiendo que el contenido de agua se anula para un valor finito del potencial matricial. La definición más común de sequedad completa consiste en la de sequedad de horno, en la cual se supone que el contenido de agua es cero a una succión de 10^7 cm. Sin embargo, físicamente es imposible que una cantidad nula de agua ejerza una presión finita. Por otro lado, existen en la bibliografía varios trabajos experimentales que muestran que la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) describe adecuadamente el equilibrio entre el vapor de agua y el agua adsorbida sobre la matriz sólida que forma el suelo. En este trabajo se propone utilizar esta isoterma BET para describir la curva de retención de agua en la región más seca de la curva. Para cubrir todo el rango de contenidos de agua se considera la función clásica de Brooks y Corey en el rango húmedo, mientras que la transición entre los mecanismos de capilaridad y adsorción se obtiene por medio de una generalización de la isoterma de adsorción de Bradley. Se obtuvo un buen ajuste entre el nuevo modelo de retención y siete conjuntos de datos experimentales. La función propuesta se ha evaluado empleando un modelo de transporte de agua y soluto. La función se comparó con otra función de retención en un experimento numérico diseñado para evaluar la influencia de la humedad predicha en el suelo y la volatilización de soluto. Estas comparaciones mostraron que, bajo sequedad extrema, la evaporación en superficie puede diferir hasta un 72% cuando los datos de retención se ajustan a diferentes funciones de retención. Además, bajo estas condiciones, la función de retención determina la humedad del suelo a la cual los cálculos de volatilización de solutos pueden ser muy sensibles.

ABSTRACT. Most existing full-range soil-water retention functions extend standard capillary pressure curves into the dry region to zero water content at a finite matric potential. A description of dryness is commonly

taken as oven-dry conditions given by a matric suction of 10^7 cm at zero liquid saturation. However, no finite pressure can be exerted by a zero amount of water, so a possibly more realistic situation necessarily implies that as water content approaches zero, suction tends to infinite. Therefore, the Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm appears as a suitable model to describe the water retention in the dry end. In this study, we propose a full-range water retention function that takes advantage of the physical consistence of BET adsorption to describe the very dry end, and preserves the capillary behavior of the classic Brooks and Corey function in the wet range. The transition from capillary to adsorption mechanisms is accounted for by a generalization of Bradley's isotherm. Tests on seven widely-studied soil data sets show that the experimental water retention curves are well fitted by the proposed retention model. The present soil-water retention function was evaluated in a water and solute transport model. The function was compared with another extended retention function in a numerical experiment designed to test the influence of predicted soil humidity on solute volatilization. These comparisons showed that, under severe dryness, surface evaporation can differ as much as 72% when retention data is fitted to different retention functions. Moreover, under these conditions the retention function determines the soil moisture, to which solute volatilization calculations could be very sensitive.

1.- Introducción

La función de retención de una matriz porosa no saturada proporciona, para cada saturación, la diferencia de presión entre la fase mojante y la no mojante. El empleo de funciones que representen de forma adecuada la retención de agua es esencial en la simulación de los fenómenos de transporte en la zona no saturada del suelo. Los dos modelos clásicos usados con mayor frecuencia han sido el propuesto por Brooks y Corey (1964) (BC) y el de van Genuchten (1980). Estos modelos deben su popularidad a que se ajustan fácilmente a

[§] Dirección actual: Instituto Jaume Almera de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Lluís Solé i Sabarís s/n, 08028, Barcelona, osilva@ija.csic.es

los datos experimentales de retención de agua en la región húmeda, donde a menudo se espera que ocurra la mayor parte del flujo. Además, son funciones analíticas simples, que permiten fácilmente una descripción adecuada de la retención de agua con tres parámetros (suponiendo la porosidad conocida), así como estimar la conductividad relativa en combinación con modelos de continuidad y conectividad de poros. (e.g., Burdine, 1953; Mualem, 1976). Sin embargo, una de las desventajas de los modelos tradicionales de retención es que éstos están limitados a contenidos de agua mayores que el parámetro denominado “contenido residual de agua”, un supuesto físicamente no realista (Nimmo, 1991, Groenevelt y Grant, 2004).

Existen en la literatura varias expresiones empíricas de la función de retención que cubren el rango de sequedad, por ejemplo, Fink y Jackson (1973), Ross et al. (1991), Campbell y Shiozawa (1992), Campbell et al. (1993), Rossi y Nimmo (1994) (RN), Fayer y Simmons (1995), Morel-Seytoux y Nimmo, (1999) (MS-N), y Webb (2000). Tal como lo señalan Rossi y Nimmo (1994), una de las ventajas de un modelo de retención de agua que abarque todo el rango de saturación es que, con él, se puede extrapolar de manera fiable la curva de retención de agua a contenidos menores que el punto más seco que puede ser medido, lo cual puede significar un ahorro sustancial de recursos a succiones elevadas. Sin embargo, a pesar de que estas nuevas aproximaciones ofrecen una representación más exacta en el extremo seco, poseen las desventajas de ser empíricas y de predecir un contenido de agua nulo a un valor finito de succión. (Rossi y Nimmo, 1994; Morel-Seytoux y Nimmo, 1999). En condiciones de laboratorio el contenido de agua cero se define como sequedad de horno (es decir, secado en horno a 105-110 °C y pesado a temperatura ambiente), condición que se asocia a una succión finita. Desde el punto de vista termodinámico, no puede existir equilibrio entre el vapor de agua y el agua en forma condensada en ausencia de esta última.

Por otra parte, es bien sabido que la adsorción de compuestos químicos en suelos casi secos se ve influenciada en gran medida por la humedad relativa (Chiou y Shoup, 1985; Chen et al., 2000a, 2000b; Chen y Rolston, 2000). De este modo, es de esperar que una descripción más detallada del comportamiento de la humedad en suelos muy secos pueda ayudar a obtener mejores simulaciones del transporte de agua y de soluto. Usualmente, en los modelos de transporte en la zona no saturada de compuestos altamente adsorbibles se emplea, por un lado, una isoterma de adsorción de agua con la cual se determina la humedad del gas-suelo y así la distribución del soluto, y por otro, una curva de retención necesaria para la resolución del movimiento de líquido. Sin embargo, y sobretodo en condiciones de sequedad elevada, el uso simultáneo de una isoterma de adsorción de agua y una curva de retención representa una inconsistencia, puesto que termodinámicamente ambas funciones dan cuenta de la relación entre contenido de líquido y presión matricial.

En este trabajo se analiza un modelo fenomenológico de retención de agua, aplicable en todo el rango de saturaciones (Silva, 2007; Silva y Grifoll, 2007). La nueva función de retención preserva la funcionalidad del modelo de BC en el rango húmedo de la curva, a la vez que incorpora la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para describir el rango seco. La transición entre los fenómenos de adsorción pura y capilaridad pura se realiza por medio de una generalización de la isoterma de Bradely (Bradley, 1936). Con el objeto de evaluar el comportamiento de la presente aproximación, se implementó la nueva función de retención en un modelo de transporte isotérmico con el cual se simuló el transporte de agua y soluto en condiciones de extrema sequedad.

2.- Modelo de Retención de Agua

En la formulación del modelo de retención de agua que se propone en este trabajo, se ha seguido una metodología similar al procedimiento descrito por Rossi y Nimmo (1994). En la región húmeda, la relación entre la presión matricial, P (Pa), y el contenido volumétrico de agua θ_w (m^3/m^3), puede describirse mediante una de las diversas funciones que han demostrado su capacidad para ajustar dicho rango. En este trabajo, por simplicidad, se ha considerado el modelo de BC.

Mientras que en el rango húmedo la curva de retención da cuenta de las fuerzas de capilaridad, en el rango seco la adsorción domina la relación entre el contenido de agua y las fuerzas que mantienen esta agua sujeta al suelo en su estado condensado. Varios autores han estudiado la adsorción de agua en suelos (Puri et al., 1925; Orchiston, 1952; Chiou y Shoup, 1985; Valsaraj y Thibodeaux, 1988; Rhue et al., 1989; Pennell et al., 1992; Amali et al., 1994; Ruiz et al., 1998; Chen et al., 2000; de Seze et al., 2000) y han comprobado que la isoterma de adsorción BET (Valsaraj, 1995) describe este equilibrio de manera apropiada. La isoterma de adsorción BET puede escribirse como

$$\frac{\theta_w}{\theta_{wm}} = \frac{Bx}{(1-x)[1+(B-1)x]} \quad (1)$$

Donde

$$\theta_{wm} = W_m (1 - \varepsilon) \rho_s / \rho_w \quad (2)$$

es un pseudo contenido volumétrico de agua correspondiente a la cantidad de agua necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. Además en (2), ρ_s (kg/m^3) es la densidad de la fase sólido-suelo, ρ_w (kg/m^3) es la densidad del agua líquida, y ε (m^3/m^3) es la porosidad. La capacidad másica de monocapa W_m (kg/kg) y B son parámetros característicos de la isoterma BET, mientras que x es la humedad relativa del aire en el interior del suelo. En ausencia de efectos osmóticos, la humedad relativa se relaciona con la presión matricial según la ecuación de Kelvin (e.g. Bear y Bachmat, 1991)

$$x = \exp\left(\frac{P \hat{V}_w}{RT}\right) \quad (3)$$

donde \hat{V}_w (m^3/mol) es el volumen molar de líquido para el agua, R ($\text{Pa m}^3/\text{K mol}$) es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura. Tal como lo sugieren Baggio et al. (1997), la definición de presión matricial puede ampliarse para incluir el fenómeno de adsorción mediante

$$P = -\frac{\Delta h}{\hat{V}_w} \quad (4)$$

donde Δh (J/mol) es la diferencia de entalpía entre el vapor de agua en fase gas y la fase condensada (líquida o adsorbida), excluyendo la entalpía latente de vaporización. Bajo esta nueva definición, la presión matricial y la ecuación de Kelvin pueden aplicarse también en el rango de bajos contenidos de agua de cualquier curva de retención (Gawin et al., 2002; Schrefler, 2004).

Lo que se propone en este trabajo es usar las ecuaciones (1) y (3) como parte de la curva de retención de agua en el suelo aplicable en la región “seca”. Mediante esta aproximación, a bajos contenidos de humedad la adsorción de agua en suelos y la curva característica de retención estarán descritas por el mismo mecanismo y la misma formulación.

En esta propuesta, la curva de retención incluirá tres regiones distintas: (i) una función clásica a contenidos de agua elevados, donde domina el mecanismo de retención capilar. En este trabajo se considera por simplicidad la ley de potencia propuesta Brooks y Corey (1964)

$$\theta_w = \varepsilon, \quad P \geq P_b \quad (5a)$$

$$\frac{\theta_w - \theta_r}{\varepsilon - \theta_r} = \left(\frac{P}{P_b}\right)^{-\lambda}; \quad P_1 \leq P \leq P_b \quad (5b)$$

(ii) un comportamiento logarítmico a contenidos de agua bajos y moderados, donde la adsorción en multicapa va predominando progresivamente sobre las fuerzas capilares a medida que la humedad del suelo disminuye

$$\ln(-P) = a + b\theta_w + c\theta_w^2 + d\theta_w^3; \quad P_2 \leq P \leq P_1 \quad (6)$$

y (iii) una última región donde gobierna la adsorción y que viene descrita por la isoterma de adsorción de BET para $P < P_2$, tal como aparece en las ecuaciones (1)-(3).

Cuando c y d valen cero, la ecuación (6) se reduce a la isoterma de adsorción de Bradley (Bradley, 1936), que ha demostrado estar de acuerdo con datos experimentales (e.g. Orchiston, 1952). De hecho, la extensión de esta

ecuación a sequedad fue el supuesto básico que consideraron Rossi y Nimmo (1994) en el desarrollo de su modelo de retención.

Con el objeto de aplicar el presente modelo a un suelo determinado es necesario conocer o ajustar los parámetros de la isoterma BET (W_m, B) y los parámetros de BC ($P_b, \theta_r, \lambda, \varepsilon$). Los datos experimentales de adsorción de agua disponibles para varios suelos (e.g., Orchiston, 1952; Amali et al. 1994; de Seze et al., 2000) muestran que la ecuación de BET (1) proporciona una buena representación hasta una humedad relativa igual a $x=0.3$. Por otra parte, es bien sabido que los modelos clásicos de retención de agua operan bien en el rango de humedades donde las plantas pueden absorber agua, es decir, desde saturación hasta el “punto de marchitamiento permanente”. Por lo general, el punto de marchitamiento permanente se asume a una succión de 15000 mbar, aunque en la realidad depende de la especie vegetal, del tipo de suelo y de las condiciones atmosféricas (Cassel y Nielsen, 1986). Por lo tanto, como regla general, se ha asumido que la ecuación (6) puede modelar la zona de transición entre la presión de unión $P_2 \approx -162$ MPa (a 20 °C), que corresponde a una humedad relativa de $x_2=0.3$, y la presión de unión $P_1 = -15000$ mbar. De esta manera, los restantes parámetros desconocidos (a, b, c, d) pueden calcularse a partir de las condiciones que aseguran la continuidad de θ_w y su primera derivada en P_1 , a través de las ecuaciones (5) y (6), y en P_2 con las ecuaciones (6) y (1).

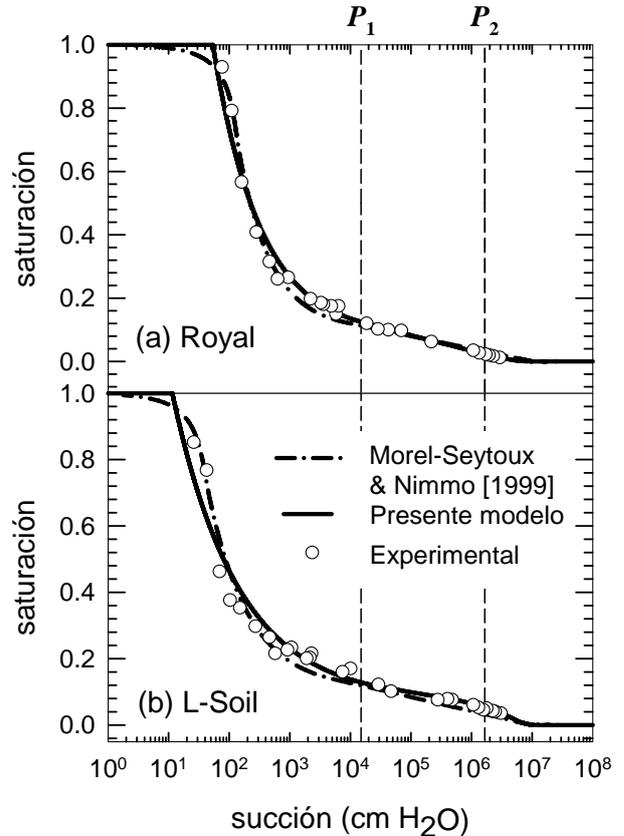


Fig. 1. Función de retención de More-Seytoux y Nimo (1999) comparada con la del presente trabajo.

Los parámetros de adsorción BET para el vapor de agua dependen del suelo y, de acuerdo con la recopilación de Silva (2007), varían en los rangos $0.04 \leq W_m \leq 39.8$ mg/g y $5 \leq B \leq 128.07$. La curva de retención de agua por tramos propuesta en este trabajo se ajustó a seis conjuntos de datos extraídos del estudio de Campbell y Shiozawa (1992), y a un conjunto de datos perteneciente a Schofield (1935) (1935). Rossi y Nimmo (1994) y Morel-Seytoux y

Nimmo (1999) emplearon el mismo conjunto de datos experimentales para contrastar sus modelos. La Tabla 1 proporciona los parámetros de ajuste para estos siete suelos y en la Fig. 1 se muestran estos ajustes para los suelos Royal y L-Soil. En esta figura, se observa que la función propuesta es capaz de describir adecuadamente la variación de la presión capilar con el contenido en agua.

Tabla 1. Parámetros de la nueva función de retención ajustados a los datos experimentales

Suelo	B	W_m , mg/g	P_b , Pa	λ	θ_r	ε
^a Palouse	67.35	10.87	-4056	0.33	0.037	0.44
^a Palouse B	17.88	26.90	-2335	0.18	0	0.55
^a Walla Walla	16.50	8.46	-4043	0.35	0.030	0.39
^a Salkum	285.7	13.11	-8525	0.28	0	0.48
^a Royal	8.65	4.20	-5264	0.55	0.029	0.35
^a L-Soil	29.49	3.31	-1128	0.40	0.014	0.18
^b Rothamsted	1300	19.93	-12886	0.30	0	0.51
^c Yolo	128.07	15	-4630	0.27	0	0.52

^aCampbell y Shiozawa (1992)
^bSchofield (1935)
^cChen et al. (2000a, 2000b)

Por comparación, también se han incluido en la Fig. 1 los ajustes del modelo de MS-N. Por debajo de P_1 , ambos modelos aparentemente ajustan los datos por igual. Cerca de saturación el modelo de MS-N emplea un polinomio de tercer orden, de modo que para algunos suelos, como el L-Soil (Fig. 1b), no sorprende que ajuste los datos experimentales mejor que BC. Una de las ventajas de la aproximación que se propone en este trabajo es que resuelve el problema del límite de la succión conforme el suelo se va secando. Otra ventaja de la presente aproximación es que describe correctamente el comportamiento de la retención de agua en condiciones muy secas, como se muestra en la Fig. 2. En esta figura se presenta la humedad relativa en el suelo en función de la saturación, definida como $S = \theta_w / \varepsilon$, para los suelos Royal y L-Soil (ver Fig. 1). Por comparación, se incluyen el presente modelo, el modelo de MS-N y los datos experimentales. Cabe resaltar que los datos experimentales usados en este trabajo para el ajuste coinciden con los empleados por Morel-Seytoux y Nimmo (1999). La representación de la curva de retención a escala BET muestra que, para estos suelos, mientras la aproximación propuesta se ajusta bien a los datos, el modelo de retención de MS-N se desvía significativamente de ellos, observándose sobreestimaciones o subestimaciones significativas.

3.- Influencia del tipo de función de retención en la evaporación y volatilización

Con el fin de ilustrar el impacto que pueden generar las diferencias mostradas en la Fig. 2, se implementaron, tanto la función de retención de MS-N como la propuesta en el presente trabajo, en un código de simulación numérica para el transporte de agua y solutos en la zona

no saturada. Los detalles del código numérico pueden encontrarse en Silva (2007) y Silva y Grifoll (2007).

Para este ejercicio merece especial atención la condición de contorno en superficie. Tanto para el transporte de agua como para el de soluto, esta condición consiste en un flujo, N_0 (kg/m² s), regido por

$$N_0 = k_0(C_{atm} - C_{G0}) \tag{7}$$

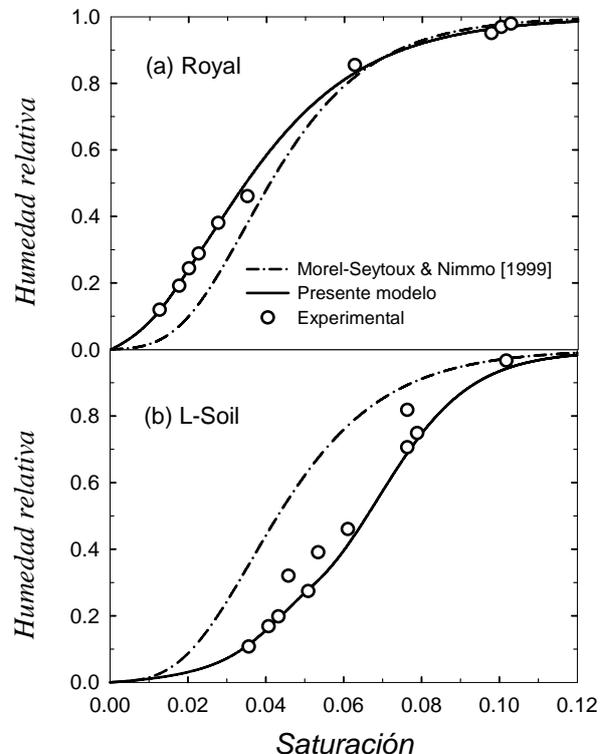


Fig. 2. Función de retención en la zona de sequedad según Morel-Seytoux y Nimmo (1999) y según el presente trabajo.

donde k_0 (m/s) denota el coeficiente de transferencia de materia del lado de la atmósfera para el agua o el soluto, C_{atm} (kg/m³) es la concentración de fondo en la atmósfera del vapor de agua o el soluto y C_{G0} (kg/m³) su concentración en la fase gaseosa de la superficie del suelo. El valor de k_0 se calculó de acuerdo con Brutsaert (1975) y Grifoll y Cohen (1994).

Se ha simulado un experimento que involucra el transporte y la evaporación de agua en una columna de suelo Royal (con propiedades que se muestran en las Figs. 1 y 2, y la Tabla 1) de un metro de longitud, con un contenido inicial de agua uniforme de 0.25 m³/m³ y una humedad relativa en la atmósfera del 15%. Después de 4800 horas, se consideró una zona contaminada por una capa de etanol situada entre 10 y 20 cm de la superficie.

La Fig. 3 muestra la evolución del flujo de evaporación normalizada de agua en superficie utilizando una u otra función de retención. En esta figura se observa primero un periodo de evaporación constante que corresponde al primer estadio de evaporación. La primera discrepancia

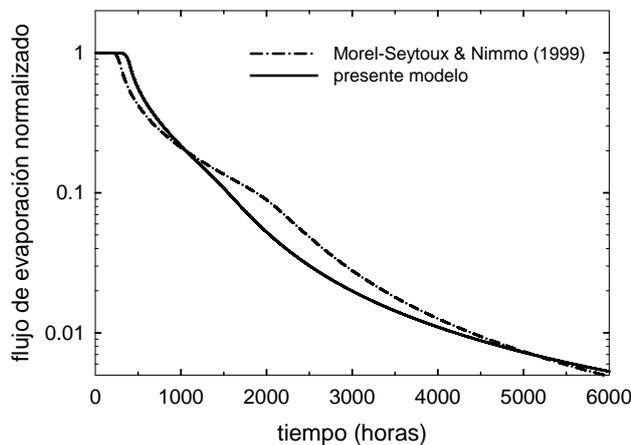


Fig. 3. Flujo de evaporación en el suelo Royal para cada tipo de función de retención.

corresponde a la duración de este estadio: mientras que según nuestra propuesta termina al cabo de 337 horas, según MS-N termina unas 100 horas antes. Este comportamiento es predecible a la luz de la Fig. 2, que muestra cómo para el mismo contenido de agua la humedad relativa es menor para MS-N y por consiguiente el efecto Kelvin actúa antes. La dinámica de la evaporación sujeta al transporte de agua líquida y vapor genera la evolución que se muestra en la Fig. 3. Básicamente, el hecho que MS-N entre en el segundo estadio de evaporación antes, facilita que haya más agua disponible posteriormente y se produzcan flujos de evaporación que, por ejemplo a las 2110 horas, pueden ser un 72% superiores que cuando se emplea la presente función de retención.

El efecto más impactante se produce, sin embargo, en la simulación del transporte de etanol que se inicia al cabo de 4800 horas del comienzo del experimento. La Fig. 4 muestra la volatilización acumulada de etanol utilizando

la función de retención de MS-N y la que aquí se presenta. La única diferencia significativa entre ambas simulaciones radica en los diferentes perfiles de humedad relativa que origina una u otra función de retención. Los perfiles de contenido de agua (no mostrados) reflejan ligeras diferencias que por si solas no justifican la diferencia de flujos. El origen de la discrepancia se encuentra en la dependencia del coeficiente de partición aire-sólido con la humedad relativa. Este coeficiente se estimó de acuerdo con los resultados experimentales de Goss (1994) y tiene en cuenta la dependencia de la adsorción de etanol con la humedad relativa.

Para un mismo contenido bajo de agua, MS-N predice una humedad relativa menor y, de acuerdo con Goss (1994), una disponibilidad más elevada de los sitios de adsorción para acomodar las moléculas de etanol. Una mayor adsorción conlleva un aumento del retardo en el transporte y, en consecuencia, una disminución del flujo de volatilización.

La Fig. 4 muestra que, al final de la simulación, la volatilización acumulada de etanol obtenida con la función de retención que aquí se propone, es un 82% mayor que la estimada considerando el ajuste de MS-N.

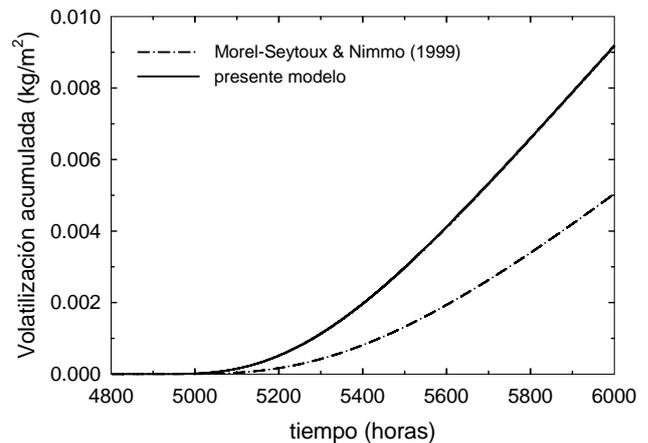


Fig. 4. Flujo de volatilización acumulada en el suelo Royal para cada tipo de función de retención.

4.- Conclusiones

Se ha propuesto una nueva función de retención válida en todo el rango de saturaciones, que es coherente con los procesos de adsorción que ocurren en condiciones de sequedad extrema. La aproximación incorpora la consistencia física de la isoterma de adsorción BET en la descripción del extremo más seco de la curva de retención, a la vez que preserva el comportamiento capilar mediante la función clásica de BC en el rango húmedo. La transición entre los mecanismos de capilaridad y adsorción se describe mediante una generalización de la isoterma de Bradley. Tanto la función como su derivada son continuas a lo largo de las diferentes regiones.

Se asumió válida la isoterma de adsorción de BET en el rango de humedad relativa menor que el 30%. Entre este punto y $P_1 = -15000$ mbar se utilizó la isoterma generalizada de Bradley. Por encima de $P_1 = -15000$ mbar se escogió la función clásica de BC, ya que los modelos clásicos de retención de

agua operan bien en el rango húmedo.

La implementación de esta función de retención y la propuesta por Morel-Seytoux y Nimmo (1999), ambas ajustadas a los mismos datos experimentales, a un código de simulación del transporte en la zona no saturada permiten comparar el comportamiento dinámico del sistema bajo una u otra función. Los resultados de estas simulaciones muestran que se obtienen flujos de evaporación de agua que pueden diferir hasta un 72% y volatilizaciones acumuladas que muestran diferencias de hasta un 82%. Estos resultados ilustran la necesidad de utilizar funciones de retención apropiadas en condiciones de sequedad.

Agradecimientos. Los autores agradecen el financiamiento recibido de la Dirección General de Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia, proyecto FIS2005-07194, así como del DURSI (Generalitat de Catalunya) y del Fondo Social Europeo

Bibliografía

Amali, S., L.W. Petersen, y Rolston, D.E., 1994. Modeling multicomponent volatile organic and water vapor adsorption on soils. *J. Hazardous Mater.* 36, 89-108.

Baggio, P., C. Bonacina, y Schrefler, B.A., 1997. Some considerations on modeling heat and mass transfer in porous media, *Transp. Porous Media.* 28, 233-251.

Bear, J., y Bachmat, Y., 1991. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media.* Kluwer academic publishers, Dordrecht.

Bradley, R.S., 1936. Polymolecular adsorbed films, *J. Chem. Soc.* 139, 1467-1474.

Brooks, R.H., y Corey, A.T.C., 1964. Hydraulic properties of porous media, en *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.

Brutsaert, W., 1975. A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level, *Water Resour. Res.* 11(4), 543-550.

Brutsaert, W., 1982. *Evaporation into the atmosphere,* Kluwer academic publishers, Norwell.

Burdine, N. T. (1953), Relative permeability calculations from pore-size distribution data, *Petroleum Trans.* 198, 71-77.

Campbell, G.S., y Shiozawa, S., 1992. Prediction of hydraulic properties of soils using particle size distributions and bulk density data, en *International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils,* Univ. of Calif. Press, Berkeley.

Campbell, G.S., Jungbauer Jr., J.D., Shiozawa, S. y Hungerford, R.D., 1993. A one-parameter equation for water sorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 156(5), 302-305.

Cassel, D.K., y Nielsen, D.R., 1986. Field capacity and available water capacity, en *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* Agron. Monogr. 9, 901-926, 2nd ed. ASA and SSSA, Madison.

Chen D., Rolston, D.E. y Yamaguchi, T., 2000a. Calculating partition coefficients of organic vapors in unsaturated soil and clays, *Soil Sci.* 165(3), 217-225.

Chen D., Rolston, D.E. y Moldrup, P., 2000b. Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. Water transport, *Soil Sci.* 165(9), 681-689.

Chen D., y Rolston, D.E., 2000. Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: II. Diazinon transport, *Soil Sci.* 165(9), 690-698.

Chiou, C. T., and T. D. Shoup (1985), Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-1200.

de Seze, G., Valsaraj, K.T., Reible, D.D. y Thibodeaux, L.J., 2000. Sediment-air equilibrium partitioning of semi-volatile hydrophobic organic compounds. Part 1. Method development and water vapor

sorption isotherm, *Sci. Total Environ.* 253, 15-26.

Fayer, M.J., y Simmons, C.S., 1995. Modified soil water retention functions for all matric suctions, *Water Resour. Res.* 31, 1233-1238.

Fink, D.H., y Jackson, R.D., 1973. An equation for describing water vapor adsorption isotherms of soils, *Soil Sci.* 116, 256-261.

Gawin, D., Pesavento, F. y Schrefler, B.A., 2002. Modelling of hygrothermal behaviour and damage of concrete at temperature above the critical point of water, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 26, 537-562.

Goss, K.-U., 1994. Adsorption of organic vapors on polar mineral surfaces and on a bulk water surface: development of an empirical predictive model, *Environ. Sci. Technol.* 28, 640-645.

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

Groenevelt, P.H., y Grant, C.D., 2004. A new model for the soil-water retention curve that solves the problem of residual water contents, *European J. Soil Sci.* 55, 479-485.

Morel-Seytoux, H.J., y Nimmo, J.R., 1999. Soil water retention and maximum capillary drive from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 35(7), 2031-2041.

Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.* 12, 513-522.

Nimmo, J.R., 1991. Comment on the treatment of residual water content in "A consistent set of parametric models for the two-phase flow of miscible fluid in the Subsurface" by L. Luckner et al., *Water Resour. Res.* 27, 661-662.

Orchiston, H.D., 1952. Adsorption of water vapor: I. Soils at 25 °C, *Soil Sci.* 76, 453-465.

Pennell, K.D., Rhue, R.D., Rao, P.S.C. y Johnston, C.T., 1992. Vapor-phase sorption of *p*-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* 26, 756-763.

Puri, A.N., Crowther, E.M. y Keen, B.A., 1925. The relation between the vapour pressure and water content of soils, *J. Agric. Sci.* 15, 68-88.

Rhue, R.D., Pennell, K.D., Rao, P.S.C. y Reve, W.H., 1989. Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces, *Chemosphere* 18(9-10), 1971-1986.

Ross, P.J., Williams, J. y Bristow, K.L., 1991. Equation for extending water-retention curves to dryness, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.

Rossi, C., y Nimmo, J.R., 1994. Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness, *Water Resour. Res.* 30, 701-708.

Ruiz, J., Bilbao, R. y Murillo, M.B., 1998. Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of VOC, and air humidity, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1079-1084.

Schofield, R.K., 1935. The pF of the water in soil, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 3rd, II 38-48.

Schrefler, B.A., 2004. Multiphase flow in deforming porous material, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 60, 27-50.

Silva, O. 2007 Transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada, Tesis doctoral. Universidad Rovira i Virgili.

Silva, O., y Grifoll, J., 2007. Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone, *Adv. Water. Resour.* 30(3), 794-807.

Silva, O., y Grifoll, J., 2007. A soil-water retention function in accordance with the BET adsorption isotherm at the dry end of the moisture range, *Water Resour. Res.* Enviado.

Valsaraj, K.T., y Thibodeaux, L.J., 1988. Equilibrium adsorption of chemical vapors on surface soils, landfills and landfarms-a review, *J. Hazardous Mater.* 19, 79-99.

Valsaraj, K.T., 1995. *Elements of environmental engineering. Thermodynamics and kinetics.* Boca Raton: CRC Press Inc..

van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated flow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892-898.

Webb, S.W., 2000. A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region, *Water Resour. Res.* 36(6), 1425-1430.