

Cinética y transporte hidrodinámico 1D de fenol en muestra de suelo del acuífero de El Vigía, Mérida -Venezuela

Kinetics and 1D hydrodynamic transport of phenol in soil sample, El Vigía aquifer, Mérida -Venezuela

Mora, Luis^{1*}; Jé gat, Hervé¹; Mejías, Jesús²; Barreto, Wilmer³

¹Centro Interamericano de Desarrollo e Investigación Ambiental y Territorial, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

². Departamento Recursos Hídricos de la Facultad de Ingeniería Agrícola de la UNALM, Lima, Perú

³Departamento de Geología y Obras Civiles, Universidad Católica de Temuco, Temuco, Chile.

*lemoramora@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2021.43.01.10>

Resumen

Se realiza el análisis de laboratorio de cinética de sorción de fenol en muestras de suelo tomada del acuífero de El Vigía, Mérida, Venezuela. Los ensayos de cinética se efectúan en laboratorio en bach, obteniéndose isothermas posibles de sorción. Se realizan varias experiencias de transporte hidrodinámico en muestra perturbada de suelo, optimizando parámetros para los ensayos de laboratorio, ajustando a isothermas lineal, Freundlich, Langmuir y Langmuir Freundlich; el ajuste a estas curvas se realiza mediante algoritmo de Marquardt-Levenberg. Se propone una modificación al modelo de isoterma para aproximar a la solución del problema consumo-sorción en conjunto. Igualmente se utilizan diversos modelos de transporte hidrodinámico con la finalidad de aproximarse secuencialmente a la solución final, entre los que cabe mencionar, los modelos desarrollados en MathCad, Stanmod e Hydrus 1D. La marcha metodológica empleada, así como la simulación y optimización de parámetros de transporte resultan adecuadas para una mejor comprensión de los fenómenos de sorción de los consumos bacteriano y transporte hidrodinámico. Los resultados demuestran que se pueden aplicar modelos de dispersividad propuestos en la literatura, así como también aquellos de sorción y que la misma es débil para el fenol en el acuífero de El Vigía, pero que la factibilidad de biodegradación mitigará concentraciones de este cuando ocurran eventos contaminantes.

Palabras clave: Modelo Sistémico, Recursos Digitales, Sostenibilidad, e-Universidad

Abstract

A laboratory analysis of sorption kinetics of phenol in soil samples taken from El Vigía aquifer, Merida Venezuela, was performed. Kinetic assays are performed in laboratory bach possible sorption isotherms obtained. Kinetic assays are performed in laboratory bach possible sorption isotherms was obtained. Various experiences of hydrodynamic transport is also carried out in disturbed soil sample. Parameters are optimized for both laboratory and fit linear isotherms, Freundlich, Langmuir Langmuir and Freundlich these curves adjustment is performed by Marquardt-Levenberg algorithm. A modification is proposed to the isotherm model to approximate the solution of the problem-sorption consumption altogether. Also various models of hydrodynamic transport in order to approach the final solution, among which include sequentially used. Models developed in MathCad®, Stanmod and Hydrus 1D. The methodology used up and the simulation and optimization of transport parameters are suitable for a better understanding of the phenomena of sorption of bacterial consumption and hydrodynamic transport. The results show that can be applied models dispersivity proposed in the literature, as well as those of sorption and that it is weak for phenol in the aquifer of El Vigía, But the feasibility of biodegradation mitigate concentrations when pollution events occur.

Keywords: Systemic Model, Digital Resources, Sustainability, e-University

1 Introducción

Entre contaminantes de aguas con alta toxicidad se encuentra el fenol (C_6H_5OH), el cual al reaccionar con el cloro que se utiliza en la mayoría de los procesos de potabilización en el continente americano, forma compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y resistentes a la biodegradación que el mismo fenol. El fenol y sus compuestos se puede considerar como un hidrocarburo proveniente de la industria tanto petrolera como de manufactura en general, además de encontrarse en toda la cadena de explotación petrolera, se produce en plantas de gasificación, unidades petroquímicas, las cuales generan grandes cantidades de fenoles. Por otro lado, los derivados fenólicos son usados en la síntesis de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas; también puede encontrarse en aceites de motor de desecho, en los cuales, su presencia se debe principalmente al desdoble de las moléculas anti-oxidantes del mismo.

Asimismo, el agua contaminada con fenoles causa tanto mal sabor como olor desagradable en el agua. Bajas concentraciones de $5\mu g/l$ ya pueden considerarse nocivas a la flora y fauna. (Mutare y col., 2012). La OPS y OMS limitan su concentración en aguas hasta 1 mg/l .

Diversos estudios realizados han reportado la habilidad de cultivos bacterianos para consumir Fenol (Ba Huu y col., 2010, Echeverri 2011, Bui HB y col., 2012, entre otros) cabe destacar que (Mohite y col., 2010), reportan la capacidad de colonias de *Pseudomonas s.p* para consumir concentraciones hasta 200 mg/l de Fenol en suelos contaminados. El Fenol puede ser degradado rápidamente en fase gaseosa con una vida media estimada en 14 h, sin embargo, en aguas subterráneas puede persistir por largos períodos (Kadir y col., 2008)

Por otro lado, recientes investigaciones sobre el transporte de fenol en aguas subterráneas proponen modelos bidimensionales paramétricos (Sajanand y col., 2020) que presentan eficiencia numérica en la predicción de ensayos de laboratorio, pero no son específicos, ni concluyentes en los parámetros que condicionan el transporte

Se analizan muestras de suelo de la planicie aluvial del acuífero de El Vigía, el cual presenta una excelente calidad de agua y potencial de explotación para el aprovisionamiento de agua potable de la ciudad de El Vigía, sin embargo, el acuífero es superficial y se ha encontrado que presenta una alta a muy alta vulnerabilidad y riesgo a la contaminación, (Bello, 2013). Los suelos de la planicie aluvial se clasifican como entisoles y un análisis textural los clasifica como franco limosos

Los levantamientos de campo ya arrojan evidencia de su presencia en el acuífero, debido a la presencia de una laguna superficial contaminada con aceite de cambio de vehículos automotores, situado en las cercanías de un pozo de explotación de la Empresa Aguas de Mérida, lo que causa severas afectaciones ambientales.

El objetivo del presente trabajo es, analizar los parámetros hidrodispersivos y la cinética del fenol con base a muestra de suelo de El Vigía, con la finalidad de simulación numérica del problema de contaminación por este hidrocarburo. El Fenol presenta una densidad de $1,06\text{ g/cm}^3$ siendo su densidad un poco mayor que la del agua, se podría considerar como un DNAPL (Dense Non Aqueous Fase Liquids)

2 Materiales y Métodos

2.1 Materiales

- Las muestras de suelo

Se realizan calicatas de 3 m de profundidad al lado del Pozo #9 del acuífero de El Vigía. Un análisis textural previo mediante el método de Boujous (1962), la clasifica la muestra de suelo en Franco - Limosa. (USDA).

- El trazador y el Fenol

Como trazador se utiliza en las experiencias en columnas Bromuro de Potasio (KBr). La muestra de Fenol utilizada presenta las siguientes características: su densidad es de $1,06\text{ g/cm}^3$ y su difusividad a difusión infinita (D_0) es de $1,013\text{ E-}5\text{ cm}^2/\text{s}$ (Plugatyr y col., 2013))

2.2 Los Ensayos

- Experiencias de cinética de sorción

Para realizar las experiencias de cinética del Fenol se contó con un agitador a velocidad variable, una centrifuga con un máximo de 250 rpm, un medidor de pH Hanna®. Las muestras de suelo utilizadas se tamizan a diámetros menores o iguales a 2 mm.

Las condiciones de ensayo se realizan al resguardo de la luz para evitar efectos de fotodegradación. Se utilizaron 5 muestras a diferentes concentraciones iniciales, las cuales se ensayaron a pares. Las concentraciones inyectadas a cada muestra fueron: 0,5; 1; 5; 10; 25; y 50 mg/l, estas se colocaron en 50 ml de solución en tubos de ensayo que contenían 10 g de suelo cada uno. Las muestras se sometieron a agitación continua durante toda la duración del tiempo de ensayo y al resguardo de la luz. Se realizó un control del pH, el cual se situó en $7,8 \pm 0,1$. Se extrajeron muestras de agua en solución a las 5, 12, 24, 48 y 96 h. Para el análisis se centrifugó el agua en solución extraída a 250 rpm durante 10 min.

Con la finalidad de observar cinética, en el medio acuoso se prepararon en paralelo muestras con solo agua en contacto con el suelo a las que se les agregaron iguales concentraciones que aquellas de suelo. Las concentraciones del sorbato en solución acuosa fueron analizadas mediante espectrofotómetro UV-VIS Marca

Perkin Elmer LS55. La masa absorbida se determinó por diferencia entre la concentración inicial en la solución y aquella del sorbato obtenida al cabo del tiempo. El método de análisis de las concentraciones a partir de la absorbancia UV, análisis de los 3 puntos. Para cada uno de los análisis se dispuso de un blanco de control de la concentración inicial inyectada.

Aunque las muestras provenían de suelo sometido a altas temperaturas, el diseño y las restricciones experimentales no se realizaron en condiciones autoclave, para prevenir consumo bacteriano en atención a las recomendaciones de algunos autores citados por Della (2001). Previendo esta situación, se desarrolla una marcha metodológica para descartar consumos bacterianos del sorbato disponible en la matriz de suelo y encontrar así, la zona o porcentaje de sorbato cuya desaparición en la fase líquida puede ser adjudicado a un proceso de sorción en la matriz sólida.

• Experiencias en columnas

El análisis se realiza sobre muestras alteradas de suelo, utilizándose para las experiencias, solo matrices de diámetro iguales o inferiores a 2 mm, habida cuenta que las fracciones menores a este diámetro se consideran como las mayores responsables del fenómeno de transporte. Las muestras de suelo se someten a un secado por 48 h a 100 °C y luego de su tamizado, se mantienen en horno a una temperatura de 60 °C, ambientándose a temperatura de ensayos solo cuando son requeridas. Este protocolo mitiga la contaminación de las muestras con cultivos bacterianos exógenos. Sin embargo, no elimina por completo el desarrollo de poblaciones que pudieran afectar el consumo de Fenol, por lo que se prevé la observación de cinética de consumo bacteriano. El relleno de la columna se realiza de manera tal que la altura de impacto de las partículas de suelo sobre el frente de llenado no sea mayor a 10 cm.

• El dispositivo de ensayo

El dispositivo experimental consiste en una balanza de 0,01g de precisión para el control de masas, una columna del tipo Amercham-Pharmacia® de aproximadamente 1” de diámetro interior con un área libre interna de 5,36 cm² y una cámara exterior diseñada para realizar experiencias isotermas, permitiendo circular fluidos a una temperatura determinada.

El pulso y la alimentación de la columna se realizan con agua proveniente de la matriz de suelo y el trazador a la concentración de control. La alimentación se realiza en la parte inferior y los fluidos son previamente desgasificados, las condiciones anteriores se definen con la finalidad de permitir la mayor estabilidad y saturación posible de la columna de suelo.

La inyección a presión y el control de la velocidad de flujo se realiza mediante una bomba peristáltica Gilson® y la recolección de muestras se realiza en forma automática mediante tubos de ensayo, colocados en un colector de fracciones de la misma marca. Todas las experiencias se realizan en condiciones isotermas a una temperatura de 25

• Las isotermas de sorción

Se analizan dos isotermas clásicas planteadas por la literatura para los procesos de sorción.

• Isoterma de Freunlich

La isoterma de Freunlich (1906) ha sido estudiada en experiencia de sorción de fenoles. La Ecuación 1 muestra su forma.

$$K_{Df} = aC^n \tag{1}$$

La cual en su forma lineal se puede expresar, según la Ecuación 2, esta permitirá realizar un ajuste de parámetros a los datos experimentales.

$$\ln(K_{Df}) = \ln(a) + n\ln(C) \tag{2}$$

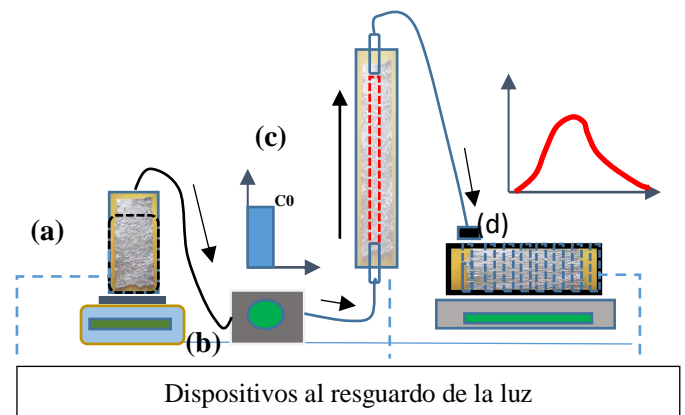


Fig. 1. Esquema de dispositivo de ensayo. (a) balanza y solución de inyección. (b) bomba peristáltica (c) columna de suelo (d) colector de fracciones

• Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir (1916) ha sido ampliamente utilizada porque representa la absorción unicapa de sorbatos, supone equivalencia entre los sitios de adsorción e independencia entre los mismos. Dos de las mayores dificultades que se encuentran al aplicar la isoterma de Langmuir a partículas de suelo, es que el proceso de sorción de la molécula en solución implica la desorción de otra molécula en la solución para equilibrar el balance de cargas; y la segunda es que la heterogeneidad en las partículas de suelos puede causar “islas de sorción” en sitios elementales, lo cual se desvía de las hipótesis originales de Langmuir. Al respecto, Sánchez y col., (2007) citando el trabajo de Sui y col., (2000) expresan que esta isoterma, pudiera no explicar adecuadamente la sorción en suelos debido a que, en la mayoría de los casos, las superficies de la fracción sólida de estos poseen más de un tipo de sitio elemental.

La forma general de la Ecuación 3 de Langmuir se puede presentar de la siguiente manera.

$$s = k_s \frac{\eta \cdot c}{1 + \eta \cdot c} \tag{3}$$

Donde: k_s se refiere a adsorción máxima a esperar, η relata la energía de adsorción y s indica la concentración en solución en mg/l

Una de las formas lineales de la isoterma de Lanmuir se puede escribir como se muestra en la Ecuación 4.

$$\frac{c}{s} = \frac{1}{k_s \eta} + \frac{c}{k_s} \quad (4)$$

Entre los modelos de isothermas propuestos, se presenta el de Sips (1948), el cual es retomado por Kapoor y col., (1990) para representar adsorción y sitios heterogéneos. Esta se presenta en la Ecuación 5.

$$s = k_s \frac{\eta * C^\beta}{1 + \eta * C^\beta} \quad (5)$$

Donde el exponente β está relacionado con la distribución de la energía de sorción Kapoor (Op Cit)

Ahora bien, si se sustituye $k_D = k_s * \eta$, se obtiene entonces, la ecuación de Langmuir-Freundlich, la cual es utilizada por Simunek y col., (1995) en su modelo a dos sitios en zona no saturada, implementada en Hydrus 1D (2005). Esta expresión simplificada para un solo tipo de suelo se presenta en la Ecuación 6.

$$s = \frac{k_D * C^\beta}{1 + \eta * C^\beta} \quad (6)$$

Es conveniente acotar que, si β es igual a uno, la ecuación se convierte en la propuesta por Langmuir y si η es cero, se está en presencia de la propuesta de Freundlich. Es conveniente destacar que Mohammadi y col., (2012) proponen una isoterma similar, pero no citan los trabajos de Sips (Op Cit) y Kapoor y col., (Op Cit.)

El procedimiento por seguir en este trabajo para determinar las masas sorbidas por la matriz de suelo se explica mediante el siguiente balance de masas (Ecuación 7).

$$M_s = m_o - m_f - mB_l - mB_s \quad \dots \quad (7)$$

Dónde: m_s es la masa sorbida por la matriz de suelo, m_o es la masa inicial, m_f es la masa al término del ensayo, mB_l es la masa consumida por la población bacteriana en la fase líquida, mB_s es la masa consumida por la población bacteriana en la matriz de suelo.

De la ecuación anterior, los tres primeros términos serán de determinación directa mediante el diseño experimental, el último buscará explicar, bien sea por deducción de los mecanismos de cinética o por el mejor ajuste a la Ecuación 8 propuesta. Complementando la expresión anterior, se presenta la Ecuación 8 de cinética de primer orden que será citada en el desarrollo de este trabajo.

$$C = C_o * e^{-\mu * t} \quad (8)$$

Dónde: C es la concentración al cabo de un tiempo t , C_o es la concentración inicial y μ es la constante cinética de primer orden con unidad (1/t)

Por otro lado, si de una cierta cantidad de soluto que desaparece, debido a procesos en la matriz sólida, se le pudieran adjudicar dos causas, la primera un proceso de sorción y la segunda otro que pudiera ser un consumo bacteriano, entonces la cantidad explicada por una isoterma de sorción pudiera ser una fracción f_s de la que desapareció; y estableciendo a N_B como el inverso de f_s , así se puede establecer S_{SB} .

$$S = f_s * S_{SB}; S_{SB} = S/f_s; \text{ si } N_B = 1/f_s, \text{ entonces: } S_{SB} = N_B * S \quad (9)$$

Con base en lo anterior, los autores de este trabajo proponen una pequeña variante a la Ecuación 6, en la cual se introduce N_B , que indica una constante que pudiera ser

adjudicada al consumo de bacterias, adheridas a la fase sólida. La Ecuación 10 presenta esta variante.

$$s = N_B \frac{k_s * \eta * C^\beta}{1 + \eta * C^\beta} \quad (10)$$

El valor de N_B deberá ser mayor o igual a 1, en este sentido, valores de N_B cercanos a uno indican una actividad bacteriana cercana a cero, valores $N_B \gg 1$ indican una fuerte actividad bacteriana que pudiera explicar la desaparición del sorbato en la matriz de suelo. Por otro lado, los autores advierten que esta ecuación pudiera explicar un determinado conjunto de datos en diferentes espacios geométricos, sin embargo, la intercepción de los resultados arrojados en un proceso de optimización de la misma, con aquellas interpretaciones de cinéticas de consumo de cero o primer orden, ayudará a definir una familia y/o espacio probable de isothermas de sorción que mitigue incertidumbres en su determinación.

Método de los momentos

Primeramente, se utilizan modelos basados en los primeros tres momentos de la curva de elusión. (Crank 1975, Juri y col., 1990, Yu y col., 1999, Gaudet y col., 2005), entre otros. La Ecuación 11 muestra la ecuación general del método.

$$M_\alpha = \int_0^\infty t^\alpha * C_s t * dt \quad (11)$$

Donde: $C_s(t)$ es la curva de elusión o ruptura a observada a una distancia z de la columna y α es el orden del momento a considerar.

El análisis por el método de los momentos permite tener: (a). un control previo de los resultados experimentales, (b) una primera aproximación de los parámetros básicos esperados en el transporte de solutos.

- Momento cero. Balance de masa

Se puede establecer la Ecuación 12; para las consideraciones experimentales impuestas, se considera deseable un balance de masa con errores del 5 %.

$$BM = \frac{\text{Apulso}}{\int_{x_1}^{x_n} C S_t * dt} \quad (12)$$

Dónde: *Apulso* es el área del pulso de inyección, $C S(t)$ es la curva de elusión observada. x_1 primer valor de los datos experimentales, x_n es el último valor de los datos experimentales.

- Primer Momento. Factor de retardo, R

Se define E , el tiempo de permanencia medio o la esperanza matemática, como el cociente entre el primer momento y el área bajo la curva de elusión, (Ecuación 13)

$$E = \frac{\int_{x_1}^{x_n} (t - \frac{tpulso}{z}) C S(t) * dt}{\int_{x_1}^{x_n} C S(t) * dt} \quad (13)$$

Donde: *tpulso*, es la duración del pulso de inyección.

Ahora bien, si se define el tiempo convectivo como el cociente entre la distancia (z) transcurrida en la columna entre el punto de inyección y observación y V , la velocidad Darciana promedio impuesta en el ensayo. Se obtiene la Ecuación 14.

$$E_{conv} = z/V \quad (14)$$

Así, el factor de retardo R , se define en la Ecuación 15:

$$R = E/E_{conv} \quad (15)$$

• Segundo Momento. Varianza y dispersión

Del análisis del segundo momento se determina primeramente la varianza, *var*, que se expresa en la Ecuación 16.

$$var = \frac{1}{A} * \int_{x_1}^{x_n} \left(t - \frac{tpulso}{2} \right)^2 CS(t) * dt - E^2 \quad (16)$$

Donde, la Dispersión longitudinal *D_L*, (Appelo y col., 1999)

Sin embargo, debido a que se obtienen dos velocidades medias, la impuesta al flujo (*V*) y aquella que se deduce a partir del tiempo convectivo medio (*Econv*), denominándose (*Vcalc* ≈ *V*, es decir, cuando se verifica que el trazador trabaja en condiciones ideales. Ambas expresiones para la dispersión se presentan en las Ecuaciones 17 y 18, respectivamente.

$$D_{L1} = \left(var - \frac{tpulso^2}{12} \right) * \frac{v^3}{2z} \quad (17)$$

$$D_{L2} = \left(var - \frac{tpulso^2}{12} \right) * \frac{V_{calc}^3}{2z} \quad (18)$$

El análisis de los momentos se realiza mediante una hoja de cálculo en mathcad® elaborada por J.P Gaudet del Lthe-france, Guiné (2005). La ecuación general para la dispersión axial o longitudinal Ecuación 19.

$$D_L = D_0\tau + \alpha_L x \quad (19)$$

Donde: *D₀* es la difusión del soluto, *τ* el factor de tortuosidad, *α_L* la dispersividad longitudinal, y *x* la distancia recorrida desde el punto de inyección hasta el punto de observación.

La difusión del KBr en dilución infinita está en el orden de 2,016e⁻⁵ cm²/s, y factor de la tortuosidad del trazador en diferentes suelos oscila entre 0,15 y 0,35 (Shackelford y col., 1991), de modo que para las condiciones de ensayo podría estar en 0,02 cm²/h, lo que representa un máximo de 3 % al aporte de la menor dispersión esperada en este trabajo. En todo caso si el aporte de la difusión efectiva debe considerarse importante, entonces pudieran utilizarse otros modelos citados por Shackelford y col., (Op cit). Por tanto, para efectos de análisis de dispersividades se utiliza la Ecuación 20.

$$\alpha_L = D_L/V \quad (20)$$

Modelo Convectivo Dispersivo (CDE)

Se presenta el modelo conocido como *Covection Dispersion Equation* (CDE) o (ADE), Este modelo clásico se utiliza en el análisis de transporte de masa

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (21)$$

El factor de retardo *R* se puede resumir de la forma presentada en la Ecuación 22.

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_d}{\theta} \quad (22)$$

Dónde: *ρ_d* es la densidad del medio poroso, *θ* la porosidad y *K_d* es el coeficiente de distribución o partición del soluto entre la matriz de suelo y la solución.

Transporte reactivo en desequilibrio químico

El desequilibrio químico se puede producir como resultado de la cinética de adsorción, mientras que el desequilibrio físico es causado por un régimen de flujos

heterogéneos. Modelos de desequilibrio químico consideran sorción instantánea en algunos (o ninguno) de los sitios de sorción, mientras que la sorción en el sitio restante se rige por una cinética de primer orden.

Por otro lado, el desequilibrio físico es a menudo modelado, utilizando una de dos regiones, comportamiento típico de sistemas a doble porosidad. En esta formulación, el medio contiene dos regiones distintas, la primera que fluye y la segunda región estancada, que contiene líquidos inmóviles (Coats y col., 1964, Van Genuchten y col., 1976, Gaudet y col., 1977); la transferencia de masa entre las dos regiones se modela como proceso de primer orden.

Aunque los procesos de absorción a dos sitios son conceptualmente diferentes, al sistema de dos regiones. Si el sistema de ecuaciones diferenciales se propone en forma adimensional entonces, ambas formulaciones se confunden en una (Ecuación 23), equivalente, la cual se presenta a continuación.

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 + \gamma_1(Z)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) - \mu_2 C_2 + \gamma_2(Z) \quad (23)$$

Donde: los subíndices 1 y 2 se refieren a los sitios o de equilibrio o desequilibrio, respectivamente, o las regiones según el modo conceptual previsto; *β* es un coeficiente de reparto, *R* es el factor de retardo, *T* es el tiempo adimensional o volumen de poros, *μ* se refiere a las constantes cinéticas de reacción de primer orden para cada sitio o región; y *ω* es un coeficiente adimensional de transferencia de masa.

Transporte considerando cinética de absorción tipo Freundlich-Langmuir-Sips

Se presenta a continuación una simplificación de las ecuaciones de transporte en zona no saturada (Simunek y col., 1995), simplificada para una especie sin la consideración de la fase gaseosa. Las ecuaciones diferenciales que definen este proceso se presentan en la Ecuación 24.

$$\frac{\partial \theta c_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_1^w \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c_1}{\partial x} - S c_1 - (\mu_w + \mu'_w) \theta c_1 - (\mu_s + \mu'_s) \rho c_1 + \theta \gamma_w + \rho \gamma_s \quad (24)$$

Dónde: El subíndice 1 significa el valor de la primera especie de *k* especies posibles; los subíndices *w* y *s* indican la fase líquida y sólida, respectivamente; *c* y *s* expresan las concentraciones del soluto; *θ* el contenido de humedad; *D^w* la difusión del soluto en agua; *q* el flujo volumétrico; *μ* y *μ'*, las constantes cinéticas de primer orden en el medio y entre especies; *γ_w* y *γ_s* las constantes cinéticas de orden cero para las fases líquida y sólida; y *ρ* la densidad aparente del suelo.

La propuesta de Van Genuchten avanza en la concepción de la cinética de absorción y plantea un modelo que considera la cinética tipo Freundlich-Langmuir-Sips

presentada en la Ecuación 6.

El concepto de sorción a dos sitios permite la consideración de los procesos de absorción desorción en desequilibrio, el mismo asume que existirá un sitio en el cual la sorción será instantánea y otro en el cual la sorción será dependiente del tiempo; así, la sorción total se expresa en la Ecuación 25.

$$S = s^e + s^k \quad (25)$$

Donde: s^e representa los sitios de sorción instantánea, y s^k los sitios cuyo proceso de sorción es dependiente del tiempo.

Ahora bien, si se define f como una fracción de sitios en los cuales ocurre la sorción instantánea, es decir aquella fracción en equilibrio con la solución, entonces se puede escribir la Ecuación 26 para esta sorción.

$$s^e = f*s; \text{ luego: } s^k = (1-f)*s \quad (26)$$

Se pueden entonces, escribir las ecuaciones diferenciales de sorción para uno o dos sitios tal como se expresa en las ecuaciones 27 y 28.

$$\frac{\partial s^e}{\partial t} = f * \frac{\partial s}{\partial t} \quad (27)$$

$$\frac{\partial s^k}{\partial t} = \omega \left[(1-f) \frac{k_s c^\beta}{1+\eta c^\beta} - s^k \right] - (\mu_s + \mu'_s) s^k + (1-f) \gamma_s \quad (28)$$

Dónde: ω representa la constante de degradación de primer orden para el soluto.

Esta formulación se resuelve numéricamente mediante diferencias finitas.

Ahora bien, si se procesan los parámetros adimensionales obtenidos en la Ecuación 28 se puede deducir, el coeficiente de partición, K_d , como aquella fracción de sitios de adsorción (f) y la constante cinética de transferencia entre sitios (α); tal como se muestra en las Ecuaciones 29 a 33, respectivamente. Estos servirán como valores iniciales en un proceso de análisis inverso para la obtención de parámetros que expliquen la curva de elusión mediante el modelo expresado en la Ecuaciones 26 a 28.

$$K_d = \frac{(R-1)*\theta}{\rho_d} \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{\rho_d}{\omega*v} \quad (30)$$

$$f = \frac{\beta(\theta + \rho_d * K_d) * \theta}{\rho_d * K_d} \quad (31)$$

$$\mu_{Liquid} = \frac{\mu_1 * \theta * v}{L} - f * \rho_b * K_d * \mu_s^e \quad (32)$$

$$\mu_{Solid} = \frac{\mu_2 * \theta * v}{L * (1-f) * \rho_b * K_d} \quad (33)$$

Dónde: v es la velocidad de flujo en el medio poroso y L la longitud de la columna o longitud de observación.

Análisis de dispersividades longitudinales

Para efectos de análisis de dispersividades se utiliza la Ecuación 34.

$$\alpha_L = D_L / v \quad (34)$$

Del análisis de los resultados de laboratorio se pueden deducir las dispersividades longitudinales α_L . A partir de experiencias de campo para diferentes tipos de acuíferos, se han propuesto expresiones, quizá la más usada y

documentada para modelos es la de Gelhar (1992), que presenta la dispersividad como un 10% de la longitud característica de referencia

- Efecto de la escala de observación en la determinación de dispersividades

Schulze-Makuch (2004) proponen una formulación general para englobar los efectos de escala, que se presenta en la Ecuación 35.

$$\alpha_L = cL^m \quad (35)$$

Dónde: c es un parámetro característico del medio y m es el exponente de escala.

Anteriormente, Appelo (1999) citando los trabajos de Gelhar (1992), propone la ecuación que simplifica la tendencia general para la dispersividad, $c = 0,1$ y $m = 1$. Quedando la expresión como una de las más difundidas (Ecuación 36).

$$\alpha_L = 0,1L \quad (36)$$

Cabe citar, igualmente, el trabajo de Neuman (1990) citado por Bear y col., (2010). La Ecuación 37, en el que propone la siguiente expresión condicionada a distancias L menores o mayores a 100 m.

$$\alpha_L = \begin{cases} 0,017L^{1,5} & \text{si } L \leq 100 \text{ m} \\ 0,32L^{0,83} & \text{si } L > 100 \text{ m} \end{cases} \quad (37)$$

Se presenta la Ecuación 38 de Schulze-Makuch (Op Cit), propuesta para sistemas no consolidados en los que se incluye el acuífero de El Vigía, y cuya factibilidad de aplicación al acuífero ha sido demostrada por Mora y col., (2020)

$$\alpha_L = 0,20L^{0,44} \quad (38)$$

- El Modelo CDE del LTHE

Al modelo de Gaudet y col., (Op cit) Utilizado en ensayos del laboratorio por el LTHE-Francia, los autores de este trabajo, le realizan pequeñas modificaciones a este modelo, con la finalidad de que se pueda optimizar, la dispersión y la velocidad añadiendo como indicadores SME y el coeficiente de determinación, criterios que se discutirán más adelante.

- Software STANMOD e Hydrus 1D

STANMOD (*STudio of ANalytical MODels*) ha sido desarrollado por Simunek y col., (1995), Descargable en : <http://www.ars.usda.gov/services/software/download.htm?softwareid=102>. Última revisión 06/12/2020. Puede utilizarse desde Windows 95 hasta Windows 10. Este se utiliza para análisis de resultados.

Hydrus 1D, permite igualmente, la resolución inversa de transporte en medio poroso mediante el algoritmo de Marquardt-Levenberg, que también ha sido utilizado por los autores de este trabajo Mora y col., (Op. Cit) para la optimización de parámetros hidrogeológicos. Hydrus puede ser utilizado en versiones hasta Windows ® Seven.

Criterios de bondad de ajuste

Se utilizan dos criterios para medir la bondad de los ajustes. a) el coeficiente de determinación r^2 que indica el porcentaje b) El error medio cuadrático MSE (*Mean Square for Error*), el cual tenderá a cero para un excelente

ajuste

3 Resultados y Discusión

Análisis de Cinética y Transporte en Columnas de Fenol en Muestra de Suelo

Se analizan dos procesos, la determinación de las isothermas de equilibrio para las muestras de suelo estudiadas y su ajuste a los modelos propuestos y en segundo lugar, el ajuste de las curvas de elusión a los modelos de transporte CDE y transporte reactivo en desequilibrio químico.

- Análisis de cinética

Se aborda el proceso en dos etapas, la primera tiene que ver con la etapa de degradación microbiana y la segunda con el proceso de sorción del fenol.

Cinética de degradación microbiana del fenol en la fase líquida

Con la finalidad de observar el proceso cinético, se analizan resultados para concentraciones de Fenol en ensayos con solo líquido en solución proveniente de la matriz de suelo. La Figura 2 muestra los resultados para el promedio de concentraciones relativas referente a concentraciones iniciales entre 50 y 25 mg/l de Fenol. En la misma se encuentra un buen ajuste a un modelo de cinética de primer orden y se deduce, además que se puede encontrar un coeficiente de degradación en fase líquida μ_l en el orden de $2e^{-4}/h$. Este consumo se le resta al observado en la muestra de suelo.

Cinética de degradación microbiana en el suelo

Una vez obtenida la degradación en el medio, es importante observar aquella que pudieran realizar las bacterias, tomando como soporte la matriz de suelo. Se procede entonces a descontar a los consumos de sustrato en la fase líquida. De toda la experiencia, se tienen las masas promedio de fenol disponibles para ser degradadas o sorbidas por la matriz de suelo. La Figura 3 muestra la tendencia encontrada y su nivel de ajuste para el promedio de las disponibilidades relativas de sustrato a ser consumido o sorbido. En la misma, se observa un buen ajuste a una cinética de consumo de primer orden y se desprende que el coeficiente de degradación en el suelo, μ_s , en orden de $2,4e^{-2}/h$.

- Isothermas de sorción

Antes de descontar el consumo bacteriano, se presenta en la Tabla 1, el sustrato disponible para ser sorbido o degradados por las bacterias adheridas a la fase sólida.

Es importante destacar que, aunque se logra diferenciar el consumo bacteriano, la cantidad de sorbato disponible, va a depender altamente de los procesos anteriores; y es muy sensible a variaciones o redondeos muy pequeños de los coeficientes, de ajuste de la cinética bacteriana.

Por otro lado, se trata de ajustar de manera preliminar a los datos dados en la Tabla 1, un modelo de isoterma tipo Langmuir utilizando MathCad®, mediante el algoritmo de Marquart-Levenberg; estableciendo como función

objetivo la minimización del SME. Primeramente, se utiliza una simplificación de la Ecuación 10, encontrándose diversos lugares geométricos o sub-óptimos en una búsqueda no exhaustiva; todos con un coeficiente de determinación (r^2) de 0,9952, lo que arroja valores de f_s 0,4; 0,5; 0,8; 1,2 %. Así también, se realizaron pruebas para Langmuir-Freundlich, obteniéndose f_s 0,72; 0,81; 1,16; 1,62; 3,28 %, respectivamente. De manera similar, todos los ajustes con un coeficiente de determinación de 0,9964. Con base en ambos análisis, se puede inferir que la isoterma de sorción podía estar con un f_{SB} entre 0,4 y 3 %.

Tabla 1. Masa para ser sorbida o consumida en las partículas de suelo

C (mg/cm ³)	S _{SB} (mg/g)
0,0373348	1,1405249
0,0144743	0,9876976
0,0007500	0,4110652
0,0000940	0,0877919
0,0000627	0,0423310

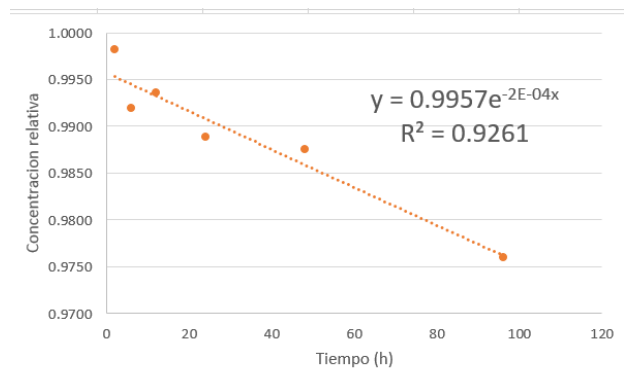


Fig. 2. Análisis de degradación de Fenol en la fase líquida solamente

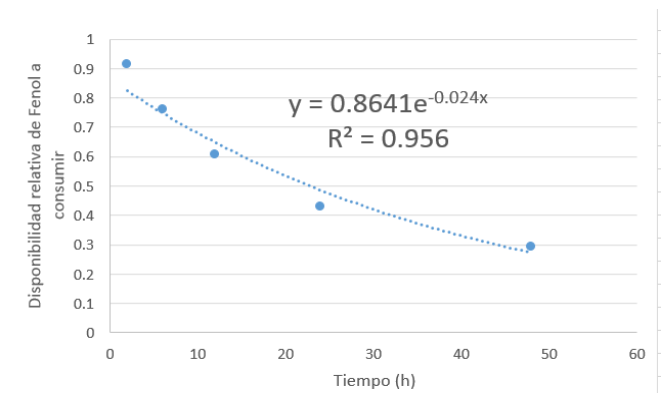


Fig. 3. Análisis de tendencia en la eliminación de sustrato disponible

Limitando la región posible a valores de F_{SB} entre 0,5 y 2 %, se presenta la Figura 4, que define esta región factible.

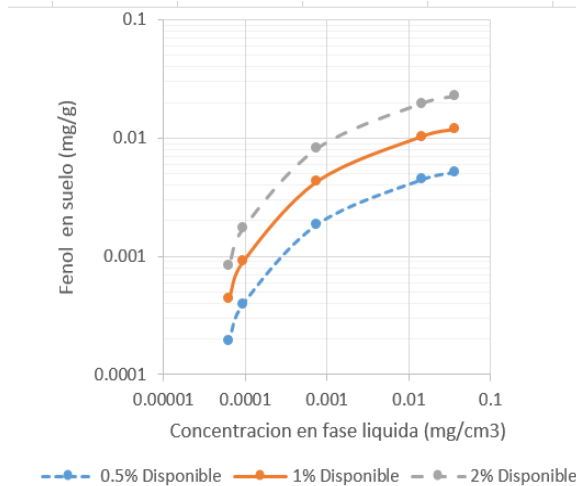


Fig. 4. Familia de Isotermas de sorción factible con base en resultados de ensayos, descontando consumos bacterianos; y realizando ajustes numéricos preliminares

Así pues, se procede al ajuste de las diferentes curvas a los modelos de Freundlich, Langmuir y Freundlich-Langmuir. El Proceso de ajuste se realiza mediante optimización de parámetros, bajo los criterios ya mencionados. La Tabla 2 muestra los diferentes ajustes para cada curva isoterma factible. El análisis permite observar que en general, el mejor ajuste se encuentra para en $f_s = 0,5 \%$ y dentro de este el modelo Langmuir-Freundlich es el que mejor se adapta, tal como se había predicho anteriormente. Igualmente, los ajustes en orden de mayor a menor son Langmuir-Freundlich, Langmuir, Freundlich y Lineal.

Tabla 2. Modelos de Isotermas para diferentes f_s

$f_s: 0.5 \%$				
Isot.	Lineal	Freund.	Langmuir	Fre-Lan
Kd	1.604E-01	1.603E-02	3.740E+00*	8.603E-01
n	no aplica	no aplica	7.318E+02	1.570E+02
β	1	3.284E-01	1	8.082E-01
r^2	0.59675	0.96236	0.99527	0.99759
MSE	8.397E-06	1.045E-06	1.313E-07	8.248E-08
$f_s: 1 \%$				
Kd	3720E-01	3.719E-02	8.675E+00*	1.996E+00
n	no aplica	no aplica	7.32E+02	1.57E+02
β	1	3.284E-01	1	8.082E-01
r^2	0.67234	0.96236	0.99527	0.99703
MSE	0.000134	5.62E-06		6.66E-07
$f_s: 2 \%$				
Kd	7.174E-01	7.172E-02	1.673E+01*	3.850E+00
n	no aplica	no aplica	7.318E+02	1.571E+02
β	1	3.28E-01	1	8.082E-01
r^2	0.67234	0.96942	0.99527	0.99703
MSE	0.000134	1.57E-05	2.627E-06	2.476E-06

* $k_D = k_s \cdot \eta$

En este respecto cabe mencionar que Quintero (2014), citando varios autores indica que la capacidad de sorción del suelo con respecto a Fenoles, es baja, tal como lo corroboran los resultados acá obtenidos

Experiencias de Transporte en Columnas

Se realizan experiencias en columnas con muestras perturbadas de suelo, para observar el comportamiento

hidrodinámico del fenol. Primeramente, se muestran ensayos con el trazador, luego con fenol a pulsos de aproximadamente 1 volumen de poros y luego se realiza una experiencia de una duración de pulso mayor.

- Experiencias de transporte con el trazador KBr en columnas. Trazador KBr. Optimización de parámetros

Ambos ensayos se someten a optimización de parámetros mediante CXTFIT2. En la Tabla 3 se presenta el análisis de las curvas de elusión para la experiencia con trazadores mediante el método de los momentos. Igualmente, en la Tabla 4 se muestra los parámetros velocidad y dispersión optimizados. La Figura 5 muestra las curvas de elusión obtenidas, en las mismas, se puede observar cualitativamente los ajustes efectuados y el buen comportamiento del trazador.

- Experiencia de transporte con Fenol

Se analizan curvas de elusión de Fenol inyectado a una concentración de 50 mg/l. Las dos primeras experiencias se realizan a pulsos cercanos a un volumen de poros y la tercera a pulsos equivalentes a 5 volúmenes de poros.

La Tabla 5 muestra un resumen de cada experiencia y su correspondiente análisis preliminar mediante el método de los momentos. En las dos primeras experiencias se pueden observar dos características resaltantes, tales como, un retardo y un balance de masa igual a la unidad. Esto indica que el valor de K_d para las experiencias es cercano a cero y que no se activan procesos cinéticos en la muestra de suelo para los tiempos y los sitios de contacto con el fenol. Por otro lado, la experiencia Fenol-3, muestra un balance de masa de 0,85, así como un retardo de 1,34. Esto indica que se evidencian procesos cinéticos, los cuales es importante explicar mediante otros modelos

Tabla 3. Ensayos de trazado en columnas de suelo El Vigía. Análisis por el método de los momentos

Ensayo	KBr-1	KBR-2
Z (cm)	19.80	19.80
Porosidad	0.48	0.48
t pulso (h)	6.00	7.74
Vol poros Inyectado	0.83	0.83
V (cm/h)	2.75	2.15
V calc (cm/h)	2.69	2.10
BM	1.01	0.98
R	1.03	1.02
D_{L1} (cm ² /h)	1.18	0.75
D_{L2} (cm ² /h)	1.09	0.70

Tabla 4. Parámetros optimizados CXTFIT2 para el ajuste al modelo CDE Columna de Suelo. El Vigía

Ensayo	KBr-1	KBR-2
V opt (cm/h)	2,790	2.160
D opt (cm ² /h)	0,806	0,499
MSE	3,35e-5	5,47e-4
r^2	0,998	0,997

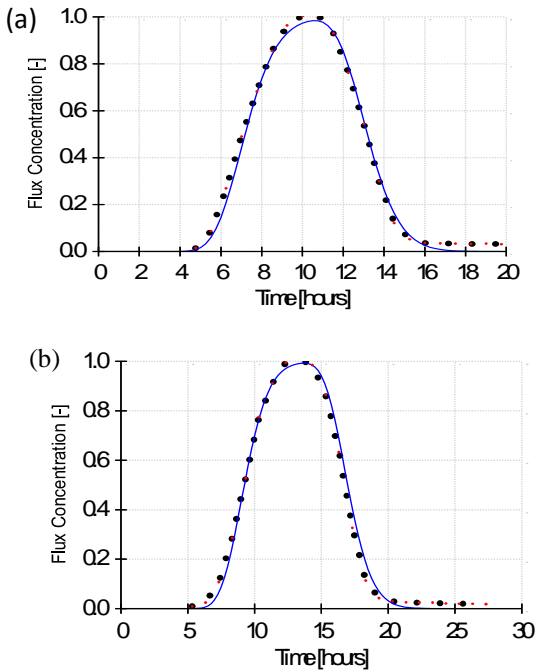


Fig. 5. Curvas de elusión correspondientes al ensayo en la muestra de suelo El Vigía. a) $v = 2,79$ cm/h; b) $v = 2,16$ cm/h

Optimización de parámetros del modelo CDE

Se procede a la optimización de parámetros de los Ensayos Fenol-1 y Fenol-2, mediante el modelo CDE. En este caso se utiliza una hoja de cálculo desarrollada en MathCad® en el Laboratorio LTHE-France por Gaudet, citado por Dalla (2007). Esta hoja ha sido modificada por los autores de este trabajo para observar los parámetros optimizados y su nivel de ajuste. La Tabla 6, muestra los parámetros optimizados y estimados para las tres experiencias de Fenol. Igualmente, la Figura 6 presenta los ajustes de las curvas de elusión al modelo CDE.

Tabla 5. Análisis de las experiencias con de Fenol cercanos a un volumen de poros en columnas de suelo

Ensayo	Fenol-1	Fenol-2	Fenol-3
Z (cm)	19.80	19.80	19.80
porosidad	0.48	0.48	0.43
tpulso (h)	6.00	7.74	46.99
Vol poros (Inv)	0.83	0.83	4.99
V darcy	1.31	1.01	0.86
V(cm/h)	2.73	2.12	1.99
Vcalc (cm/h)	2.69	2.10	1.60
BM	1.01	0.98	0.87
R	1.02	1.01	1.34
D_{r1} (cm ² /h)	0.47	0.72	0.68
D_{r2} (cm ² /h)	0.49	0.70	0.36

Tabla 6. Parámetros ajustados al modelo CDE, de experiencias de transporte de Fenol, en suelo de El Vigía

Ensayo	Fenol-1	Fenol-2	Fenol-3*
V (cm/h)	2,72	2,14	1,60
D_L (cm ² /h)	0,781	0,489	0,135
SME	2,37E-04	4,64E-04	1,03E-02
r^2	0,9983	0,9966	0,9358

(*) Valores preliminares

El análisis de las dispersividades para las experiencias KBr-1 y KBr-2, indica que esta se encuentra en promedio en un valor de 0,26 cm, la cual representa 1,3% de la longitud característica de observación ($L = 19,8$ cm). Igualmente, los resultados para Fenol-1 y Fenol-2 arrojan una dispersividad promedio de 0,52 cm, representado un 2,63% de L , lo que indica que la dispersividad del Fenol es dos veces mayor que aquella que arroja el trazador utilizado. Comparando estos valores con los estimados por (Neuman 1990) en la Ecuación 27, se obtiene que esta debiera estar en 0,149 cm.

• Experiencia a Pulso de 5V

Se realiza una experiencia a mayor pulso y en consecuencia a mayor duración manteniendo velocidades de poros alrededor de 1,9 cm/h y un pulso equivalente a 5 volúmenes de poros. Estos resultados se analizan de manera secuencial mediante modelos adimensionales con adsorción lineal y luego mediante cinéticas de degradación tipo Lineal, Langmuir y Langmuir-Freundlich.

Tabla 7. Ajuste a modelos de transporte en desequilibrio cinético. Parámetros adimensionales óptimos para ajuste a modelo de uno y dos sitios

Modelo	Un sitio	Dos sitios
Parámetros Dimen.		
v (cm/h)	1.737	1.956
D_r (cm ² /h)	0.319	0.271
K_d (cm ³ /g)	0.060*	0.060*
Parámetros adimensionales		
R	1.340*	1.340*
β	1.746	0.821
ω	0.285	0.411
u_1	0.000	0.000
u_2	0.254	0.200
Nivel de Ajuste		
SME	6.090E-03	5.507E-03
r^2	9.963E-01	9.964E-01

(*) Calculado, 2^{do} momento

Debido a que el modelo CDE, no explica bien los resultados encontrados para balance de masa y pudiera explicarse la cinética encontrada para el Fenol mediante un modelo a un sitio, cinética pura tipo II ($f = 0$), y a dos sitios, es decir, cinética más adsorción instantánea La Tabla 7 que muestra los parámetros optimizados y el nivel de arreglo, refleja valores muy similares de ajuste para ambos modelos, sin embargo la simulación para un modelo a dos sitios es ligeramente superior, se presenta en la Figura 7.

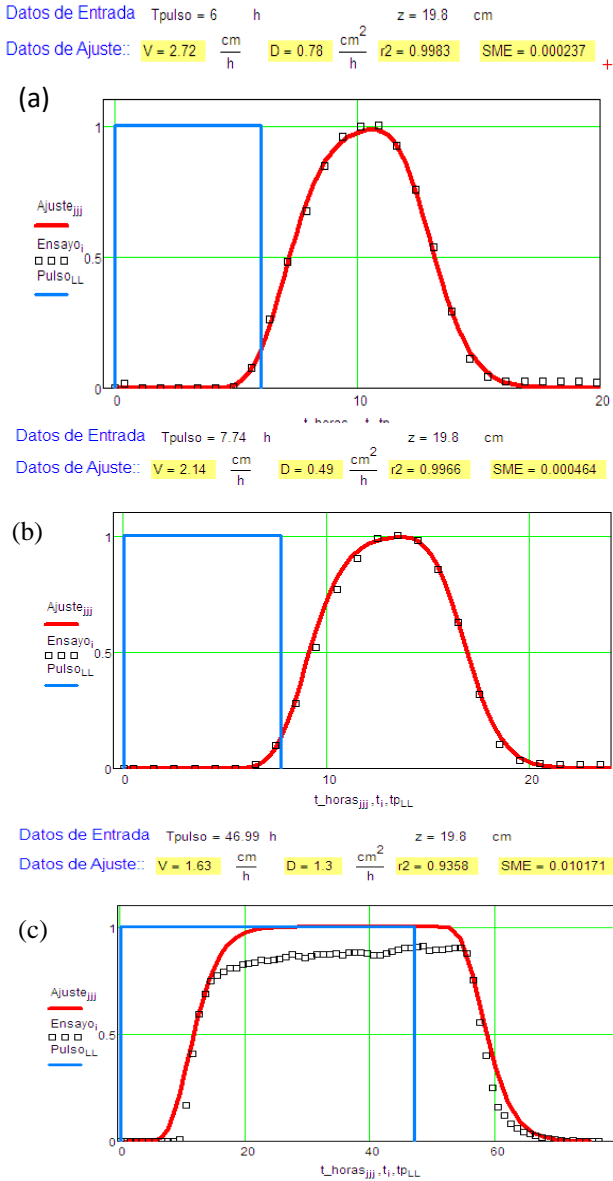


Fig. 6. Ajuste al modelo CDE, de las experiencias de transporte de Fenol en columna de suelo El Vigía. (a) pulso de 0,83 volúmenes de poros (vp), $v = 2,72$ cm/h; (b) pulso de 0,83 vp, $v = 2,14$ cm/h; (c) pulso de 4,99 vp, v estimada = 1,63 cm/h

Flux Concentration in Equil. Phase

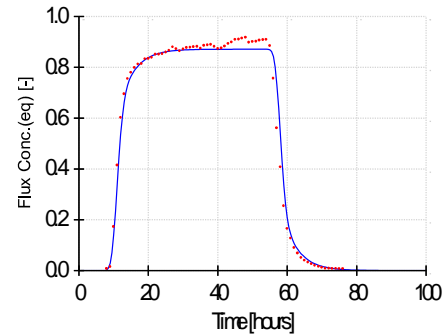


Fig. 7. Ajuste a un modelo de transporte con desequilibrio cinético a dos sitios. $SME = 5,51e^{-3}$, $r^2=0,9964$

Análisis de resultados en la experiencia Fenol 3 mediante STANMOD, modelo CXTFIX2

Por otro lado, si se operan los parámetros adimensionales obtenidos en la Tabla 7, se obtienen los valores de transporte adimensional que caracterizan las dos conceptualizaciones cinéticas. Una vez optimizados los parámetros adimensionales, se procede a determinar, mediante las Ecuaciones 22 a 26 los valores de las constantes cinéticas de degradación de primer orden y transferencia de masa (μ_i , μ_s , α), así como el factor de sitios (f), en los cuales ocurre una sorción instantánea. Cabe mencionar que para la Ecuación 25, se supone que la sorción instantánea es cero, tal como lo demuestran las experiencias Fenol-1 y Fenol-2. Se presentan entonces, en la Tabla 8, los parámetros obtenidos. En la misma se resalta que el segundo modelo es capaz de describir un factor de sitios (f) de sorción instantánea de 0,30. Asimismo, Las constantes cinéticas de degradación describen valores débiles en el medio (μ_i) y de mayor orden de magnitud en las partículas de suelo (μ_s), tal como se esperaría en cinéticas de degradación y transporte bacteriano. (Pallud 2000, Bradford y col., 2014).

Tabla 8. Constantes cinéticas de primer orden y coeficiente de sitio con sorción instantánea (f). Obtenidos de los modelos de transporte en desequilibrio

Modelo	Un sitio	Dos sitios
K_d (cm^3/g)	0.060	0.060
f (adim)	0.000	0.295
α (l/mg)	0.082	0.162
μ_i (1/h)	0.000	0.004
μ_s (1/h)	0.060	0.051

Para simulación en Hydrus se consideró la columna vertical, saturada, con flujo en gradiente de presión unitario, las unidades de masa se establecen en miligramos (mg), las de tiempo en horas (h) y en centímetros (cm) como unidades de longitud. A partir de los valores iniciales, obtenidos de los ajustes anteriores, se logra la optimización de parámetros para los tipos de isothermas posibles

Ahora bien, con la finalidad de observar, si a partir de los valores obtenidos en laboratorio; y con base en los ajustes analíticos realizados, es posible encontrar resultados consistentes con los arrojados en las experiencias en *bach*, para el ensayo de sorción se introducen las isothermas posibles en cada valor de *fs*. Encontrándose *fs* = 0,5 %. Para el caso de la Isotherma de Freundlich, se logra optimización de parámetros asumiendo un valor μ_s cercano, pero no igual a cero. Sin embargo, el ajuste encontrado para Freundlich fue de menor calidad que aquel obtenido para una isoterma lineal. La Tabla 9 muestra los resultados encontrados.

Observando los tres mejores ajustes, se puede afirmar que el trasporte hidrodinámico explica una velocidad de flujo en la columna (*v*) de 1,85 cm/h, una dispersión (*D*) de 0,1 cm²/h y un factor de sitios en los cuales ocurren cinética de adsorción instantánea (*f*) de 0,2; un coeficiente cinético de degradación en la fase líquida (μ) de 1e⁻³/h; y en las partículas de suelo (μ_s) de 5e⁻²/h. Este último se encuentra como el doble de lo predicho en ensayos *bach*.

Por otro lado, las isothermas optimizadas en trasporte hidrodinámico predicen una energía de sorción (*n*) baja. Este comportamiento hace que el modelo Langmuir-Freundlich exprese una morfología bastante cercana a aquella que muestra la isoterma lineal. En la Figura 8 se muestra el gran conjunto de isothermas. Por un lado, aquellas provenientes del ensayo experimental en *bach* y aquellas provenientes de la optimización de parámetros de trasporte hidrodinámico mediante Hydrus. Se encuentra además que el mejor ajuste predice el comportamiento para *fs* entre 0,5 y 1 %. La diferencia entre estas se explica debido a que el modelo de trasporte hidrodinámico considera parámetros adicionales como difusión (*D*), la transferencia entre sitios (α) y la velocidad de flujo (*v*), además las condiciones de consumo bacteriano en *bach* no son necesariamente las que ocurren en la columna. Sin embargo, ambos resultados experimentales dan fe de la calidad de los procedimientos y de las metodologías empleadas para enfocar los problemas planteados.

Tabla 9. Resultados encontrados y variables de transporte hidrodispersivos mediante optimización con Hydrus

Isoterm->	Lineal	Lang	FL-1	FL-2
V(cm/h)	1.8239	1.8264	1.8414	1.8473
D(cm ² /h)	0.1377	0.1797	0.1767	0.1913
f	0.1269	0.2212	0.17018	0.1892
α (1/h)	0.2380	0.1032	0.12055	0.1092
μ_r (1/h)	0.0076	0.0010	0.001	0.0010
μ_s (1/h)	0.0329	0.0501	0.05312	0.0468
K_D (cm ³ /g)	0.1600	0.5484	0.8706	0.2274
n	-----	20.145	48.191	8.1457
β	1	1	0.99763	0.7155
SME	7.84E-05	5.06E-05	4.54E-05	3.80E-05
r ²	0.99727	0.99864	0.99854	0.99873

Finalmente se presenta la Figura 9, que muestra el mejor ajuste encontrado en el ensayo de trasporte en columna y la calidad de este para una isoterma tipo Langmuir-

Freundlich mediante el modelo Hydrus 1D.

Quintero (2014) analiza muestras de suelo del mismo sitio y determina que la fracción de materia orgánica *foc* es de 0,0025. Luego el log de K_D es -0,796.

El valor de dispersión de 0,1cm/h expresa una dispersión longitudinal de 0,054 cm, la cual es 2,75 veces menor a la predicha por el modelo de Neuman (Op cit). La literatura expresa que en general se encuentran en laboratorio dispersividades más bajas que las dadas en ensayos sobre terreno; sin embargo, esto demuestra la aplicabilidad del modelo de Neuman para el caso del acuífero de El Vigía, Mérida Venezuela, antes que otros de común empleo para el caso de modelaje de eventos contaminantes.

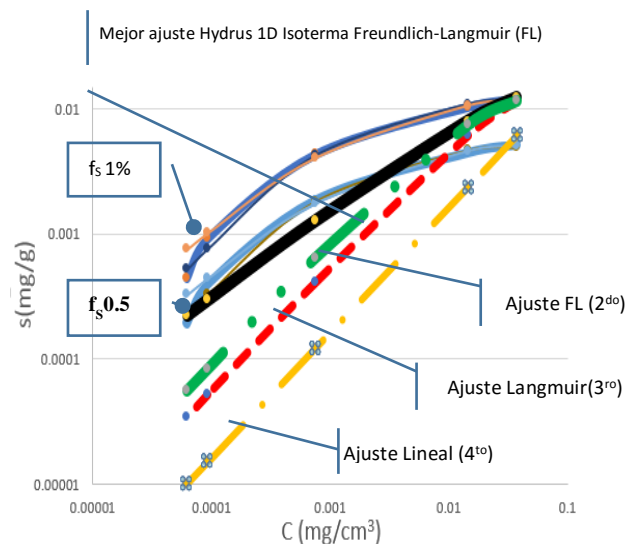


Fig. 8. Isotermas de sorción experimentales y ajustes a modelos; las y obtenidas mediante optimización de parámetros de trasporte hidrodinámico mediante Hydrus

Observation Nodes: Concentration

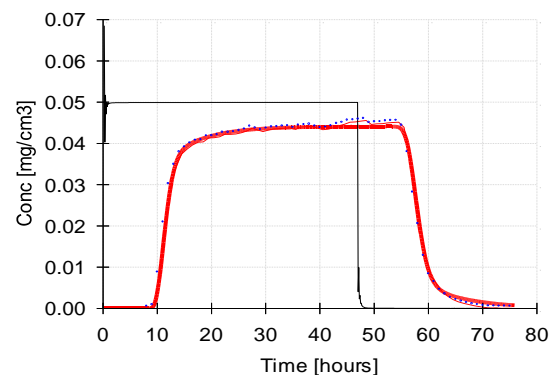


Fig. 9. Ajuste de parámetros para una isoterma de sorción tipo Freundlich-Langmuir. SME = 3,8e⁻⁵ R² = 0,999

4. Conclusiones y Recomendaciones

Se demuestra que los procedimientos utilizados arrojan resultados similares para la determinación de isothermas de sorción en la muestra de suelo del acuífero de El Vigía.

Las dispersividades encontradas tanto para el trazador KBr, como para el fenol, demuestran la aplicabilidad del modelo de dispersividad de Neuman en el caso de suelo del acuífero de El Vigía, Mérida, Venezuela, lo cual es consistente con los resultados de Mora y col., (2020)

La baja sorción del Fenol implica una mayor facilidad de transporte de contaminantes en el acuífero, pero la biodegradabilidad del mismo mitiga las concentraciones a esperar.

La isoterma de Freundlich-Langmuir resultó el modelo que mejor explica la sorción de fenol en la matriz de suelo, resultando un avance significativo para abordar este fenómeno.

La baja energía de sorción del fenol por parte de la matriz de suelo hace que la morfología de este modelo se asemeje al modelo lineal, tal como lo explico el modelo de transporte hidrodinámico. Por otro lado, Das y col., (2015) encuentran que el pH de sorción más favorable para el fenol en diferentes membranas formadas por muestras de suelo es de 5,5, mientras que el pH de la muestra de suelo ensayada se encuentra en el orden de 7,8.

La introducción del factor de consumo f_s y su inverso C_s en la isoterma general Freundlich-Langmuir, resultó adecuado para aproximar la solución del problema de consumo bacteriano y sorción en las superficies de las partículas de suelo al mismo tiempo.

Hydrus 1D, resulta ser una herramienta numérica de gran valor para el análisis de transporte en desequilibrio y la introducción de isothermas de sorción generales.

Se recomienda efectuar el mismo ensayo con la marcha procedimental expresada en este trabajo con la finalidad de publicar y afianzar los comportamientos hidrodinámicos encontrados para muestras de suelo del acuífero de El Vigía, Mérida, Venezuela.

Se recomienda el uso del modelo de Neuman para la determinación de dispersividades de eventos contaminantes.

Aunque la aproximación de isothermas lineales, no resulta inadecuado para el enfoque de sorción en la muestra del acuífero, se recomienda, en la medida que los modelos numéricos lo permitan, el uso de isothermas tipo Langmuir-Freundlich, que explican mucho mejor el fenómeno de sorción en partículas de suelo, tal como se demuestra tanto en ensayos de sorción como en transporte hidrodinámico en el presente trabajo.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al LTHE France. Al Dr. Jean Paul Gaudet y Dr. Michel Vauclin (†) por el soporte y apoyo en la realización de los trabajos

experimentales. Asimismo, al Programa PCP Venezuela - Francia por el soporte financiero a esta Investigación.

Referencias

- Appelo CAJ, Postma D, 1999, Geochemistry, Groundwater and Pollution. Rotterdam.
- Ba Huu N, Thi Cam Ha D, 2010, Characterization of Bacterial Community Structure in Bioremediation Treatment of Herbicide /Dioxin Contaminant Soil at Field Trials. Vietnam Journal of Biology 32: 89-93.
- Bear J, Cheng A, 2010, Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. Dordrecht, Heiderberg, London, New Yor, Springer.
- Bello N, 2013, Evaluación del Riesgo de Contaminación de las Aguas Subterráneas. Caso de Estudio Municipio Alberto Adriani Mérida. Mérida, Universidad de Los Andes ULA. Trabajo de Grado para optar Magister Scientiae: 96.
- Boujocous GJ, 1962, Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Journal of Agronomy 54: 464-465.
- Bui HBN, Dang L, 2012, Biodegradation of Phenol by Native Bacteria Isolated from Dioxin Contaminated Soils. Bioremediation & Biodegradation 3(11): 6.
- Bradford SA, Wang Y, Kim H, Torkzaban S, Šimůnek J, 2014, Modeling Microorganism Transport and Survival in the Subsurface. Journal of Environmental Quality 43: 421-440.
- Coats KH, Smith BD, 1964, Dead-end pore volume and dispersion in porous media. Soc. Petrol. Eng. J., 4: 73-84
- Crank J, 1975, The Mathematical of Diffusion. Oxford, Cheredon Press.
- Dalla C, 2007, Tranferts d'un Traceur en Millieu Poreux Consolidee et en Millieu Poreux Fissure. Expérimentations et Modélisation. LTHE. Grenoble, Joseph Fourier. Doctorat: 188.
- Das P, Goswami S, Banerjee P, Datta S, 2015, Phenol Adsorption onto Various Soil Composite Membranes: Insight into Process Kinetics, Modelling and Optimization Using Response Surface Methodology. Hydrology Current Research 6 (203): 1-10.
- Della SA, 2001, Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. Journal Of Physics and Chemistry 1(30): 167-439.
- Echeverri G, 2011, Adaptación de bacterias a diferentes concentraciones de fenol en el laboratorio: aspectos esenciales para un proceso de biodegradación. Publicación Científica en Ciencias Biomédica 9(15): 61-69.
- Flury TM, Papritz A, 1993, Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. Journal of Environmental Quality 22(4): 747-752.
- Freundlich HMF, 1906, Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 57: 385-470.
- Gaudet JP, Vauclin M, 2005, Rétention et transfert des

- pollutions des sols par éléments traces-métaux lourds: mécanismes et modélisation numérique. Géomécanique environnementale. D. P. and B. Schrefler. Paris, Hermès Sciences, Lavoisier.
- Gaudet JP, Jégat N, Vachaud G, Wierenga PJ, 1977, Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Journal of Soil Science Society of America* 41(4): 665-671.
- Gelhar L, Welty C, 1992, A critical Review of Data Field -Scale Dispersion in Aquifers. *Water Resources Research* 28(7): 1955-1974.
- Guiné V, 2005, Approche expérimentale et théorique de la réactivité de surface et de la mobilité des colloïdes bactériens en milieu poreux Grenoble, France, Institut Nationale Politechnique de Grenoble. Docteur: 231.
- Hamdaouia O, Naffrechoux E, 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147: 401-411.
- Huang K, Toride N, Van Genuchten M, 1995, Experimental Investigation of Solute Transport in Large, Homogeneous and Heterogeneous, Saturated Soil Columns. *Transport in Porous Media* 18: 283-302.
- Huysmans M, Dassargues A, 2005, Review of the use of Péclet numbers to determine the relative importance of advection and diffusion in low permeability environments. *Hydrogeology Journal* 895-904(5-6): 1-20.
- Jury WA, Roth K, 1990, Transfer Functions and Solute Movement through Soil. Theory and Applications. Basel-Boston-Berlin, Birkhäuser Verlag.
- Kadir T, Suheyla U, 2008, Removal of phenol from water using ozone Desalination. 229 257 - 263. doi: 10.1016/j.desal.2007.09.012
- Kapoor A, Ritter JA, Yang RT, 1990, An Extended Langmuir Model for Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir* 6(3): 660-664.
- Kass W, 1998, Tracing Technique in Geohydrology. Rotterdam, AA Bakelma.
- Langmuir I, 1916, The Constitution and Fundamentals Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of American Chemical Society* 38(11): 2221-2295.
- Lee TC, 1999, Applied Mathematics in Hydrogeology. 382p.
- Levenberg K, 1944, A method for Solution of Certain Non-Linear problems in Least Squares. *Quart. Appl. Math.* 2, 164-168.
- Marquardt D, 1963, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *SIAM J, Appl. Math.* 11, 431-441.
- Mohammadi M, Shahrabi MJ, Sedighi M, 2012, Comparative Study of Linearized and Non-Linearized Modified Langmuir Isotherm Models on adsorption of Asphaltene on to Mineral Surfaces. *Электронная обработка материалов* 48(3): 50-62.
- Mohite B, Jalgaonwala R, Pawar S, Morankar A, 2010, Isolation and Characterization of Phenol Degrading Bacteria from oil contaminated soil. *Innovative Romanian Food Biotechnology* 7(Sep): 61-65.
- Mora L, Jégat H, Mejías D, 2010, Análisis Didáctico Interactivo de Pruebas de Bombeo en Acuíferos Confinados y Semi Confinados. *Geominas* 38(51): 47-53.
- Mora L, Jégat H, Gaudet JP, Mejías J, 2021, Análisis Hidrodispersivo de Muestras de Suelo de la Planicie Aluvial del Acuífero de El Vigía- Mérida-Venezuela, utilizando KBr como Trazador. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol 42, Nro 1.I SSN 1316-7081. ISSN Elect. 2244-8780 Universidad de los Andes (ULA).
- Mutare E, Chigondo F, Nayamunda BC, 2012, Removal of Phenol from Aqueous Solution by Adsorption on Yeast, *Saccharomyces Cerevisiae*. *IJRRAS* 11(3): 486-494.
- Neuman SP, 1990, Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research* 26(8): 1479-1758.
- Owen T, 2000, Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Alemania, Agilent Technologies.
- Pallud C, 2000, Étude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés: Application à l'ammonium et au 2,4-D. LTHE. Grenoble, Université Joseph Fourier, Grenoble I. Doctorat.
- Pang L, Goltz M, Close M, 2003, Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology* 60: 123-134.
- Plugatyr A, Svishchev I, 2013, Molecular Diffusivity of Phenol in Sub and Supercritical Water Application of the split flow Taylor dispersion technique. *The Journal of Physical and Chemistry B*, 115, 2555-2562
- Quintero A, 2014, Estudio y Modelización del flujo y transporte de contaminante orgánico en acuífero del Vigiar Facultad de Ingeniería. Mérida, Venezuela. Universidad de Los Andes. *Magister Scientiae*: 158
- Raof A, Hassanizadeh SM, 2013, Saturation-dependent solute dispersivity in porous media: Pore-scale processes. *Water Resources Research* 49: 1943-1951.
- Ritter AR, Muñoz-Carpena R, Regalado CM, Socorro AR, 2003, Caracterización del Transporte de Solutos en Suelos Volcánicos Agrícolas mediante TDR y Simulación Estudios de La Zona No saturada de Suelo. P. M. J. Alvarez-Benedi. V1: 20-24.
- Sahajanand K, Meenal M, Prasad G, 2020, Flow and transport of Phenol in groundwater using PGWT equation. *Heliyon*.2020 Vol 6. e03413
- Sánchez N, Subero N, Reyna W, 2010, Adsorción de Fósforo en Suelos Ácidos Venezolanos de Uso Agrícola. *Ingeniería y Sociedad UC* 1: 25-36.
- Saporta G, 1990, Probabilites Analyse des Donnees et Statistique. Paris, Editions Technip.
- Schoen R, Gaudet GP, Bariac T, 1999, Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled

boundary conditions. *Journal of Hydrology* 215: 70-81.

Schulze-Makuch D, 2004, Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behaviour. *Ground Water* 3: 443-456.

Shackelford CD, Daniel DE, 1991, Diffusion Saturated Soil I Background. *Journal of Geotechnical Engineering* 117(3): 467-484.

Šimůnek J, Šejna M, Saito H, Sakai M, Van Genuchten M, 2005, The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. b. e. Software Series 1 and D. o. E. Sciences. Riverside, California, University of California.

Šimůnek J, Van Genuchten M, 1995, Numerical model for simulating multiple solute transport in variably saturated soils. *Water Pollution III: Modelling, Measurement, and Prediction*. L. C.

Sips R, 1948, On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* 16: 490-495.

Sui Y, Thomson M, 2000, Phosphorus sorption, desorption and buffering capacity in a biosolids-amended mollisol *American Journal of Soil Science* 64: 164-169.

Sun H, Wang S, Ming AH, Tadó M, Li Q, 2010, Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 162: 437-447.

Toride N, Leij FJ, Van Genuchten M, 1993, Analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resour. Res.*, 29:216772182

Van Genuchten M, Šimůnek J, Leij FJ, Toride N, Šejna M, 1995, Standmod Model Use, Calibration and Validation. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 55(4): 1353-1366.


Yu C, Warrick AW, 1999, A moment method dynamic dispersion and pore geometry in consolidated rock. *Phys. for analyzing breakthrough curves of step inputs*. *Water Resources Research* 35: 3567-3572.

Zhuang J, Jin Y, Flury M, 2004, Comparison of Hanford Colloids and Kaolinite Transport in Porous Media. *Vadoze Zone Journal* 3(May): 395-402.

Recibido: 10 de abril de 2021


Aceptado: 26 de julio de 2021

Mora, Luis: *Dr Ciencias Aplicadas ULA. MSc. Recursos Hidráulicos ULA-UCLA. Especialista en Gestion de Eaux ENTPE-France. Profesor Titular en CIDIAT-ULA. Coordinador Postgrado en Gestion ARTA. Coordinador de Investigación CIDIAT-ULA.:*


 <https://orcid.org/0000-0002-3499-4520>

Jégat, Hervé: *Ph.D. en Ingeniería Hidráulica en el INPG Grenoble-France. ExDirector CIDIAT-ULA. Profesor Titular, Jubilado Activo en CIDIAT-ULA. Coordinador de*


Postgrados CIDIAT-ULA. Representante por Venezuela ante la GWP. Correo electrónico: hjegat@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0185-2873>

Mejías, Jesús: *MSc. en Recursos hidráulicos. Ingeniero Agrícola y Corrector de Estilo. Cursó estudios de pre y posgrado en la Universidad de Los Andes, Venezuela, a la cual ha dedicado su vida en actividades de docencia e investigación. Profesor visitante, adscrito al Departamento Académico de Recursos Hídricos de la Facultad de Ingeniería Agrícola de la UNALM desde el 01-03-2020. Correo electrónico: jesusmejias@lamolina.edu.pe*

 <https://orcid.org/0000-0002-8987-9941>

Barreto, Wilmer: *Ingeniero Civil UCLA (1992), Barquisimeto-Venezuela. MSc. in Hydroinformatics (2001) IHE-Delft The Netherlands. Doctor (2012) Delft University of Technology TU-Delft The Netherlands. Profesor Asociado jubilado de la UCLA. Académico Investigador del Departamento de Geología y Obras Civiles de la Universidad Católica de Temuco, Chile. Correo electrónico: wbarreto@uct.cl*

 <https://orcid.org/0000-0002-1861-0742>