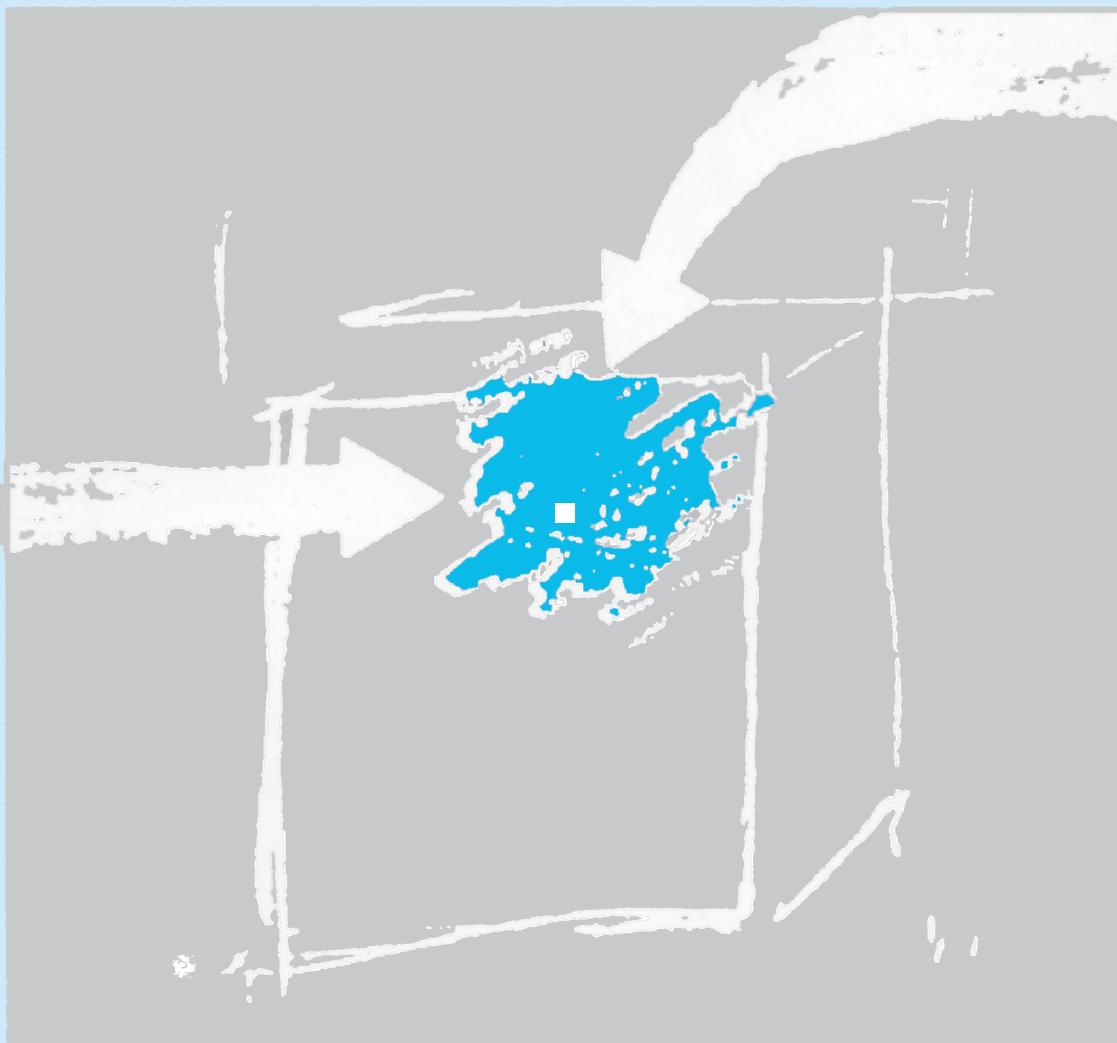


DIFUSIÓN DE CONTAMINANTES EN MEDIOS POROSOS. SOLUCIONES ANALÍTICAS



MIGUEL JULÍAN GARCÍA GUTIÉRREZ
TIZIANA MISSANA



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Publicación disponible en el [Catálogo general de publicaciones oficiales](#).

© CIEMAT, 2019

Depósito Legal: M-35440-2019

ISBN: 978-84-7834-822-0

NIPO: 693-19-031-8

Maquetación y Publicación:

Editorial CIEMAT

Avda. Complutense, 40 28040-MADRID

Correo: editorial@ciemat.es

[Novedades editoriales CIEMAT](#)

El CIEMAT no comparte necesariamente las opiniones y los juicios expuestos en este documento, cuya responsabilidad corresponde únicamente a los autores.

Reservados todos los derechos por la legislación en materia de Propiedad Intelectual. Queda prohibida la reproducción total o parcial de cualquier parte de este libro por cualquier medio electrónico o mecánico, actual o futuro, sin autorización por escrito de la editorial

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	TRANSPORTE POR DIFUSIÓN	2
2.1	TRANSPORTE DIFUSIVO EN UN MEDIO POROSO.....	5
2.2	PROCESOS DE SORCIÓN.....	7
2.3	DIFUSIÓN CON PROCESOS DE SORCIÓN	8
2.4	EXCLUSIÓN ANIÓNICA. POROSIDAD ACCESIBLE.....	10
2.5	DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA Y BIODEGRADACIÓN.....	11
2.6	FUNCIÓN DE ERROR.....	12
2.7	PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN.....	13
3	SOLUCIONES ANALÍTICAS. TRANSPORTE 1-D.....	14
3.1	FUENTE INSTANTÁNEA. PULSO DE CONTAMINANTE.....	14
3.2	FUENTE CONTINUA.....	21
4	ENSAYOS DE DIFUSIÓN. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	23
4.1	TIPOS DE ENSAYOS DE DIFUSIÓN	23
4.1.1	<i>THROUGH-DIFFUSION CON GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN CONSTANTE.....</i>	24
4.1.2	<i>THROUGH-DIFFUSION CON GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN VARIABLE.....</i>	28
4.1.3	<i>ENSAYOS IN-DIFFUSION.....</i>	29
4.1.4	<i>ENSAYOS CON UNA FUENTE PLANA INSTANTÁNEA</i>	31
4.1.5	<i>METODOLOGÍA DE LA MEDIA FUENTE</i>	34
4.1.6	<i>DIFUSIÓN DE UNA FUENTE GRUESA</i>	35
4.1.7	<i>DIFUSIÓN DE UNA FUENTE FINA</i>	37
5	INFLUENCIA DE LOS SINTERIZADOS EN LOS ENSAYOS DE DIFUSIÓN	38
5.1	METODOLOGÍA PROPUESTA POR PUT & HENRION (1992)	38
5.2	METODOLOGÍA PROPUESTA POR MIHARA ET AL., (1999).....	40
6	REFERENCIAS	43

INDICE FIGURAS

Figura 1.	Aspecto microscópico de la bentonita compactada con los factores que afectan a la difusión (modificada de Kato et al. (1995)).....	6
Figura 2.	Isotermas de adsorción lineal, Freundlich y Langmuir.	8
Figura 3.	Gráfica de las funciones erf y erfc.....	12
Figura 4.	Descarga de un soluto de masa M en el punto $x=0$	14
Figura 5.	Difusión de una fuente instantánea situada en $x = 0$	15
Figura 6.	Distribución normal o de Gauss (Figura modificada de H. Nept, 2008).....	16
Figura 7.	Distribución del soluto descargado en el punto $x = 0$ para diferentes tiempos.	17
Figura 8.	Descarga instantánea de un trazador en el punto $x = 0$ en un sistema 2D.....	17
Figura 9.	Descarga instantánea en el punto $x = x_1$ para un tiempo $t = t_1$	18
Figura 10.	Descarga de un soluto con masa M en un sistema 2D sin límites.....	19
Figura 11.	Descarga de un soluto en dos puntos y tiempos distintos 20	20
Figura 12.	Efecto individual y combinado de dos fuentes de igual masa descargadas en los puntos $x = 10$ y $x = 50$	20
Figura 13.	Concentraciones en $x = 0$ usando la ecuación de fuente continua.	21
Figura 14.	Esquema de un ensayo Through-Diffusion.	24
Figura 15.	Esquema del montaje experimental de un ensayo TD con gradiente de concentración constante.	24
Figura 16.	Perfil de concentración en el interior de la muestra. El perfil se hace una línea recta cuando se alcanza el régimen estacionario.	25
Figura 17.	Evolución de la masa acumulada en función del tiempo, mostrando la zona de ajuste lineal y el punto de corte con el eje del tiempo o time-lag.	27
Figura 18.	Evolución de las concentraciones en los depósitos de entrada (parte superior) y salida (parte inferior) para tres coeficientes de difusión.	28
Figura 19.	Esquema de un ensayo In-Diffusion.	29
Figura 20.	Perfiles de concentración en la muestra en función del tiempo para un depósito con concentración constante.....	29
Figura 21.	Esquema de una fuente plana instantánea.	31
Figura 22.	Perfiles de concentración para una fuente plana instantánea entre dos muestras porosas a diferentes tiempos.....	32
Figura 23.	Esquema de un ensayo de difusión con una media muestra marcada.	34
Figura 24.	Perfiles de concentración en función del tiempo en la muestra trazada y sin trazar.....	35

Figura 25. Esquema de un ensayo con una fuente gruesa.	36
Figura 26. Perfiles de concentración para una fuente de espesor apreciable en función del tiempo.	36
Figura 27. Esquema de un ensayo con una fuente fina.	37
Figura 28. Perfiles de concentración para una fuente fina a diferentes tiempos.	37
Figura 29. Representación esquemática de un ensayo Through Diffusion con los sinterizados.	38
Figura 30. Evolución de la concentración en los depósitos IN y OUT. La línea continua con el mejor ajuste y considerando los sinterizados. La línea discontinua muestra el ajuste con el valor obtenido y sin considerar los sinterizados (Dai et al., 1999).	40
Figura 31. Perfil de concentraciones en filtros y medio poroso.	40

INDICE TABLAS

Tabla 1. Coeficientes de difusión a dilución infinita para diferentes temperaturas (Li y Gregory, 1974).	3
---	---

1 INTRODUCCIÓN

El agua subterránea es un recurso muy importante en la mayoría de los países del mundo. Analizar las posibles fuentes de contaminación y los procesos de transporte de los contaminantes en los sistemas acuíferos, en general medios porosos, resulta muy útil para intentar corregir o evitar la destrucción de este recurso.

El transporte difusivo se produce cuando hay un gradiente de concentración del contaminante y es el mecanismo de transporte principal cuando el movimiento del agua es despreciable. El contaminante puede interaccionar o no con el medio geológico: si no interacciona, se trata de un contaminante conservativo, y si existe interacción, por ejemplo, por los procesos de adsorción sobre el sólido, hay que considerarla en el estudio de su transporte por difusión.

La fuente de contaminación puede ser puntual, como un depósito, o difusa si se presenta sobre grandes extensiones de terreno. Un derrame es un ejemplo de una fuente no continua, mientras que un estanque o una balsa pueden verter, por ejemplo, a través de fisuras de una forma continua.

La ecuación del transporte difusivo de contaminantes es una ecuación diferencial, que puede resolverse mediante métodos analíticos o numéricos. Las soluciones analíticas son soluciones exactas, aunque se basan en condiciones de contorno que hay que valorar en un contexto realista, mientras que las numéricas son soluciones aproximadas. En este documento únicamente se van a discutir las soluciones analíticas.

Los métodos analíticos requieren imponer condiciones iniciales y de contorno para resolver la ecuación diferencial. Por ello, las soluciones analíticas están limitadas a sistemas con geometrías regulares, con propiedades uniformes u homogéneas del material y generalmente requieren que el problema sea lineal. Las soluciones analíticas se presentan en forma de expresiones algebraicas y se aplican extensamente en el análisis de ensayos de laboratorio. También se utilizan para comprobar la validez de los métodos numéricos.

Existen muchas fuentes disponibles para encontrar soluciones analíticas a la ecuación de difusión, pero la mayoría se presentan como un tratado matemático. Aquí trataremos de presentar las soluciones y su aplicación a situaciones reales, principalmente en estudios de laboratorio, donde presentan su mayor utilidad.

2 TRANSPORTE POR DIFUSIÓN

La difusión es el proceso por el cual, partículas de tamaño atómico o molecular se mueven desde regiones de alta concentración hacia regiones de baja concentración debido a un gradiente químico.

Crank (1975) define la difusión en agua pura como *"el proceso por el cual la materia es transportada de unas regiones del sistema a otras como resultado de la agitación molecular"*. La cantidad de iones que se difunden a través de un área unidad por unidad de tiempo es proporcional a su concentración y al gradiente de su potencial químico.

La relación entre el coeficiente de difusión de un ion en agua D_w y su movilidad iónica μ a dilución infinita viene dada por la relación de Nernst-Einstein:

$$D_w = \frac{\mu RT}{zF} \quad (2.1)$$

Con:

μ	movilidad iónica de la partícula [$\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$]
R	constante universal de los gases [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
T	temperatura absoluta [K]
z	valencia iónica [-]
F	constante de Faraday [C mol^{-1}]

La variación del coeficiente de difusión en agua con la temperatura y la viscosidad, para iones neutros que se mueven mediante movimiento browniano, puede ser adecuadamente descrita por la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_w = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.2)$$

Con:

k	constante de Boltzmann [J K^{-1}]
η	viscosidad absoluta del agua [$\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$]
r	radio hidrodinámico de la partícula [m]

Para especies iónicas la ecuación se escribe:

$$D_w = \frac{kT\lambda}{N_A e^2 |z|} \quad (2.3)$$

donde λ es la conductividad equivalente (ó conductividad iónica limitante) [$\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$], N_A el número de Avogadro, e la carga elemental, y z la valencia.

Cation	D (10 ⁻⁹ m ² /s)			Anión	D (10 ⁻⁹ m ² /s)		
	0°C	18°C	25°C		0°C	18°C	25°C
H ⁺	5.61	8.17	9.31	OH ⁻	2.56	4.49	5.27
Li ⁺	0.47	0.87	1.03	F ⁻	-	1.21	1.46
Na ⁺	0.63	1.13	1.33	Cl ⁻	1.01	1.71	2.03
K ⁺	0.99	1.67	1.96	Br ⁻	1.05	1.76	2.01
Rb ⁺	1.06	1.76	2.06	I ⁻	1.03	1.72	2.00
Cs ⁺	1.06	1.77	2.07	IO ₃ ⁻	0.50	0.88	1.06
NH ₄ ⁺	0.98	1.68	1.98	HS ⁻	0.97	1.48	1.73
Ag ⁺	0.85	1.40	1.66	S ²⁻	-	0.69	-
Mg ²⁺	0.36	0.59	0.70	HSO ₄ ⁻	-	-	1.33
Ca ²⁺	0.37	0.67	0.79	SO ₄ ²⁻	0.50	0.89	1.07
Sr ²⁺	0.37	0.67	0.79	SeO ₄ ²⁻	0.41	0.84	0.95
Ba ²⁺	0.40	0.71	0.84	NO ₂ ⁻	-	1.53	1.91
Ra ²⁺	0.40	0.74	0.89	NO ₃ ⁻	0.98	1.61	1.90
Mn ²⁺	0.35	0.57	0.69	HCO ₃ ⁻	-	-	1.18
Fe ²⁺	0.34	0.58	0.72	CO ₃ ²⁻	0.44	0.78	0.95
Co ²⁺	0.34	0.57	0.70	H ₂ PO ₄ ⁻	-	0.71	0.85
Ni ²⁺	0.31	0.58	0.68	HPO ₄ ²⁻	-	-	0.73
Cu ²⁺	0.34	0.59	0.73	H ₂ AsO ₄ ⁻	-	-	0.90
Zn ²⁺	0.33	0.61	0.71	H ₂ SbO ₄ ⁻	-	-	0.82
Cd ²⁺	0.34	0.60	0.72	CrO ₄ ²⁻	0.51	0.94	1.12
Cr ³⁺	-	0.39	0.59	MoO ₄ ²⁻	-	-	0.99
Fe ³⁺	-	0.53	0.61	WO ₄ ²⁻	0.43	0.77	0.92
Al ³⁺	0.24	0.35	0.56				

Tabla 1. Coeficientes de difusión a dilución infinita para diferentes temperaturas (Li y Gregory, 1974).

El coeficiente de difusión molecular es el obtenido para los iones comunes en el agua libre, y oscila entre $1 \cdot 10^{-9}$ y $9 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Li y Gregory (1974) calcularon los coeficientes de difusión de la mayoría de los iones presentes en las aguas naturales a partir de los valores de la conductividad equivalente a dilución infinita. La Tabla 1 presenta dichos coeficientes de difusión.

El transporte de masa se debe al movimiento browniano de átomos y moléculas. La masa o flujo de partículas, J_x [M/L²T] por unidad de área de sección, es directamente proporcional al gradiente de concentración, que para un sistema unidimensional homogéneo y no confinado se expresa como:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) es conocida como la 1ª ley de Fick. El coeficiente de difusión D [L²/T] mide la rapidez con que átomos y moléculas se difunden y es la constante de proporcionalidad entre el gradiente de concentración $\partial C/\partial x$ [M/L³/L] y el flujo; y C es la concentración de soluto en el agua de los poros [M/L³], bajo condiciones de saturación, que depende del tiempo t y la distancia x .

Esta ecuación (2.4) recuerda a la ley de Darcy, donde el caudal por unidad de superficie es proporcional al gradiente hidráulico y la constante de proporcionalidad era la conductividad hidráulica. Aquí el flujo de masa es proporcional al gradiente de concentraciones y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión. Igualmente, el signo negativo indica que el sentido del flujo es hacia la disminución de la concentración. Como el incremento dC es negativo, el signo menos hace que el resultado de la fórmula sea positivo.

La 1ª ley de Fick expresa un flujo continuo, por tanto, se aplica a sistemas en régimen estacionario, donde la concentración permanece constante. En el caso en que la concentración cambie con el tiempo, la difusión se describe por la 2ª ley de Fick. La ecuación de difusión que nos da el cambio de concentración en el espacio y tiempo, para el caso unidimensional donde sólo hay gradiente de concentración en la dirección x es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Si el soluto es radiactivo la ecuación queda:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda C \quad (2.6)$$

Donde λ es la constante de desintegración.

Se trata de una ecuación de primer orden en el tiempo $\frac{\partial C}{\partial t}$, por ello para resolverla hay que imponer una condición inicial para todos los valores de x , y la solución será en régimen transitorio, es decir, que variará con el tiempo. Típicamente la condición inicial es una concentración inicial dada por:

$$C = C_0(x) \quad \text{para } t = 0$$

La ecuación es de segundo orden en el espacio $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, lo que implica imponer dos condiciones de contorno, una para cada extremo del dominio y su solución variará en el espacio.

Si se imponen concentraciones (Cushman-Roisin, 2012), las condiciones son:

$$C = C_1(t) \quad \text{para } x = x_1$$

$$C = C_2(t) \quad \text{para } x = x_2$$

Pero es más típico encontrar condiciones de contorno de flujo:

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = q_1 \quad \text{para } x = x_1$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = q_2 \quad \text{para } x = x_2$$

Un contorno impermeable implica que no hay flujo y por tanto no existe gradiente de concentración en el contorno. Por supuesto, las condiciones mixtas son posibles, como por ejemplo concentración dada en un extremo del dominio y el flujo especificado en el otro.

EJEMPLO (Likos&Lu, 2004)

Supongamos un depósito con un contaminante con concentración 2M y coeficiente de difusión en el medio de $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, separado 100 metros de otro depósito libre del contaminante. ¿Qué flujo de contaminante llegará al depósito libre al alcanzarse el régimen estacionario?

Solución:

El gradiente de concentración será:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) - 0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)}{0 \text{ m} - 100 \text{ m}} = -0.02 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{m}} \right)$$

El flujo en régimen estacionario viene definido por la 1ª ley de Fick:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) (-0.02) \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{m}} \right)$$

$$J_x = -1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) (-0.02) (10^3) \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}} \right) = 2 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right) = 0.63 \left(\frac{\text{mol}}{\text{año} \cdot \text{m}^2} \right)$$

2.1 TRANSPORTE DIFUSIVO EN UN MEDIO POROSO

El proceso de difusión de un soluto en un medio poroso, como es una arcilla o un material de base cemento (mortero u hormigón), difiere del proceso de difusión en agua libre o en soluciones ideales. En el medio poroso la difusión a través de la solución que rellena los poros está afectada por la longitud de los caminos de difusión o tortuosidad (τ), por la forma irregular de los poros o constrictividad (δ), y posiblemente por el tamaño del poro.

La Figura 1 representa el aspecto microscópico de una bentonita, que es un material arcilloso, donde se ilustran los términos de constrictividad y de tortuosidad.

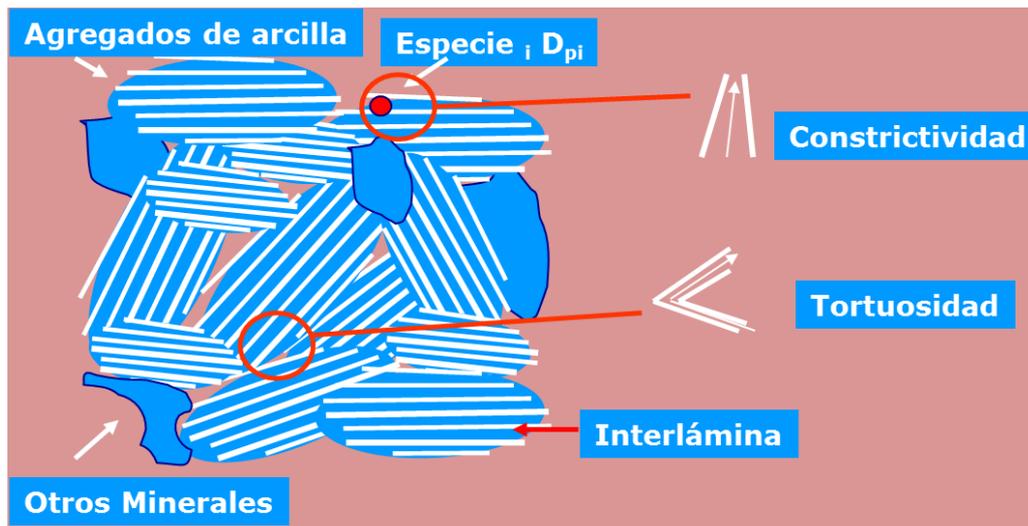


Figura 1. Aspecto microscópico de la bentonita compactada con los factores que afectan a la difusión (modificada de Kato et al. (1995)).

La tortuosidad τ es la relación entre la distancia que recorre realmente la especie química y la distancia entre esos dos puntos en línea recta. En ausencia de resultados experimentales es frecuente asignarle a la tortuosidad un valor de $2^{1/2}$ ($=1,41$), aunque en materiales arcillosos el solapamiento de las láminas puede conducir a valores mucho mayores (Olsen, 1962).

La constrictividad δ y la tortuosidad τ son términos puramente geométricos y no existe un método experimental satisfactorio para obtenerlos independientemente (a veces se agrupan ambos términos en uno solo, al que se suele llamar factor geométrico, G). La definición de un coeficiente de difusión en los poros para un soluto que no interacciona con el medio resuelve parcialmente este problema. El coeficiente de difusión en los poros, D_p , está relacionado con el coeficiente de difusión molecular o en agua libre, D_w , por:

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w = G \cdot D_w \quad (2.7)$$

El coeficiente de difusión efectivo, D_e , tiene en cuenta que no toda el área de la sección está disponible para la difusión en el medio, sino únicamente la representada por la porosidad, y se define por:

$$D_e = \varepsilon \cdot D_p \quad (2.8)$$

donde ε es la porosidad o el contenido en agua de un medio saturado y homogéneo que no cambia con el tiempo. En algunos medios, como suelos, arcillas, etc., sólo una parte de la porosidad total, la denominada porosidad accesible, se puede utilizar para el transporte de masa.

Por tanto, para un medio poroso la 2ª ley de Fick se expresa como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

2.2 PROCESOS DE SORCIÓN

La sorción de los contaminantes disueltos es un fenómeno complejo causado por muchos mecanismos, que incluyen fuerzas de van der Waals, de Coulomb, enlaces de hidrógeno, ligandos de intercambio o quimisorción, fuerzas dipolo-dipolo, y fuerzas hidrofóbicas. Cuando la superficie de la matriz de un sólido es menos polar que la molécula de agua, las moléculas contaminantes no-polares se repartan entre el agua y la matriz sólida del medio.

La adsorción es la retención de una sustancia en la superficie de un sólido, mientras que la absorción implica la penetración de la sustancia en el interior del sólido. El término sorción engloba a los dos anteriores, y se refiere al proceso de transferencia de masa entre el contaminante disuelto en el agua (fase líquida) y el contaminante adsorbido sobre el medio poroso (fase sólida).

Generalmente se asume que existen condiciones de equilibrio entre las concentraciones en las fases sólida y acuosa, y que la reacción de sorción es muy rápida, de forma que puede ser considerada instantánea.

Se habla de quimisorción cuando el soluto se incorpora a la superficie del sólido mediante una reacción química. Por ejemplo, los minerales arcillosos presentan cargas negativas libres en superficie y los iones positivos en disolución son atraídos por ellas. Si un ion así adherido es desplazado por otro se habla de intercambio iónico.

La relación funcional entre las concentraciones adsorbida y acuosa de un elemento a temperatura constante se denomina isoterma. Aquí consideramos tres tipos de isotermas de sorción en el equilibrio: lineal, Freundlich y Langmuir.

- a. **La isoterma de sorción lineal** asume que la concentración adsorbida S [M/M] es directamente proporcional a la concentración acuosa C [M/L³].

$$S = K_d \cdot C \quad (2.10)$$

donde K_d es el coeficiente de distribución [L³/M]. El factor de retardo se relaciona con el coeficiente de distribución mediante:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \cdot K_d \quad (2.11)$$

donde ε es la porosidad y ρ_b es la densidad aparente o densidad de una unidad de volumen comprendiendo minerales y poros.

- b. La **isoterma de Freundlich** es una isoterma no lineal que puede expresarse de la siguiente forma:

$$S = K_f \cdot C^N \quad (2.12)$$

donde K_f es la constante de Freundlich [L³/M] y N es el exponente de Freundlich adimensional.

Ambos coeficientes, N y K_f , son empíricos. Cuando el exponente N es igual a 1, la isoterma de Freundlich es equivalente a la isoterma lineal.

c. La **isoterma de Langmuir** es otra isoterma no lineal, descrita por la ecuación:

$$S = \frac{K_l \cdot b \cdot C}{1 + K_l \cdot C} \quad (2.13)$$

donde K_l es la constante de Langmuir [L^3/M], y b la concentración total de sitios de sorción disponibles [M/M].

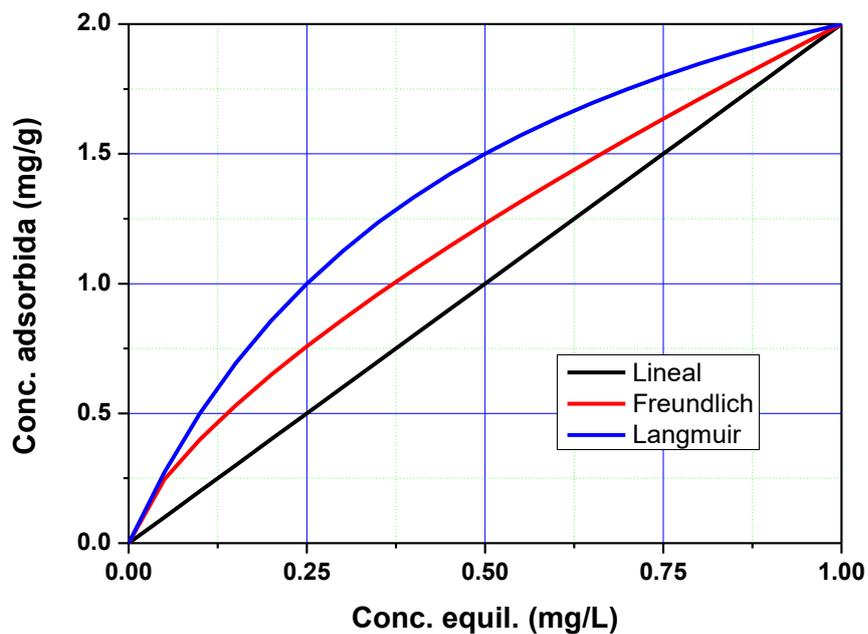


Figura 2. Isotermas de adsorción lineal, Freundlich y Langmuir.

La isoterma lineal y la de Freundlich presentan un inconveniente teórico, la cantidad adsorbida no tiene límite, aumenta indefinidamente al aumentar la concentración, lo que no es real, ya que cada sólido presenta un número finito de sitios de adsorción. La isoterma de Langmuir soslaya ese problema, ya que en este caso la curva tiene una asíntota superior, estabilizándose en un valor máximo.

La Figura 2 muestra la forma típica de una isoterma de adsorción lineal, de Freundlich y de Langmuir, para $K_d = K_f = K_l = 2 \text{ mL/g}$, $N = 0.7$ y $b = 3$.

2.3 DIFUSIÓN CON PROCESOS DE SORCIÓN

Si la especie química interacciona con el medio poroso, es decir si se adsorbe, se produce un reparto de este entre las fases sólida y líquida. En un volumen representativo de medio poroso saturado, $(\Delta x)^3$, la masa total de la especie difusiva M , viene dada por la suma de las concentraciones de la especie en el agua de poro del volumen representativo C (determinado por su porosidad ε), y la concentración adsorbida por masa de fase sólida S , (determinada por

la densidad seca, ρ_d):

$$M = \varepsilon \cdot C \cdot (\Delta x)^3 + \rho_d \cdot S \cdot (\Delta x)^3 \quad (2.14)$$

Cuando hay sorción, cada cambio en la concentración en solución, viene acompañado por un cambio en la concentración adsorbida. Por ello, teniendo en cuenta la ecuación (2.14), la 2ª ley de Fick, ecuación (2.9), se escribe ahora como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2.15)$$

donde tanto ε como ρ_d se asume que no cambian con el tiempo.

Si consideramos una sorción lineal instantánea, que puede describirse por la relación:

$S = K_d \cdot C$, ecuación (2.10) donde S es la concentración de trazador en la fase sólida; C , la concentración de trazador en la fase líquida; y K_d , el coeficiente de distribución. La ecuación (2.15) se puede entonces reescribir como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d K_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

$$(\varepsilon + \rho_d K_d) \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.17)$$

y la 2ª ley de Fick, en el caso de especies que se adsorben, puede escribirse similarmente a las ecuaciones (2.5) y (2.9) para el caso unidimensional como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d K_d} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

Donde D_a es el coeficiente de difusión aparente. El transporte difusivo a través de un medio con capacidad de sorción implica acoplar al modelo difusivo el coeficiente de adsorción. Aquí hemos acoplado el más sencillo, el coeficiente de adsorción lineal, ecuación (2.11). Para el caso de un elemento radiactivo o una desintegración de primer orden se escribe:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda C \quad (2.20)$$

La relación entre D_e y D_a es:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d K_d} \quad (2.21)$$

El término $\varepsilon + \rho_d K_d$ es un parámetro adimensional denominado factor de capacidad, α , del medio poroso o de la roca. Para elementos o solutos conservativos, el coeficiente de

distribución K_d es igual 0, por lo que el factor de capacidad es igual a la porosidad.

Si incluimos el factor de retardo, ecuación (2.11) podemos establecer las siguientes relaciones:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} = \frac{D_p}{R_f} = \frac{\delta}{\tau^2} \cdot \frac{D_w}{R_f} \quad (2.22)$$

Es decir, el D_a tiene explícitamente en cuenta el retardo de un soluto debido a su interacción con el material poroso (Muurinen, 1994). Se obtiene experimentalmente en régimen transitorio, pues alcanzar el régimen permanente o estacionario para un soluto que se adsorbe puede necesitar de muchísimo tiempo.

2.4 EXCLUSIÓN ANIÓNICA. POROSIDAD ACCESIBLE.

La exclusión aniónica es un fenómeno que causa un déficit de aniones en las proximidades de las superficies arcillosas con carga negativa. Este déficit de cargas negativas es debido a las interacciones electrostáticas entre los iones disueltos en el agua de los poros y las partículas arcillosas, y por lo tanto, este fenómeno está influido por la naturaleza y la cantidad de carga superficial y por las propiedades electroquímicas del fluido intersticial.

Este fenómeno se ha observado de manera muy pronunciada tanto en medios porosos como fracturados en los que existe una componente arcillosa. La exclusión aniónica es un proceso de gran relevancia para el transporte de contaminantes que se presentan en forma de anión. El transporte difusivo de un soluto que experimenta exclusión es más lento ya que el coeficiente de difusión efectivo es menor.

En general, se asume que la porosidad ε es totalmente disponible para la difusión, y que ε es una propiedad del material independiente de la especie considerada como trazador. Normalmente, esta porosidad se toma igual que la porosidad determinada por el contenido en agua. Sin embargo, la porosidad realmente disponible para el transporte por difusión puede ser más pequeña que el valor del contenido en agua, puesto que algunos poros pueden no ser accesibles o no contribuir al transporte de soluto, como poros ciegos o no conectados.

La porosidad total de una muestra, ε , es la relación entre el volumen de poros o huecos y el volumen total. Para un medio con una densidad seca, ρ_d , y densidad de los sólidos, ρ_s , (masa de la muestra dividida por el volumen de sólidos) su la porosidad total se obtiene por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (2.23)$$

En el medio poroso, el volumen disponible para el proceso de difusión viene dado por los poros que están conectados, que son los únicos que contribuyen al transporte de especies disueltas. También, si la superficie del material presenta una carga eléctrica, no permitirá que todo el volumen de poros sea accesible a iones de su misma carga, se produce una exclusión iónica que reduce la porosidad accesible. Cada ion presentará una porosidad accesible.

La porosidad accesible representa la fracción de la porosidad total disponible para el

transporte de solutos. Por ello, se debe considerar una “porosidad accesible” para cada ión.

El concepto de porosidad accesible por difusión se utiliza porque los estudios experimentales han demostrado que en las arcillas compactadas no todo el volumen de poros se utiliza para el transporte. La porosidad accesible por difusión es diferente para cada especie y depende también del material del medio poroso (por ejemplo, las arcillas presenta una carga negativa inherente por lo que los iones cargados negativamente se verán repelidos de las superficies, efecto que es más acusado en los poros pequeños), de su grado de compactación, del peso molecular de la molécula de soluto (exclusión estérica causada por el tamaño de la molécula y el tamaño del poro), y de la fuerza iónica de la solución de los poros. Por ello, un proceso como es la exclusión aniónica en la superficie de la arcilla, debido a las cargas negativas, reduce la porosidad efectiva (Lever *et al.*, 1985; Rowe *et al.*, 1988).

De Preter *et al.*, (1991), en experimentos realizados con la arcilla de Boom encuentran porosidades accesibles para el HTO (agua tritiada) de 0,34, y para el I- de 0,082, para una arcilla con porosidad total de 0,40. García-Gutiérrez *et al.*, (2004) en experimentos realizados con la arcilla FEBEX compactada a una densidad seca de 1.65 g/cm³, encuentran porosidades accesible para el HTO (agua tritiada) del 42%, y para el Cl del 2,2%.

Los procesos difusivos adquieren un importante papel en los medios de muy baja permeabilidad, donde se convierten en el principal mecanismo de transporte de soluto.

Para elementos conservativos, el factor de capacidad es igual a la porosidad. Si tenemos en cuenta la ecuación (2.21) donde se muestra la relación entre D_e , D_a y porosidad, podemos, si tenemos medidos dos parámetros, calcular el tercero. Si podemos medir los tres y satisfacen la ecuación, probamos la consistencia de los valores experimentales.

2.5 DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA Y BIODEGRADACIÓN

Un proceso químico de primer orden, como la desintegración radiactiva o la biodegradación biológica, envuelve una conversión unimolecular irreversible de soluto A en soluto B. La cantidad de reacción viene dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2.24)$$

donde k es la constante de la velocidad de reacción de primer orden. En este documento vamos a considerar únicamente la desintegración radiactiva, por lo que nos referiremos a la constante como constante de desintegración λ [T⁻¹].

La constante de desintegración se define como:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (2.25)$$

donde $T_{1/2}$ es el periodo de semidesintegración, es decir el tiempo necesario para que la concentración del radioisótopo disminuya a la mitad.

Para la desintegración radiactiva, la reacción sucede en la misma forma en las dos fases. Para biodegradación, sin embargo, se ha observado que ciertas reacciones suceden únicamente en la fase disuelta, por ello se pueden necesitar dos constantes.

2.6 FUNCIÓN DE ERROR

Muchas de las soluciones analíticas a la ecuación de difusión contienen la función de error o la función de error complementaria. Se trata de una función matemática relacionada con la distribución normal o de Gauss. El perfil de un frente de difusión tiene la forma de la función de error complementaria.

La función de error es una función trascendental que aparece en probabilidad, estadística, y en la solución de ecuaciones diferenciales parciales. Se define como:

$$\operatorname{erf}(\beta) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-t^2} dt \quad (2.26)$$

Y tiene las siguientes propiedades:

- La función de error es impar por lo que: $\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta)$.
- La función de error complementaria se define como: $\operatorname{erfc}(\beta) = 1 - \operatorname{erf}(\beta)$.
- Para valores negativos del argumento tenemos: $\operatorname{erfc}(-\beta) = 1 + \operatorname{erf}(\beta)$.
- $\operatorname{erfc}(0) = 1$

La Figura 3 muestra la gráfica de la función erf y erfc. Se puede observar que el rango de la función erf es desde -1 hasta 1, mientras que el rango de la función erfc va desde 0 hasta 2.

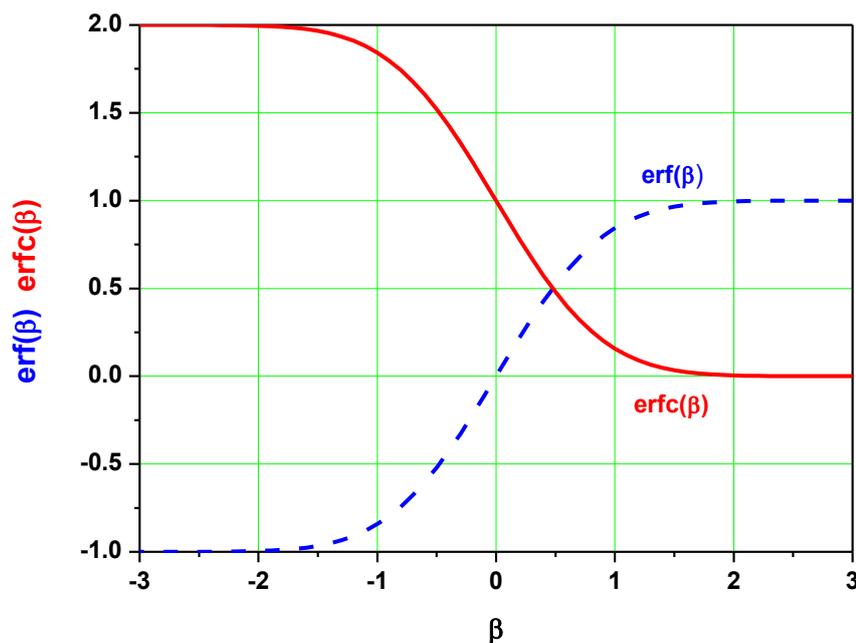


Figura 3. Gráfica de las funciones erf y erfc.

2.7 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN.

La ecuación de transporte de solutos es una ecuación diferencial parcial lineal, por lo que se puede aplicar el principio de superposición para calcular la concentración de un sistema si la concentración de entrada varía con el tiempo. La forma general de la solución se puede expresar como:

$$C = C_0 \cdot A(x,y,z,t) + (C_1 - C_0) \cdot A(x,y,z,t-t_1)$$

donde C_0 es la concentración de soluto inicial en el contorno. $A(x,y,z,t)$ es la forma general de la solución analítica donde la concentración es función del espacio y el tiempo. C_1 es la concentración de soluto en el contorno después de $t = t_1$, y t_1 es el tiempo para el cual la concentración de soluto cambia en el contorno (Aral, 2001).

Es decir, para sistemas lineales, la solución a un problema con varios inputs es igual a la suma de las soluciones de los problemas individuales.

3 SOLUCIONES ANALÍTICAS. TRANSPORTE 1-D.

La mayoría de las soluciones analíticas de la ecuación de difusión de solutos en forma 1D se desarrollaron para estudiar el proceso en ensayos de laboratorio

Un sistema 1D puede ser finito, semi-infinito o infinito. Para sistemas finitos o semi-infinitos el soluto entra en el sistema en el origen, $x = 0$, y sale del sistema en $x = L$ o final de la muestra. En un sistema finito, el contorno de salida puede afectar a la concentración dentro del área de interés. Si el contorno de salida está suficientemente lejos no le afectará, como sería en un sistema semi-infinito o infinito.

Existen fundamentalmente dos tipos de fuentes: la fuente instantánea o pulso de contaminación en la que la concentración del contaminante va disminuyendo y la fuente continua, en la que la concentración del contaminante se mantiene constante.

A continuación, vamos a detallar soluciones analíticas para fuentes instantáneas y continuas y después nos centraremos en diferentes tipos de ensayos de laboratorio cuya configuración permite la utilización de soluciones analíticas para su estudio y determinación del coeficiente de difusión.

3.1 FUENTE INSTANTÁNEA. PULSO DE CONTAMINANTE

Si tenemos un punto con una concentración constante de un contaminante y queremos conocer cómo va variando con el tiempo la concentración del contaminante en otro punto a x metros de distancia, aplicaremos la 2ª ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

La solución a la ecuación de difusión nos da la distribución espacial de la concentración a diferentes tiempos. Consideremos una masa de soluto M que se descarga instantáneamente en el punto $x = 0$ a $t = 0$, tal como se muestra en la Figura 4:

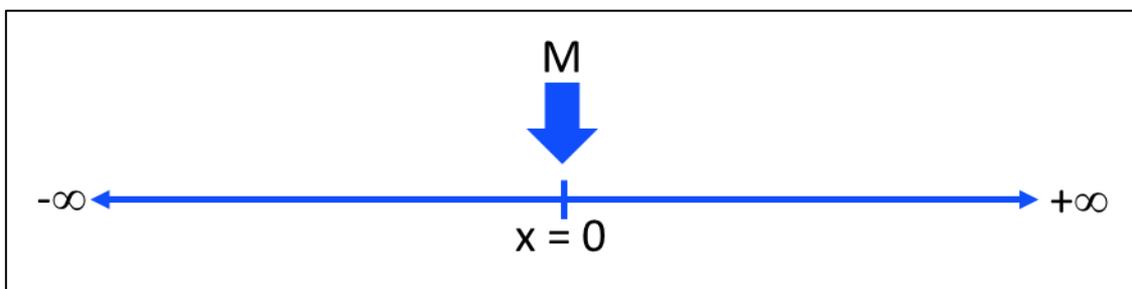


Figura 4. Descarga de un soluto de masa M en el punto $x=0$.

La masa está contenida en un espesor despreciable denominado función delta de Dirac.

Con:

Condición inicial $C(x=0,t=0) = M \cdot \delta(x)$

donde $\delta(x) = 0$ para $x \neq 0$ y $\delta(x) = 1$ para $x = 0$.

Condiciones de contorno Cuando $x \rightarrow \pm\infty$ $C \rightarrow 0$

Cuando $x \rightarrow \pm\infty$ $\partial C / \partial x \rightarrow 0$

La solución analítica con estas condiciones a la ecuación de Fick es:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.2)$$

La concentración máxima, que permanece siempre en el origen $x=0$ o el punto de vertido, decrece con el tiempo y se obtiene para:

$$C(x = 0, t)_{\text{máx.}} = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (3.3)$$

Como la masa se difunde de forma simétrica, Figura 5, la solución es simétrica respecto al plano $x = 0$.

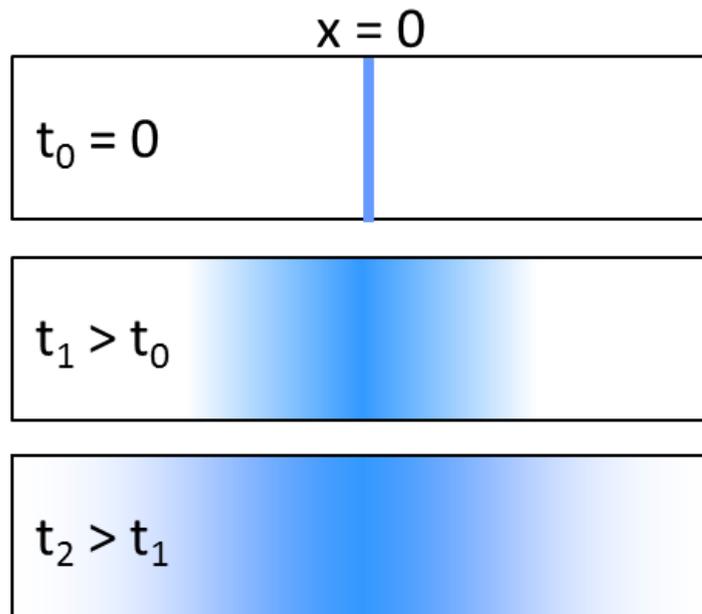


Figura 5. Difusión de una fuente instantánea situada en $x = 0$.

Si la fuente es radiactiva se incluye el término en la ecuación:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} - \lambda t\right) \quad (3.4)$$

Si aplicamos logaritmos a la ecuación (3.2) tendremos:

$$\log C(x, t) = \log\left(\frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}}\right) - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3.5)$$

Si representamos $\log C$ vs. x^2 , lo que tenemos es una recta $y = a + b \cdot x^2$, y podemos obtener el coeficiente de difusión por la pendiente de dicha recta (Torstenfelt et al., 1987).

Si escribimos la ecuación (3.2) de la forma:

$$\frac{C(x, t)}{M} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.6)$$

Se observa que la ecuación (3.6) es análoga a la ecuación de la distribución normal de Gauss:

$$N(\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.7)$$

La distribución de Gauss viene definida por la media y la desviación estándar, Figura 6. Por tanto, nuestra concentración viene dada por una distribución normal con media $\mu = 0$ y varianza $\sigma^2 = 2Dt$, que representa la anchura de la nube de difusión. La desviación estándar es, $\sigma = \sqrt{2Dt}$.

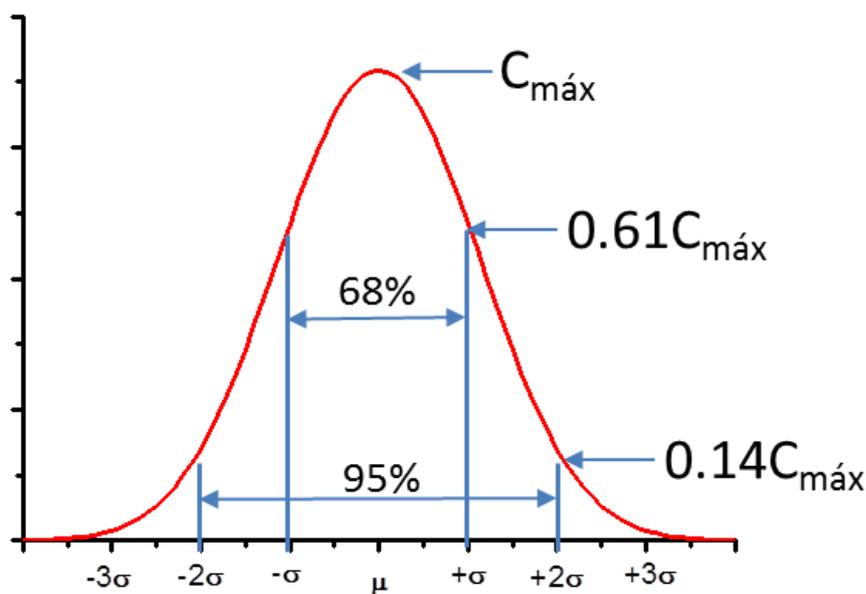


Figura 6. Distribución normal o de Gauss (Figura modificada de H. Nept, 2008).

Tendremos que:

$$C(x = \sigma = \sqrt{2Dt}, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{2Dt}{4Dt}\right) = C_{máx}(t) \exp\left(-\frac{1}{2}\right) = 0.61C_{máx} \quad (3.8)$$

$$C(x = \pm 2\sigma, t) = 0.14C_{máx}$$

Así, el 68 % de la masa total se encuentra a una distancia inferior o igual a $\pm\sigma$ de la posición media ($\mu = 0$); el 95,45 % de la masa se encuentra dentro de $\pm 2\sigma$ de la posición media, y el 99.73% dentro de $\pm 3\sigma$.

La Figura 7 muestra como evolucionaría el perfil de concentración dentro de la muestra para diferentes tiempos, usando la ecuación (3.2).

La solución presentada en la ecuación (3.2) es la solución correcta para un sistema matemático 1D en el que la concentración tiene unidades de M/L. En un sistema real (3D) la concentración tiene unidades de M/L³, luego para el sistema real hay que dividir por las dimensiones que faltan. Si supones el sistema real como el representado en la Figura 8, la solución se convierte en:

$$C(x, t) = \frac{M}{A_{yz}\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (3.9)$$

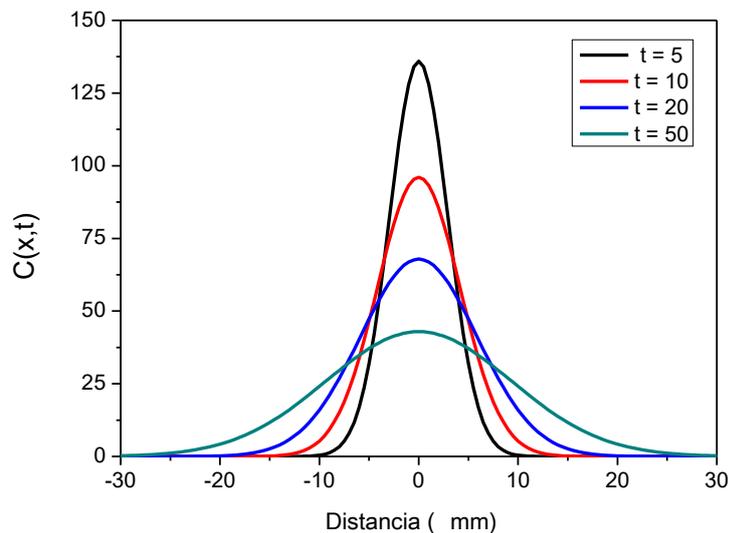


Figura 7. Distribución del soluto descargado en el punto $x = 0$ para diferentes tiempos.

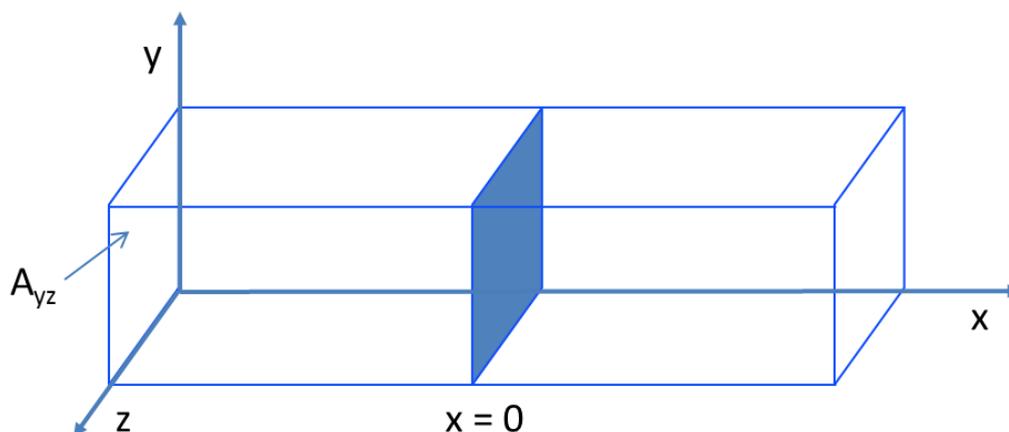


Figura 8. Descarga instantánea de un trazador en el punto $x = 0$ en un sistema 2D.

La concentración máxima, igual que anteriormente, se producirá en el punto de vertido:

$$C_{m\acute{a}x.} = \frac{M}{A_{yz}\sqrt{4\pi Dt}} \quad (3.10)$$

Si la masa se descarga en otro punto arbitrario $x = x_1$ y al tiempo arbitrario $t = t_1$ como se muestra en la Figura 9.

Entonces:

$$t' = t - t_1$$

$$x' = x - x_1$$

y la solución analítica se expresa como:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt'}} \exp\left(\frac{-x'^2}{4Dt'}\right) \quad (3.11)$$

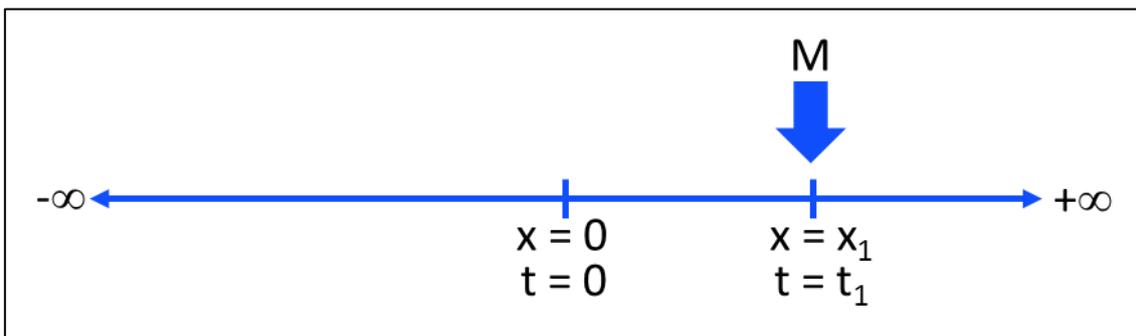


Figura 9. Descarga instantánea en el punto $x = x_1$ para un tiempo $t = t_1$.

La forma 2D de la ecuación de estado de difusión es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3.12)$$

Si consideramos ahora la descarga instantánea de un soluto de masa M en un dominio 2D, como el representado en la Figura 10 (Bhattacharjya, 2014), con:

Condición inicial:

$$C(x=0, y=0, t=0) = M \cdot \delta(x, y) \quad \text{donde } \delta(x, y) = 0 \text{ para } x, y \neq 0 \text{ y } \delta(x, y) = 1 \text{ para } x, y = 0.$$

Condiciones de contorno:

$$\text{Cuando } x \rightarrow \pm\infty \quad \partial C / \partial x, C \rightarrow 0$$

$$\text{Cuando } y \rightarrow \pm\infty \quad \partial C / \partial y, C \rightarrow 0$$

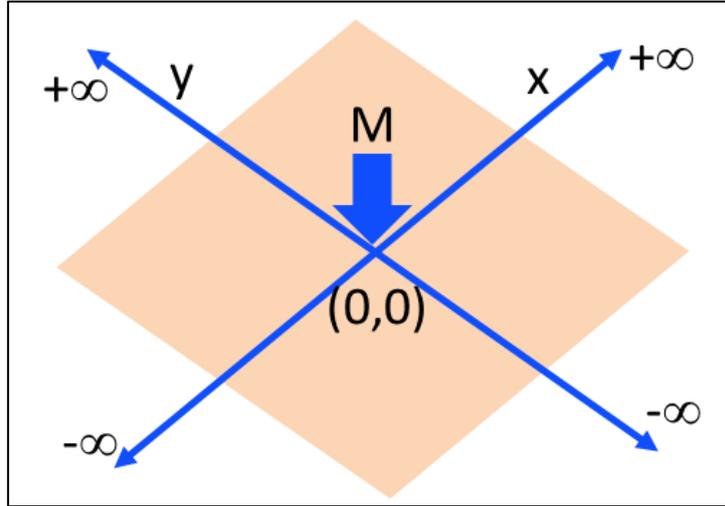


Figura 10. Descarga de un soluto con masa M en un sistema 2D sin límites.

La solución a la ecuación (3.12) con estas condiciones es:

$$C(x, t) = \frac{M}{4\pi t \sqrt{D_x D_y}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t}\right) \quad (3.13)$$

Similarmenete al caso 1D, si la masa se descarga en otro punto arbitrario $x = x_1$, $y = y_1$ y al tiempo arbitrario $t = t_1$ la solución es:

$$C(x, t) = \frac{M}{4\pi(t - t_1) \sqrt{D_x D_y}} \exp\left(-\frac{(x - x_1)^2}{4D_x(t - t_1)} - \frac{(y - y_1)^2}{4D_y(t - t_1)}\right) \quad (3.14)$$

La forma 3D de la ecuación de estado de difusión es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.15)$$

Y similarmente que en los casos anteriores la solución en $(0, 0, 0)$ viene dada por la ecuación:

$$C(x, t) = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t}\right) \quad (3.16)$$

Y si es en el punto (x_1, y_1, z_1) tenemos la solución:

$$C(x, t) = \frac{M}{(4\pi(t - t_1))^{3/2} \sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left(-\frac{(x - x_1)^2}{4D_x(t - t_1)} - \frac{(y - y_1)^2}{4D_y(t - t_1)} - \frac{(z - z_1)^2}{4D_z(t - t_1)}\right) \quad (3.17)$$

La ecuación de difusión es lineal, por tanto, el principio de linealidad (superposición y proporcionalidad) se puede emplear para resolver el problema de fuentes distribuidas y continuas. Supongamos el caso de la Figura 11; la distribución espacial y temporal del soluto descargado en cada punto se calcula mediante:

$$C_1(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi D(t - t_1)}} \exp\left(\frac{-(x - x_1)^2}{4D(t - t_1)}\right)$$

$$C_2(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi D(t - t_2)}} \exp\left(\frac{-(x - x_2)^2}{4D(t - t_2)}\right)$$

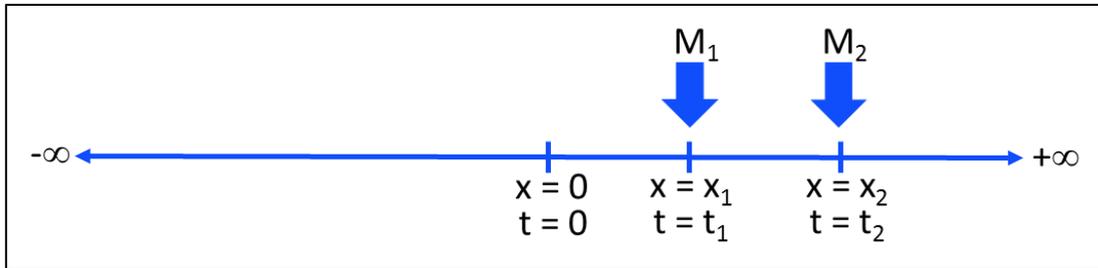


Figura 11. Descarga de un soluto en dos puntos y tiempos distintos

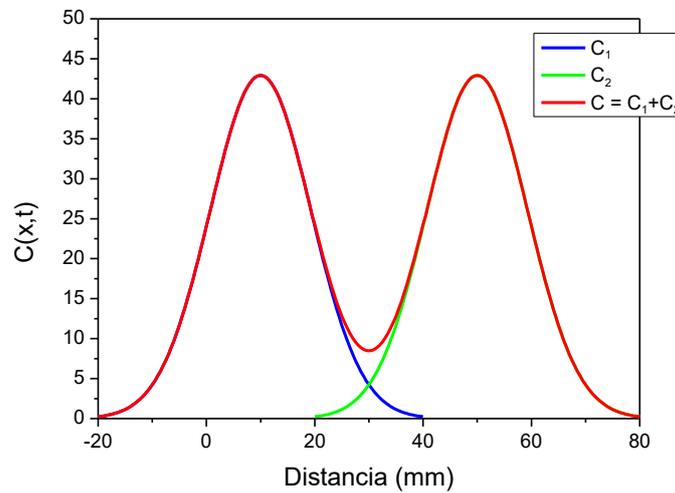


Figura 12. Efecto individual y combinado de dos fuentes de igual masa descargadas en los puntos $x = 10$ y $x = 50$.

Podemos aplicar el principio de superposición, de forma que el efecto combinado de las fuentes de masa M_1 y M_2 descargadas, por ejemplo, en $x_1 = 10$ y $x_2 = 50$ en el tiempo t se puede calcular como:

$$C(x, t) = C_1(10, t) + C_2(50, t)$$

La Figura 12 muestra la respuesta individual de cada fuente instantánea y la combinada.

La difusión 2D, en las direcciones x e y , puede considerarse como el producto de la difusión 1D en dos direcciones:

$$C(x, y, t) = \frac{M_x}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \frac{M_y}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \quad (3.18)$$

$$C(x, y, t) = \frac{M_{xy}}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x^2 + y^2)}{4Dt}\right)$$

donde M_{xy} es la masa introducida por unidad de longitud, $M_{xy} = M_0/L$.

La difusión 3D, en todas las direcciones, puede considerarse como el producto de la difusión 1D en las tres direcciones:

$$C(x, y, t) = \frac{M_{xyz}}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (3.19)$$

donde $M_{xyz} = M_0$ es la fuente puntual instantánea, y $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ es el radio de la esfera.

3.2 FUENTE CONTINUA.

Si consideramos el caso de una fuente de concentración constante en un sitio fijo, que inicia a difundirse en un tiempo $t = 0$, con las condiciones iniciales y de contorno:

$$C(x, t=0) = 0$$

$$C(x=0, t) = C_0$$

$$C(x=\infty, t) = 0$$

la solución analítica que se obtiene es:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3.20)$$

La Figura 13 muestra un ejemplo del perfil de concentraciones en la muestra para diferentes tiempos para una fuente continua situada en $x = 0$.

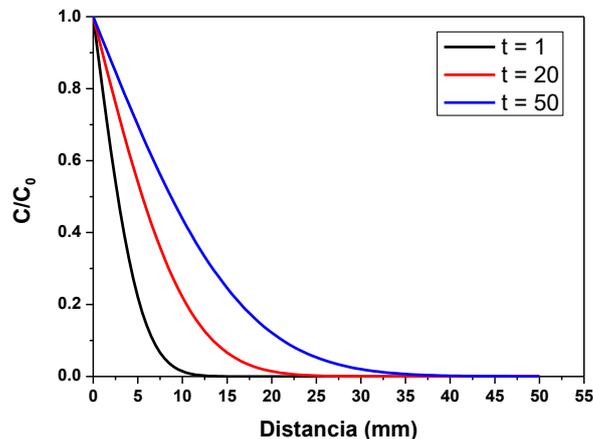


Figura 13. Concentraciones en $x = 0$ usando la ecuación de fuente continua.

En la ecuación (3.20) el coeficiente de difusión que se obtiene es el aparente si hay sorción del trazador, pero igualmente, por la relación entre el aparente y el efectivo podemos escribir la ecuación como:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_e t / R_f}} \right) \quad (3.21)$$

Si el material poroso tuviese una concentración inicial, C_1 , las condiciones iniciales y de contorno serían:

$$C(x, 0) = C_1 \text{ para } x > 0$$

$$C(x, 0) = C_0 \text{ para } x \leq 0$$

$$C(0, t) = C_0 \text{ para } t \geq 0$$

Y la solución analítica sería (Ryerson, 1987):

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (3.22)$$

Si la concentración se mantiene constante sólo durante un tiempo T y a continuación se hace instantáneamente cero, tenemos:

Condición inicial: $x > 0, t = 0, C = 0$

Condiciones de contorno: $x = 0, 0 < t < T, C = C_0$

$$x = 0, t > T, C = 0$$

La solución analítica se obtiene por superposición (Carslaw y Jaeger, 1959; Bear et al., 1994):

Para $t \leq T$:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

Para $t > T$:

$$C(x, t) = C_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D(t-T)}} \right) \right]$$

EJEMPLO

Una balsa de 0.3 m de espesor contiene cloruro en una concentración de 1000mg/L. Si el coeficiente de difusión efectivo del cloruro en ese medio es la tortuosidad es $1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, ¿Cuál será la concentración de cloruro a 3 m de profundidad después de 100 años de difusión?

Solución:

$$D = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 0.031 \text{ m}^2/\text{año}.$$

Aplicando la ecuación (3.20):

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) = 1000 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{3}{\sqrt{4 \cdot 0.031 \cdot 100}} \right)$$

$$C(x, t) = 1000 \cdot \operatorname{erfc}(0.8385) = 235.7 \text{ mg/L}$$

4 ENSAYOS DE DIFUSIÓN. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

La medida del coeficiente de difusión en un medio poroso se puede realizar por diferentes métodos, resolviendo la ecuación de difusión para las condiciones iniciales y de contorno adecuadas. El coeficiente de difusión se puede obtener en régimen transitorio y en régimen permanente, Eriksen y Jacobsson (1984). En régimen transitorio el trazador se va introduciendo en la muestra y después de un cierto tiempo, el análisis del perfil de concentraciones en la muestra permite el cálculo del coeficiente de difusión. Si el trazador se adsorbe sobre el medio se obtiene el coeficiente de difusión aparente (D_a), pues el perfil de concentraciones estará afectado por la sorción. El régimen permanente se obtiene cuando se consigue un flujo constante de trazador a través de la muestra, este valor es independiente de la sorción y por tanto se obtiene el coeficiente de difusión efectivo (D_e).

Existen diferentes tipos de experimentos para obtener el coeficiente de difusión y su selección dependerá del tipo de muestra y de las propiedades del trazador. A continuación, presentaremos algunos de ellos detallando sus usos preferentes.

4.1 TIPOS DE ENSAYOS DE DIFUSIÓN

En los procesos de difusión influye mucho el medio, ya que un contaminante que tiene que atravesar un medio poroso no tiene el mismo coeficiente de difusión ni facilidad para difundirse que un contaminante en el agua. En los ensayos experimentales consideramos un medio poroso homogéneo, como puede ser una arcilla saturada. Las arcillas se utilizan ampliamente como barrera para la migración de contaminantes porque presentan una muy baja conductividad hidráulica, es decir el agua se mueve a una velocidad tan baja a través de ella, que el transporte es únicamente difusivo, y además presenta una gran capacidad de retención de contaminantes.

Las características químicas del contaminante, por ejemplo, si se adsorbe o no, obligan a elegir un tipo u otro de ensayo para realizar los estudios experimentales de difusión. Así, por ejemplo, un catión, que generalmente se adsorbe, requiere de muchísimo tiempo para atravesar un medio, por tanto, el estudio de la difusión será más eficaz analizando el perfil de concentración que presenta en el medio después de un tiempo determinado.

En función de las condiciones iniciales y de contorno que tengamos contamos con distintos ensayos, los más comunes son los siguientes (Shackelford, 1991; García-Gutiérrez et al., 2006):

- Through-diffusion con gradiente de concentración variable o constante.
- In-diffusion
- Fuente plana
- Método de la media fuente
- Método de la fuente gruesa
- Método de la fuente fina

4.1.1 THROUGH-DIFFUSION CON GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN CONSTANTE.

En los ensayos Through-Diffusion (TD) o difusión a través, la muestra se encuentra localizada entre dos depósitos que se mantienen homogéneos mediante agitación, Figura 14. Cuando la muestra está saturada, se introduce el trazador en el depósito de entrada. La concentración en los depósitos debe permanecer constante, de forma que el gradiente de concentración entre ambos depósitos sea también constante. Se alcanza el régimen permanente cuando el flujo de trazador a través de la muestra es, asimismo, constante. El método se describe en Descostes et al., (2008), García-Gutiérrez et al., (2006) y Van Loon et al., (2003). Se pueden usar diferentes aproximaciones para mantener el gradiente de concentración constante: en el depósito de entrada se puede añadir trazador, si fuese necesario, o usar un volumen grande, de forma que se pueda considerar despreciable la disminución de la concentración durante el experimento; el depósito de salida se puede muestrear frecuentemente para mantener la concentración próxima a cero o usar un depósito pequeño que se cambia periódicamente.

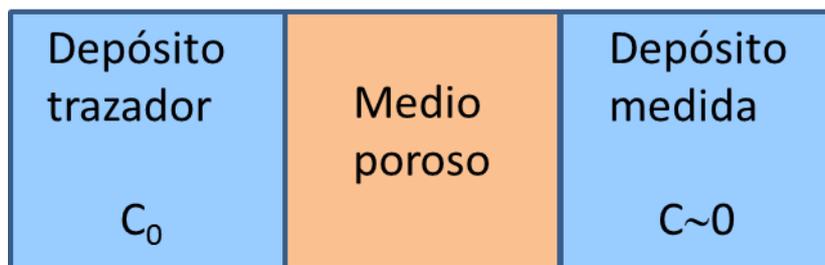


Figura 14. Esquema de un ensayo Through-Diffusion.

La Figura 15 muestra un esquema de un ensayo TD tal como se realiza en el laboratorio, con un depósito de entrada grande y uno de salida pequeño que se debe cambiar periódicamente.

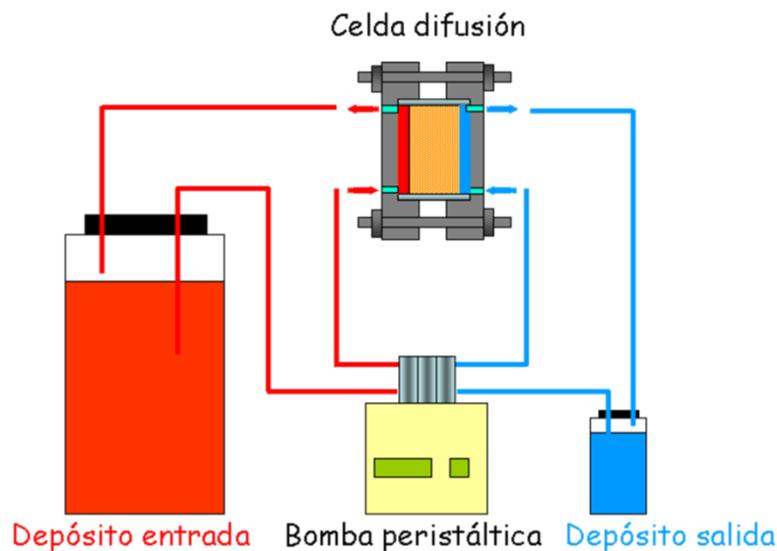


Figura 15. Esquema del montaje experimental de un ensayo TD con gradiente de concentración constante.

Las condiciones iniciales y de contorno de un ensayo TD con gradiente de concentración constante, considerando el flujo a través del eje x son:

a) Condición inicial:

$$C(x, t) = 0 \quad \forall x \quad \text{y} \quad t \leq 0$$

Significa que la muestra está inicialmente libre de trazador.

b) Condiciones de contorno:

$$\text{En la cara de concentración alta: } C(0, t) = C_0 = \text{const.} \quad t > 0$$

$$\text{En la cara de concentración baja: } C(L, t) = 0 \quad t > 0$$

Donde L es la anchura de la muestra.

Con estas condiciones iniciales y de contorno, existe una solución analítica a la ecuación de difusión de Fick, que nos expresa el perfil de concentración para un tiempo t, dada por (Crank, 1975):

$$C(x, t) = C_0 \cdot \left[1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp \left(-\frac{D_a \cdot n^2 \cdot \pi^2}{L^2} \cdot t \right) \right] \quad (4.1)$$

donde D_a (m^2/s) es el coeficiente de difusión aparente, C_0 (mol) es la concentración inicial y L (m) es la anchura de la muestra. Después de un cierto tiempo, cuando se alcanza el régimen estacionario, el perfil de concentración en la muestra se hace una línea recta, Figura 16.

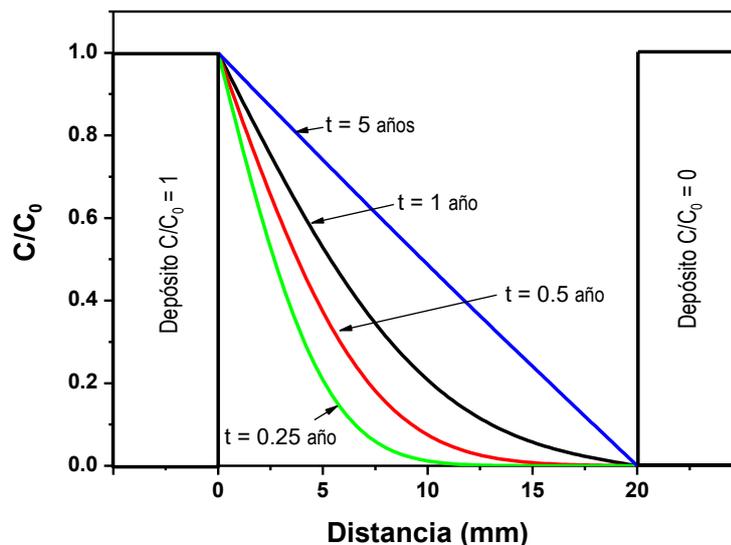


Figura 16. Perfil de concentración en el interior de la muestra. El perfil se hace una línea recta cuando se alcanza el régimen estacionario.

El flujo a través de la cara de baja concentración, en $x=L$, se calcula con la ecuación (Thoma et al., 1993; Grathwohl, 1998; Jakob et al., 1999):

$$j(L, t) = -\varepsilon \cdot D_e \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} = C_0 \frac{D_e}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D_e t}{\alpha L^2} \right] \right) \quad (4.2)$$

donde D_e (m^2/s) es el coeficiente de difusión efectivo y ε (-) es la porosidad accesible de la muestra. Inicialmente hay un comportamiento del sistema transitorio, hasta que el trazador ocupa la porosidad y la concentración de la solución y el sólido (si hay sorción) alcanzan el equilibrio. Posteriormente se establece un gradiente de concentración lineal a lo largo de la muestra, y la difusión alcanza un estado estacionario con flujo constante ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), dado por $j_L = \frac{C_0 \cdot D_e}{L}$ independientemente de los mecanismos de retardo como la sorción. Por esta razón, los experimentos TD precisan de mucho tiempo si se usan trazadores no conservativos.

Integrando el flujo con respecto al tiempo y multiplicándolo por el área de la sección de la muestra A (m^2) se obtiene el total de masa del trazador que difunde (o masa acumulada en el depósito de baja concentración), Q (M), que en el caso de sorción lineal es (Crank, 1975; Bourke et al., 1993):

$$Q = A \cdot L \cdot C_0 \cdot \left[\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp \left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2}{L^2 \cdot \alpha} \cdot t \right) \right] \quad (4.3)$$

dónde α es el factor de capacidad dado por $\alpha = \varepsilon + \rho_d \cdot K_d$. En esa expresión, ρ_d es la densidad seca de la muestra ($kg \cdot dm^{-3}$) y K_d es el coeficiente de distribución ($dm^3 \cdot kg^{-1}$). Para trazadores conservativos, $K_d = 0$ y el factor de capacidad es equivalente a la porosidad accesible.

La relación entre D_a y D_e viene dada por la ecuación (2.21):

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d \cdot K_d} = \frac{D_e}{\alpha} \quad (4.4)$$

Para tiempos suficientemente largos, se alcanza el estado estacionario y el sumatorio en la ecuación anterior se hace despreciable. Esto es debido a que el término exponencial tiende a cero, obteniéndose una relación lineal entre Q y t :

$$Q = A \cdot L \cdot C_0 \cdot \left[\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (4.5)$$

Al representar la masa acumulada vs el tiempo se obtiene una gráfica como la mostrada en la Figura 17.

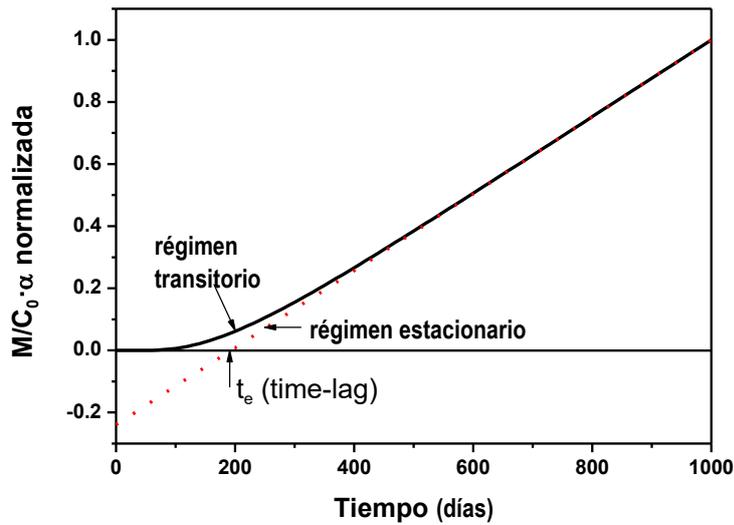


Figura 17. Evolución de la masa acumulada en función del tiempo, mostrando la zona de ajuste lineal y el punto de corte con el eje del tiempo o time-lag.

La gráfica presenta dos zonas, la primera corresponde al régimen transitorio, y la segunda al estacionario o permanente, que implica un flujo constante de trazador con el tiempo. El coeficiente de difusión efectivo puede calcularse a través de la pendiente de la línea recta del ajuste de comportamiento de la masa acumulada Q en función del tiempo en la ecuación anterior, quedando:

$$D_e = \frac{\text{pendiente} \cdot L}{A \cdot C_0} \quad (4.6)$$

Esta ecuación simplificada es la que se suele usar para calcular el coeficiente D_e en un experimento TD.

La recta de ajuste corta al eje del tiempo (es decir para $Q = 0$) en un punto denominado time-lag (t_e) que es aproximadamente $2/3$ del tiempo necesario para alcanzar la condición de régimen estacionario (Crank, 1975):

$$t_e = \frac{L^2 \cdot \alpha}{6 \cdot D_e} \quad (4.7)$$

El factor de capacidad, α , se puede calcular a partir de esta última ecuación, que para trazadores conservativos ($K_d = 0$) es igual a la porosidad accesible.

$$\alpha = 6 \frac{D_e \cdot t_e}{L^2} \quad (4.8)$$

Desde un punto de vista práctico, no es fácil mantener constante la concentración en los depósitos a lo largo del tiempo. Se aceptan pequeñas variaciones siempre que preserven la validez de la solución analítica. Durante el experimento, en el depósito de trazador no debe variar la concentración más de un 10% de su valor nominal, mientras que en el depósito de

medida no se debe alcanzar una concentración superior al 10% del valor del depósito de entrada. El ensayo puede terminar cuando el régimen permanente representa más de la mitad de la duración total del ensayo.

4.1.2 THROUGH-DIFFUSION CON GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN VARIABLE.

Se trata de un ensayo TD en el que se permite que las concentraciones en ambos depósitos evolucionen hasta casi llegar a igualarse, Figura 18. Para este tipo de ensayos existe una solución aproximada de la 2ª ley de Fick propuesta por Wolfrum et al., (1988):

$$D_e = \frac{\ln[\Delta C_0/\Delta C]}{\beta \cdot t} \quad (4.9)$$

Donde D_e es el coeficiente de difusión efectivo, ΔC_0 es la diferencia de concentración inicial entre los dos depósitos, ΔC es la diferencia de concentración entre los dos depósitos en el tiempo t , y β se define por:

$$\beta = \frac{A}{L} \cdot \left(\frac{1}{V_a} + \frac{1}{V_i} \right) \quad (4.10)$$

Con A el área de la muestra, L su anchura y V_a y V_i los volúmenes de los depósitos.

El método de Wolfrum está basado en una condición de régimen no estacionario y la aproximación es sólo válida para trazadores conservativos (Cormenzana et al., 2003). La evaluación del coeficiente de difusión necesita la evolución temporal de los dos depósitos. El coeficiente de difusión efectivo se puede obtener por regresión lineal de los datos experimentales al representar $\ln[\Delta C_0/\Delta C]$ vs. $\beta \cdot t$. En esta representación, el coeficiente de difusión es la pendiente de la recta obtenida.

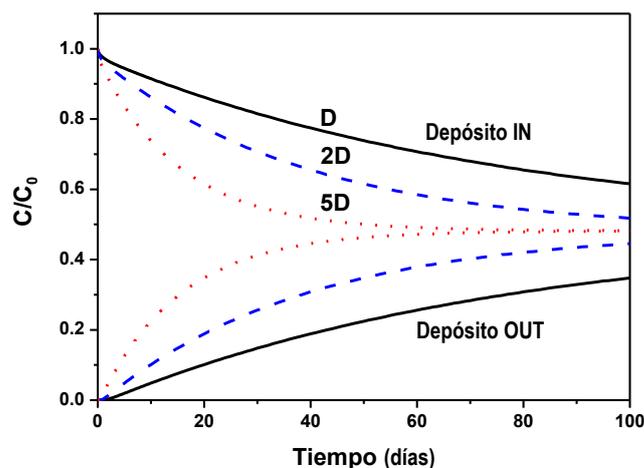


Figura 18. Evolución de las concentraciones en los depósitos de entrada (parte superior) y salida (parte inferior) para tres coeficientes de difusión.

Moridis (1999), desarrolló una solución semi analítica para este tipo de ensayos, con concentración variable en los dos depósitos y que tiene en cuenta la difusión en los poros, la difusión superficial, la transferencia de masa entre las fracciones de agua móvil e inmóvil, con sorción lineal y desintegración radiactiva.

Similarmente, Bharat (2009, 2013) derivó una solución analítica para los ensayos de difusión TD con gradiente de concentración variable y sorción lineal usando transformadas de Laplace.

4.1.3 ENSAYOS IN-DIFFUSION.

Los ensayos In-Diffusion, ID, o difusión hacia el interior de la muestra, son los típicos realizados en régimen transitorio. En estos experimentos la celda que contiene la muestra, generalmente accesible por uno de los lados, Figura 19, se sumerge en un depósito con un volumen determinado de agua en equilibrio con el material. Cuando la muestra está saturada se añade el trazador al depósito. Después del tiempo de ensayo, se desmonta la celda y la muestra se corta en finas rodajas donde se mide la concentración del trazador, obteniéndose el perfil de concentración, Figura 20. Si el tiempo de difusión es el adecuado y el trazador no alcanza el final de la muestra, el experimento puede tratarse como un problema unidimensional en un medio semi-infinito, para el cual existe una solución analítica. Este tipo de ensayos es muy útil para trazadores que se adsorbe en el medio, en los que alcanzar el régimen estacionario precisaría de muchísimo tiempo.

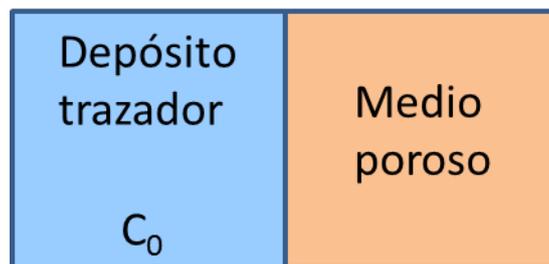


Figura 19. Esquema de un ensayo In-Diffusion.

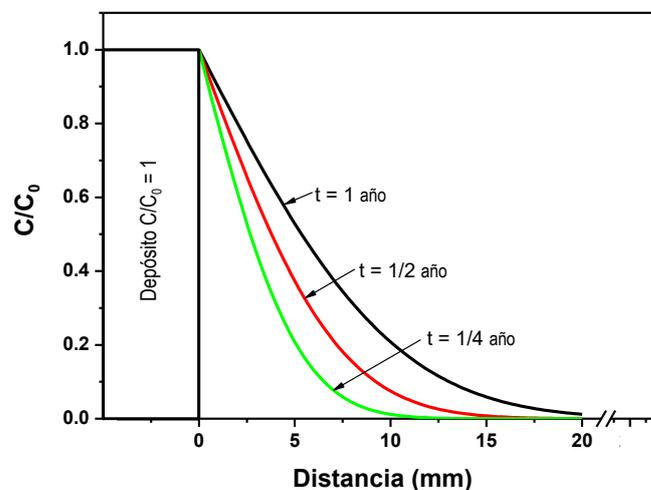


Figura 20. Perfiles de concentración en la muestra en función del tiempo para un depósito con concentración constante.

Si la concentración en el depósito permanece prácticamente constante durante el ensayo y la muestra se puede considerar un medio semi-infinito, tenemos las siguientes:

condición inicial $C(x > 0, t = 0) = 0$

condiciones de contorno $C(x = 0, t > 0) = C_0$

$C(x = \infty, t > 0) = 0$

El perfil de concentración dentro de la muestra puede ajustarse con la siguiente solución analítica (Crank, 1975):

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (4.11)$$

donde C es la concentración de trazador en la muestra, C_0 la concentración inicial que permanece constante, x la distancia difusiva y t el tiempo experimental y D_a el coeficiente de difusión aparente.

Podemos calcular la cantidad de trazador que ha penetrado en la muestra, es decir, la masa por unidad de área que ha difundido en la muestra, utilizamos la siguiente ecuación (Grathwohl, 1998):

$$M = 2 \cdot C_0 \alpha \sqrt{D_a \cdot t / \pi} \quad (4.12)$$

Donde α es el factor de capacidad que depende del coeficiente de distribución, la densidad seca de la muestra y su porosidad.

Mantener la concentración constante en el depósito puede ser complicado si el trazador se adsorbe sobre el medio poroso, pues implica su adición periódica. Put y Henrion (1992) presentan una solución para el caso en que se permita que la concentración del depósito varíe a lo largo del ensayo:

$$C_b(x, t) = A \cdot \exp(Bx + B^2 D_a t) \operatorname{erfc} \frac{x + 2B D_a t}{2\sqrt{D_a t}} \quad (4.13)$$

donde C_b es la concentración en el material poroso (sólido y líquido), C_0 concentración inicial en la solución, x es la distancia recorrida, D_a es el coeficiente de difusión aparente, t es el tiempo de difusión, y A y B se definen por:

$$A = \varepsilon \cdot R_f C_0$$

$$B = \varepsilon \cdot R_f \cdot S \cdot \frac{C_0}{Q_0}$$

con Q_0 masa de trazador inicialmente introducida ($Q_0 = C_0 \cdot V$), V el volumen del depósito, R_f el factor de retardo, S la sección de la muestra y ε la porosidad accesible a la difusión.

Los parámetros que pueden obtenerse directamente, usando la ecuación (4.13), son el coeficiente de difusión aparente, D_a , y el producto εRf . Si se conoce la porosidad accesible, se puede obtener el coeficiente de distribución en la muestra.

La ecuación (4.13) se ajusta a los resultados experimentales mediante los parámetros del modelo A, B y $D_a \cdot t$. Se puede ver que A y B son dos parámetros que están estrictamente relacionados y su relación $(A/B) = (Q_0/S)$ puede evaluarse experimentalmente.

Van Rees et al., (1991) aportan también una solución cuando la concentración en el depósito no se mantiene constante, pudiéndose obtener la evolución de la concentración en el depósito con el tiempo, así como el perfil de concentración dentro de la muestra. Incluso, Flury y Gimmi (2002) presentan una solución para un ensayo al revés: difusión desde una muestra sólida marcada a un depósito libre de trazador.

4.1.4 ENSAYOS CON UNA FUENTE PLANA INSTANTÁNEA

Los ensayos TD e ID no son métodos apropiados si la capacidad de sorción del trazador es muy fuerte. Con estos trazadores, en un ensayo TD alcanzar el régimen estacionario necesitaría de muchísimo tiempo, y además el trazador se puede adsorber sobre el material de las celdas, los filtros, tubos, etc., estropeando el ensayo. En estos casos la mejor opción es introducir directamente el trazador en el material poroso, evitando el contacto con todo lo demás. Hay varias configuraciones para poder realizar así los ensayos para las cuales existen soluciones analíticas. Una de ellas es la denominada fuente plana instantánea.

Si un papel de filtro impregnado con un trazador altamente soluble se sitúa entre dos muestras del material saturado, se obtiene una fina fuente plana o fuente plana instantánea. Con esta configuración, Figura 21, el trazador va difundiendo en las muestras, y al final del experimento y una vez que se corta en finas rodajas ambas muestras, se obtienen perfiles de concentración simétricos, Figura 22. Este es un método experimental muy sencillo que además facilita el uso de trazadores radiactivos u otros con gran capacidad de adsorción sobre el material de las celdas, pues el trazador solo se pone en contacto con el material a estudiar.

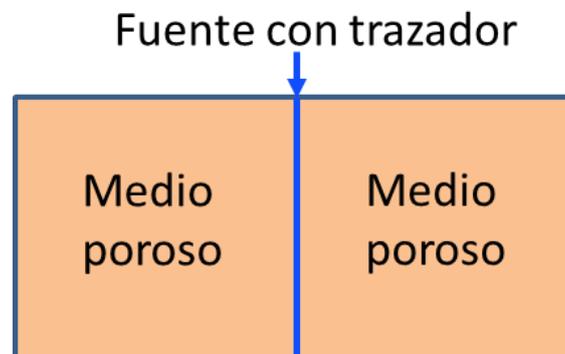


Figura 21. Esquema de una fuente plana instantánea.

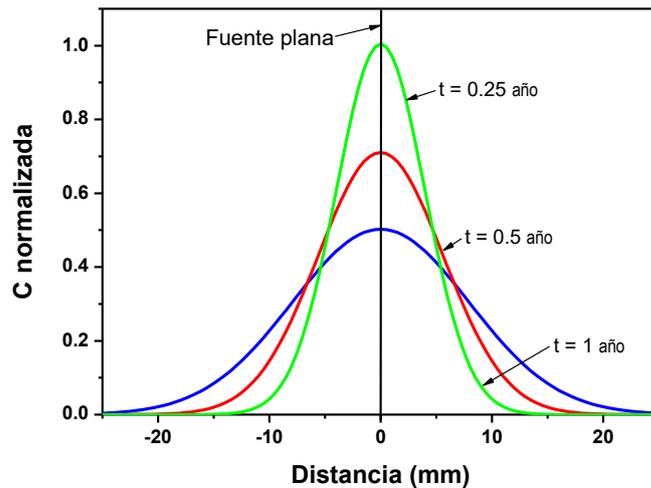


Figura 22. Perfiles de concentración para una fuente plana instantánea entre dos muestras porosas a diferentes tiempos.

Si consideramos el problema unidimensional infinito donde inyectamos la masa de trazador M uniformemente en la sección de área A en el punto $x = 0$ para un tiempo $t = 0$. La anchura inicial del trazador es infinitesimal.

La condición inicial es que el trazador se inyecta uniformemente en la sección con una anchura infinitamente pequeña, que especificamos como función delta de Dirac $\delta(x)$, cero en todos los sitios excepto en $x = 0$ que es infinita, pero la integral de la función delta desde $+\infty$ a $-\infty$ es 1:

$$C(x, 0) = \left(\frac{M}{A}\right) \delta(x) \quad (4.14)$$

Imponemos como condiciones de contorno que las concentraciones a $\pm\infty$ quedan como cero: $C(\pm\infty, t=0) = 0$.

La solución analítica que se obtiene para estas condiciones es (Crank, 1975):

$$C(x, t) = \frac{M}{2A\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (4.15)$$

donde A es el área de la sección de muestra y M la cantidad total de trazador. Tomando logaritmos en ambos lados se obtiene una expresión lineal, a partir de la pendiente se obtiene el coeficiente de difusión. Ajustando el perfil de concentración experimental de C/M vs. x también es posible obtener el D_a .

Si el papel de filtro está situado en un extremo de la muestra, el factor 2 en la ecuación (4.15) desaparece.

EJEMPLO (Cushman-Roisin, 2012)

Un depósito que viaja en una barcaza, de pronto se rompe y 100 litros de benceno (C_6H_6 , densidad= 0.879 g/cm^3) caen a un canal de 8.07m de profundidad y una anchura de 48.8 m. donde se mezclan rápidamente con el agua. El coeficiente de difusión es de $3.0 \text{ m}^2/\text{s}$. ¿Cuál será la concentración de benceno después de 2, 6, 12 y 24 horas del accidente en el sitio del vertido y 300 m más lejos?

Solución:

La masa de benceno que se ha vertido es:

$$m = \text{densidad} \times \text{volumen} = 0.879 \text{ kg/L} \times 100 \text{ L} = 87.9 \text{ kg}$$

Sobre la sección del canal tendremos:

$$M = m/\text{sección del canal} = 87.9 \text{ kg}/393.8 \text{ m}^2 = 0.2232 \text{ kg/m}^2$$

La concentración con el tiempo viene dada por la ecuación:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

Que para el sitio del vertido, $x = 0$, queda:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} = \frac{0.2232 \text{ kg/m}^2}{6.14 \text{ m} \cdot \sqrt{t} \text{ (s)}}$$

Para 2h (7200 s)	$C(x) = 0.428 \text{ mg/L}$
Para 6h (21600 s)	$C(x) = 0.247 \text{ mg/L}$
Para 12h (43200 s)	$C(x) = 0.175 \text{ mg/L}$
Para 24h (86400 s)	$C(x) = 0.124 \text{ mg/L}$

A la distancia de 300 m:

$$\frac{x^2}{4Dt} = \frac{7500}{t(s)} = \frac{2.083}{t(h)}$$

$$C(x, 2h) = 0.428 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \exp\left[-\frac{2.083}{2}\right] = 0.151 \text{ mg/L}$$

Para 6h	$C(x, 6h) = 0.175 \text{ mg/L}$
Para 12h	$C(x, 12h) = 0.147 \text{ mg/L}$
Para 24h	$C(x, 24h) = 0.113 \text{ mg/L}$

Observe que la concentración a 300m primero aumenta (pues va llegando más concentración) y después decrece (se va diluyendo). Podemos calcular el tiempo para el que la concentración es máxima, derivando con respecto al tiempo la ecuación e igualando a cero:

$$t_{\text{máx}} = \frac{x^2}{2D}$$

Sustituyendo en la ecuación tenemos:

$$C_{m\acute{a}x} = \frac{M}{\sqrt{2\pi x}} \exp\left[-\frac{1}{2}\right] = 0.242 \frac{M}{x}$$

Para $M = 0.2232 \text{ kg/m}^2$ y $x = 300\text{m}$ los valores son:

$$C_{m\acute{a}x} = 0.180 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t_{m\acute{a}x} = 4\text{h } 10\text{min.}$$

4.1.5 METODOLOGÍA DE LA MEDIA FUENTE

Este tipo de ensayo se puede utilizar cuando es posible disponer de una muestra saturada con el trazador, por ejemplo, si el material es una arcilla compactada. El método se basa en poner en contacto dos muestras del material una de ellas marcada con el trazador y la otra libre del mismo, de forma que se permite la difusión, Figura 23. La concentración del trazador decrece en la muestra trazada mientras aumenta en la sin trazar. También en este caso, para obtener la solución analítica, es preciso que el trazador no alcance el final de la muestra, de forma que el sistema pueda ser considerado semi-infinito. Después del tiempo estimado de ensayo, se desmonta la celda y se cortan las muestras en finas lonchas donde se mide la concentración del trazador y se puede obtener el perfil de concentraciones.

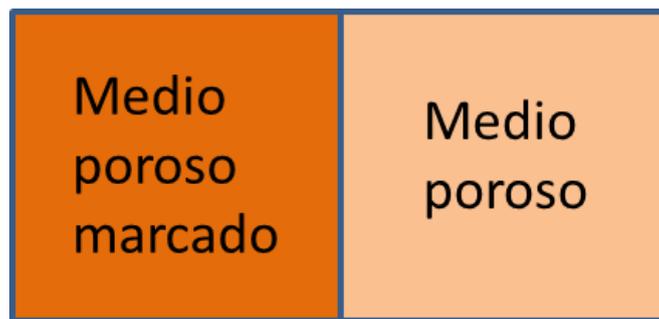


Figura 23. Esquema de un ensayo de difusión con una media muestra marcada.

Las condiciones iniciales y de contorno son las siguientes:

$$C(x \leq 0, t = 0) = C_0; \quad C(x > 0, t = 0) = 0$$

$$C(x = -\infty, t > 0) = C_0$$

$$C(x = \infty, t > 0) = 0$$

Y la solución analítica es (Crank, 1975):

$$C = \frac{1}{2} C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (4.16)$$

donde C es la concentración de trazador en el tiempo t y a una distancia, x ; C_0 es la concentración de la muestra marcada con el trazador en el tiempo $t=0$; erfc es la función de error complementario; y D_a el coeficiente de difusión aparente.

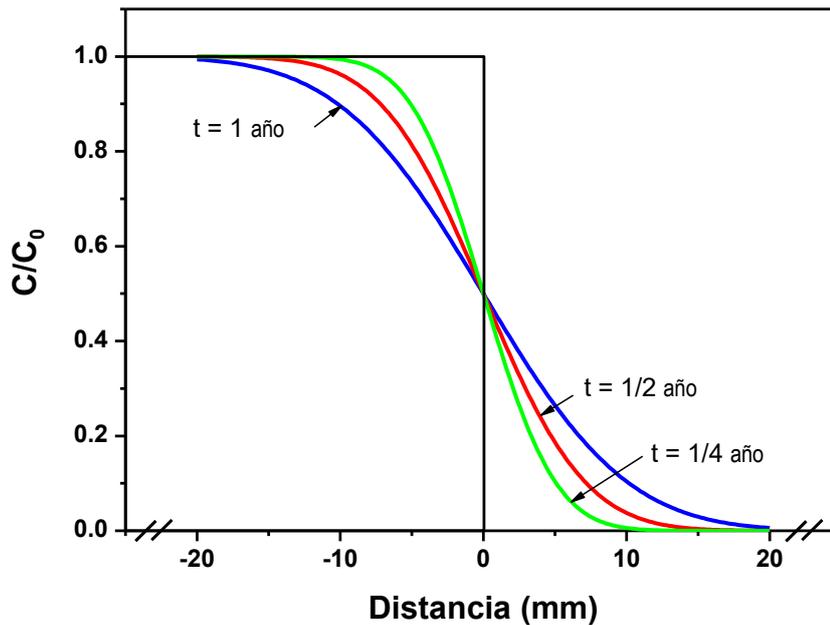


Figura 24. Perfiles de concentración en función del tiempo en la muestra trazada y sin trazar.

El coeficiente de difusión aparente se puede medir ajustando el perfil experimental al teórico obtenido mediante la ecuación (4.16). También se puede obtener midiendo la cantidad de trazador trasferida de una pastilla a la otra en un determinado momento. La Figura 24 muestra la evolución teórica de un ensayo de este tipo para diferentes tiempos.

Físicamente lo que sucede es que el contaminante se distribuye sobre la zona inicialmente limpia, mientras que la contaminada pierde concentración gradualmente.

4.1.6 DIFUSIÓN DE UNA FUENTE GRUESA

Si en vez de una fuente plana de espesor despreciable, tenemos una fuente gruesa, con un espesor $2h$, por ejemplo una muestra con trazador entre dos muestras libres de trazador, Figura 25, y no permitimos que el perfil de concentración alcance el final de las muestras, podemos considerar el medio poroso como infinito y entonces tenemos las siguientes condiciones inicial y de contorno:

$$C(x < -h, t = 0) = 0; \quad C(x > h, t = 0) = 0$$

$$C(-h \leq x \leq h, t = 0) = C_0$$

$$C(x = \pm \infty, t > 0) = 0$$

y la solución analítica es (Crank, 1975; Ozisik, 1993):

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{D_a t}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (4.17)$$

donde, C_0 es la concentración inicial de elemento traza en la muestra marcada de espesor $2h$; x es la distancia de difusión; D_a es el coeficiente de difusión aparente, y t es el tiempo.

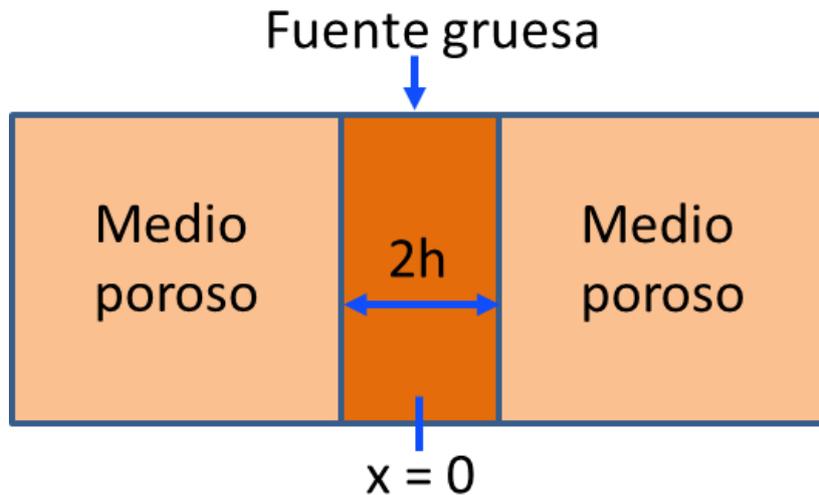


Figura 25. Esquema de un ensayo con una fuente gruesa.

Inicialmente este ensayo de difusión se diseñó para elementos con gran capacidad de sorción, pero con esta configuración se pueden realizar ensayos incluso para elementos conservativos. La Figura 26 muestra el tipo de perfiles de concentración que se obtienen con esta metodología. La posición del pico o concentración máxima se puede calcular para $x=0$ con la ecuación (4.17).

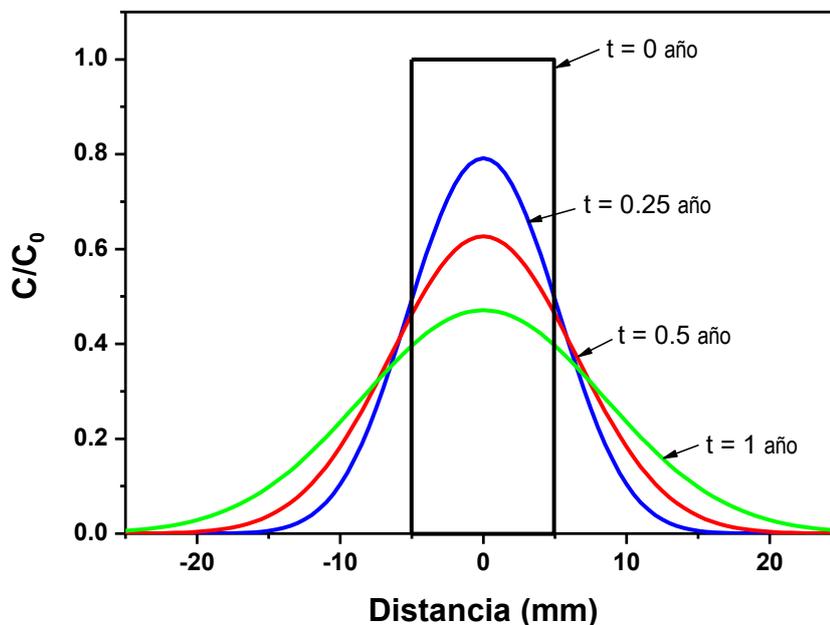


Figura 26. Perfiles de concentración para una fuente de espesor apreciable en función del tiempo.

4.1.7 DIFUSIÓN DE UNA FUENTE FINA

Otra variación experimental es la que nos ofrece una fuente delgada o fina en un extremo, Figura 27, donde se mantiene la concentración constante, (Ryerson, 1987). Tenemos las siguientes condiciones:

$$C(x, t = 0) = C_0; \quad x = 0$$

$$C(x, t = 0) = 0; \quad x > 0$$

La solución analítica es:

$$C(x, t) = C_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4.18)$$

La Figura 28 muestra los perfiles de concentración dentro de la muestra para tres tiempos distintos.

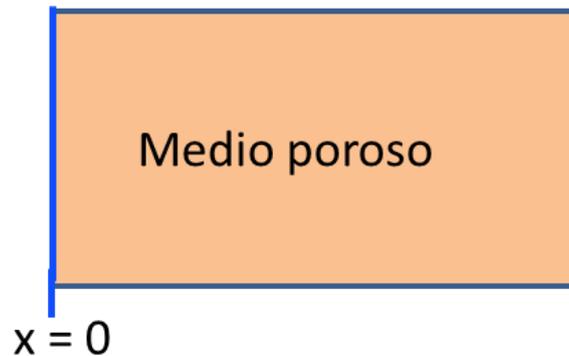


Figura 27. Esquema de un ensayo con una fuente fina.

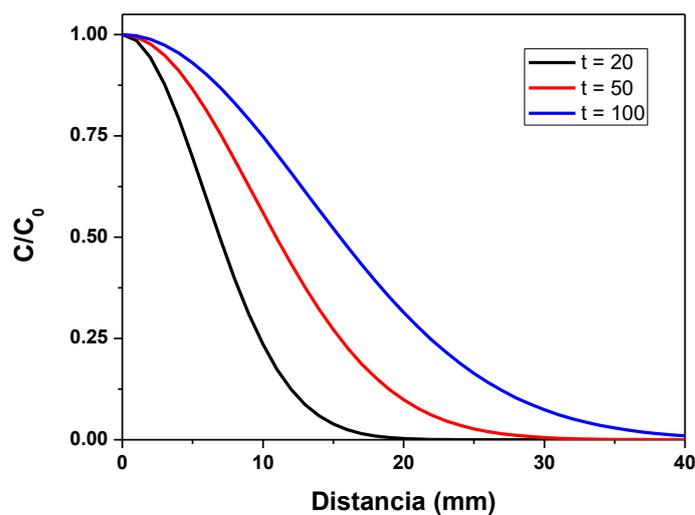


Figura 28. Perfiles de concentración para una fuente fina a diferentes tiempos.

5 INFLUENCIA DE LOS SINTERIZADOS EN LOS ENSAYOS DE DIFUSIÓN

En los experimentos de laboratorio para obtener el coeficiente de difusión la muestra suele estar entre dos filtros sinterizados que la separan de los depósitos. En un ensayo TD, si la porosidad de los filtros es similar a la del medio poroso que se estudia, estos tendrán una influencia no despreciable en el resultado final, por lo que deben tenerse en cuenta.

Aquí presentamos dos estudios que tienen en cuenta el efecto de los sinterizados porosos en un ensayo TD. Eriksen y Jansson (1996) desarrollaron el programa ANADIFF que también resuelve el efecto de los sinterizados en el estudio de la difusión.

5.1 METODOLOGÍA PROPUESTA POR PUT & HENRION (1992)

Put y Henrion (1992) utilizan para la representación de los ensayos TD con los filtros el esquema que se muestra en la Figura 29. Como siempre, tenemos un testigo cilíndrico de material poroso de sección A , entre dos filtros, uno en contacto con un depósito homogéneo de concentración C_0 y el otro que debe ser prácticamente cero.

En el depósito IN la concentración permanece constante C_0 y en el OUT prácticamente cero. En el sinterizado, IN y OUT, tenemos θ_f porosidad del filtro, D_f coeficiente de difusión en el filtro y R_f factor de retardo en el filtro, con concentración C_1 para el IN y C_3 para el OUT. En el medio poroso tenemos su porosidad, coeficiente de difusión y factor de retardo, θ , D y R respectivamente y la concentración C_2 .

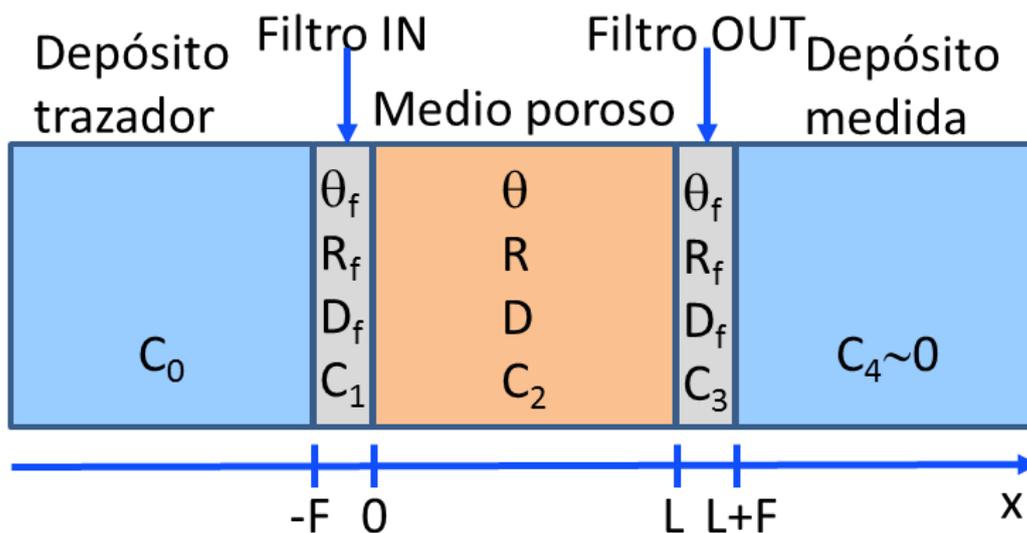


Figura 29. Representación esquemática de un ensayo Through Diffusion con los sinterizados.

Inicialmente la concentración es cero para todo $x > -F$. En el contorno $x = -F$ tenemos: $C_1(-F,t) = C_0$. El transporte difusivo a través del filtro IN para $-F \leq x \leq 0$ viene dado por la ecuación:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (5.1)$$

En el contorno $x = 0$ entre el primer filtro y el material poroso la concentración en el líquido accesible por difusión tiene que ser igual, es decir, $C_1(0,t) = C_2(0,t)$, así como el flujo pues no hay almacenamiento en el contorno:

$$-\theta_f D_f R_f \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = -\theta DR \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.2)$$

El transporte difusivo a través del material poroso ($0 \leq x \leq L$) viene dado por la ecuación:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (5.3)$$

En el contorno $x = L$, entre el material poroso y el segundo filtro, de nuevo la concentración en el líquido accesible por difusión y los flujos tienen que ser iguales: $C_2(L,t) = C_3(L,t)$, y

$$-\theta DR \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=L} = \theta_f D_f R_f \left(\frac{\partial C_3}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (5.4)$$

La ecuación de difusión en el segundo filtro para $L \leq x \leq L+F$ viene dada por:

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

En el contorno $x = L+F$ se puede escribir $C_3(L+F,t) = 0$.

Normalmente en un ensayo TD la cantidad total que pasa a través del contorno $x = L+F$ se mide en función del tiempo. Esta cantidad $Q(t)$ viene dada por la integral del flujo a través del plano $x = L+F$ desde el tiempo cero hasta t :

$$Q(t) = -A\theta_f D_f R_f \int_0^t \left(\frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right)_{x=L+F} \quad (5.6)$$

Y esta es la ecuación matemática que describe flujo difusivo teniendo en cuenta los filtros. Mediante transformadas de Laplace se puede obtener la solución analítica (ver el trabajo de Put, 1991).

Como ejemplo gráfico de la importancia de considerar el sinterizado, se presenta la Figura 30, donde se han representado los resultados experimentales de un ensayo TD con concentración variable, y el ajuste considerando los sinterizados a la vez que el resultado, para los mismos valores, sin considerar los sinterizados.

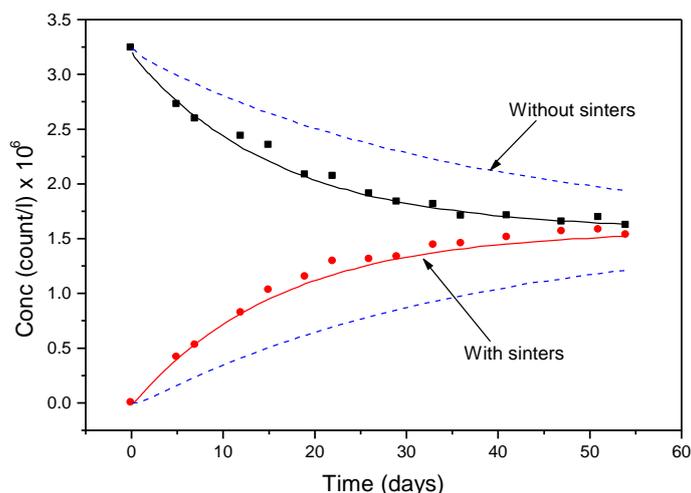


Figura 30. Evolución de la concentración en los depósitos IN y OUT. La línea continua con el mejor ajuste y considerando los sinterizados. La línea discontinua muestra el ajuste con el valor obtenido y sin considerar los sinterizados (Dai et al., 1999).

5.2 METODOLOGÍA PROPUESTA POR MIHARA ET AL., (1999).

En el documento de Mihara et al., (1999) se encuentra una solución para considerar el efecto que los sinterizados tienen sobre el coeficiente de difusión en un ensayo TD. Para poder utilizarla es preciso conocer el coeficiente de difusión efectivo en los filtros.

En un esquema de ensayo TD como el representado en la Figura 31, tendremos unos perfiles de concentración tanto en los filtros como en el medio poroso, y el gradiente de concentración en los filtros dependerá del trazador. Se puede observar que el verdadero gradiente de concentración en el medio poroso es $(C_{p1}-C_{p2})/L$, donde C_p es la concentración de trazador en el agua de poro entre el filtro y el material poroso.

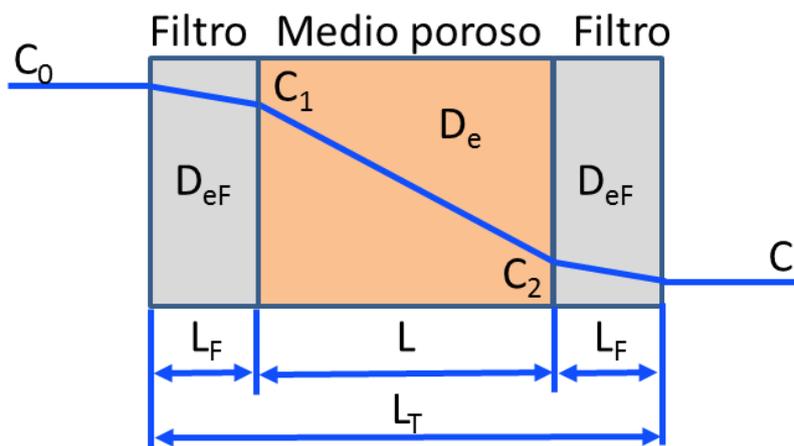


Figura 31. Perfil de concentraciones en filtros y medio poroso.

Puesto que en régimen estacionario los flujos a través de cada material son iguales, tendremos que:

$$J = D_{eT} \left(\frac{C_0 - C}{L_T} \right) = D_{eF} \left(\frac{C_0 - C_1}{L_F} \right) = D_e \left(\frac{C_1 - C_2}{L} \right) = D_{eF} \left(\frac{C_2 - C}{L_F} \right) \quad (5.7)$$

donde J es el flujo [$ML^{-2}T^{-1}$] en estado estacionario, D_e es el coeficiente de difusión efectivo del material poroso de estudio, D_{eF} es el coeficiente de difusión efectivo de los filtros, D_{eT} el coeficiente de difusión del conjunto filtros + medio poroso de estudio, C_0 es la concentración de trazador en el depósito de entrada, C es la concentración en el depósito de medida y L_F es la anchura de los filtros y L la anchura de la muestra porosa. Puesto que:

$$D_{eF} \left(\frac{C_0 - C_1}{L_F} \right) = D_{eF} \left(\frac{C_2 - C}{L_F} \right) \quad (5.8)$$

$$C_0 - C_1 = C_2 - C$$

$$C_2 = C + C_0 - C_1$$

También:

$$D_{eT} \left(\frac{C_0 - C}{L_T} \right) = D_{eF} \left(\frac{C_0 - C_1}{L_F} \right) \quad (5.9)$$

$$C_0 - C_1 = \frac{D_{eT}}{D_{eF}} \cdot \frac{L_F}{L_T} (C_0 - C)$$

$$C_1 = C_0 - \frac{D_{eT}}{D_{eF}} \cdot \frac{L_F}{L_T} (C_0 - C)$$

Y de nuevo, de la ecuación (5.7):

$$D_{eT} \left(\frac{C_0 - C}{L_T} \right) = D_e \left(\frac{C_1 - C_2}{L} \right)$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{C_0 - C}{C_1 - C_2}$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{C_0 - C}{C_1 - (C + C_0 + C_2)}$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{C_0 - C}{2C_1 - C_0 - C}$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{C_0 - C}{2 \left[C_0 - \frac{D_{eT}}{D_{eF}} \cdot \frac{L_F}{L_T} (C_0 - C) \right] - C_0 - C}$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 - 2 \frac{D_{eT}}{D_{eF}} \cdot \frac{L_F}{L_T} (C_0 - C) - C}$$

$$D_e = D_{eT} \cdot \frac{L}{L_T} \cdot \frac{1}{1 - 2 \frac{D_{eT}}{D_{eF}} \cdot \frac{L_F}{L_T}}$$

$$D_e = \frac{1}{\frac{L_T}{D_{eT}} - 2 \cdot \frac{L_F}{D_{eF}}} \quad (5.10)$$

Esta última ecuación (5.10) es la utilizada en Sato (1999a y b). El ensayo experimental permite obtener el D_{eT} y conociendo el coeficiente de difusión efectivo del trazador en el filtro se puede hacer la corrección y obtener el D_e .

6 REFERENCIAS

1. Aral, M.M. (2001) Analytical Contaminant Transport Analysis System (ACTS). School of Civil and Environmental Engineering. Georgia Institute of Technology, Atlanta.
2. Bear, J., Nichols, E., Ziagos, J., Kulshrestha, A. (1994) Effect of Contaminant Diffusion into and out of low permeability zone. Environmental Protection Department, LLNL, UCRL-ID-115626.
3. Bharat, T.V. (2009) Modeling of Contaminant transport through soils and landfill liners. Tesis Doctoral. Indian Institute of Science, Bangalore, India.
4. Bharat, T.V. (2013) "Analytical model for 1-D contaminant diffusion through clay barriers". Environmental Geotechnics 1 (4) p.210-221.
5. Bhattacharjya, R.K. (2014) Course of Ground Water Hydrology. Institute of Technology Guwahati, Assam, India.
6. Bourke, P.J., Jefferies, N.L., Lever, D.A., Lineham, T.R. (1993) "Mass transfer mechanisms in compacted clays" in Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions, Eds. by D.A.C. Manning, P.L. Hall and C.R. Hughes, Chapman & Hall, London.
7. Carslaw, J.S., Jaeger, J.C. (1959) Conduction of Heat in solids. 2nd edition Oxford University Press, London.
8. Cormenzana, J.L., García-Gutiérrez, M., Missana, T., Junghanns, A. (2003) "Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficients in compacted bentonite" Journal of Contaminant Hydrology, 61, p. 63-72.
9. Crank, J. (1975) "Mathematics of diffusion" 2nd edition, Clarendon Press, Oxford.
10. Cushman-Roisin, B. (2012) "Environmental Transport and Fate". School of Engineering ENGS43. Dartmontt College.
11. Dai, Z., Samper, J., García-Gutiérrez, M., Molinero, J., Yllera, A. (1999), Numerical interpretation of diffusion and permeation experiments. TR 70-ULC-L-5-011.
12. de Preter, P., Put, M. y de Regge, P. (1991) "Migration of radionuclides in Boom Clay: the interaction of safety assessment needs with wxperimental studies: Radiochem. Acta.
13. Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E. (2008) "Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France)". Applied Geochemistry 23 (4) 655-677.
14. Eriksen, T.E., Jacobsson, A. (1984) "Diffusion in clay. experimental techniques and theoretical models", KBS Report 84-05.

15. Eriksen, T.E., Jansson (1996) Diffusion of I, Cs⁺ and Sr²⁺ in compacted bentonite. Anion exclusion and surface diffusion. SKB TR-96-16. Swedish Nucl. Fuel Waste Manag. Co. Estocolmo, Suecia.
16. Flury, M., Gimmi, T.F. (2002) "Solute diffusion" in Methods of Soil Analysis. Part 4 Physical Methods. SSSA Book Series: 5. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
17. García-Gutiérrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J. (2006) "Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite" Journal of Iberian Geology 32 (1): 37-53.
18. García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M. (2004) "Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and ³⁶Cl in compacted FEBEX bentonite" Applied Clay Science, 26, p. 65-73.
19. Grathwohl, P. (1998) Diffusion in natural porous media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. Kluwer Academic Publishers, Boston.
20. Jakob, A., Sarott, F.-A., Spieler, P. (1999) Diffusion and sorption on hardened cement pastes - experiments and modelling results. Waste Management Laboratory PSI-Bericht Nr. 99-05 NAGRA NTB 99-06.
21. Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H., Sato, H. (1995) "Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite" Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353, p.277-284.
22. Lever, D.A., Bradbury, M.H., Hemingway, S.J. (1985) "The effect of dead end porosity on rock matrix diffusion" J. Hydrology, 80, p.45-76.
23. Li, Y., Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 703.
24. Licos, W.J., Lu, N. (2004) Integrated Lecture and Laboratory Modules for Contaminant Transport Studies in Undergraduate Geotechnical Engineering". Journal of Professional Issues in Engineering Education and Practice, ASME, 130, pp25.19-
25. Mihara, M., Ito, M., Kato, H., Ueta, S. (1999) Effective diffusion coefficients of HTO, Cs, I and C in compacted Ca-bentonite. JNC TN8430 99-011.
26. Moridis, G.J. (1999) "Semianalytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments" Water Resources Research 35 (6) p. 1729-1740.
27. Muurinen, A. (1994) "Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite" Technical Research Centre of Finland. VTT publications 168.
28. Nept, H. (2008) Transport Processes in the Environment. MIT Course 1.061.

29. Olsen, H.W. (1962) "Hydraulic flow through saturated clays". *Clays & Clay Minerals* 9, 131-161.
30. Ozisik, M.N. (1993) *Heat Conduction* 2nd edition Wiley.
31. Put (1991) An improved mathematical model for the interpretation of Flow-through type diffusion test with influence of filterplates, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, vol. 16 (1) p. 69-81.
32. Put, M., Henrion, P. (1992) "Modelling of radionuclide migration and heat transport from an HLW-repository in Boom clay" EUR-14156.
33. Rodriguez Olivares (2009) Pronostico de la Migración de contaminantes en aguas subterráneas mediante redes neuronales artificiales. Instituto Politécnico Nacional, México C.F.
34. Rowe, R.K., Caers, C.J., Barone, F. (1988) "Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayed soil" *Can. Geotech. J.*, v.25, p.108-118.
35. Ryerson, F.J. (1987) *Diffusion measurements: Experimental methods*, *Methods of Experimental Physics* vol. 24, Parte A. Academic Press Inc.
36. Sánchez San Román, F.J. (2017) "Hidrología superficial y subterránea" Editado por el autor. ISBN 978-1975606602
37. Sato, H. (1999a) *Diffusivity Database (DDB) for Major Rocks: Database for the Second Progress Report*. JNC TN8400 99-065.
38. Sato, H. (1999b) *A Study on Pore Structure of Compacted Bentonite (Kunigel V1)* JNC TN8400 99-064.
39. Shackelford, Ch. D. (1991): *Laboratory diffusion testing for waste disposal. A review*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 7, p.177-217.
40. Thoma, G.J., Reible, D.D., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J. (1993) Efficiency of capping contaminated sediments in situ. 2. Mathematics of diffusion-adsorption in the capping layer. *Environ. Sci. Technol.* 27 (12) p. 2412-2419.
41. Torstenfelt, B., Allard, B. (1987) *Migration of fission products and actinides in compacted bentonite*. SKB TR 86-14.
42. Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., (2003) "Diffusion of HTO, ³⁶Cl- and ¹²⁵I- in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure" *Journal of Contaminant Hydrology* 61(1-4) 73-83.
43. van Rees, K.C.J., E.A. Sudicky, P.S.C. Rao, y K.R. Reddy (1991). Evaluation of laboratory techniques for measuring diffusion coefficients in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 25:1605-1611.

44. Wexler, E.J. (1992), "Analytical solutions for one-, two-, and three-dimensional solute transport in ground-water systems with uniform flow" Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey.
45. Wolfrum, C., Lang, H., Moser, H., Jordan, W. (1988): Determination of Diffusion Coefficients Based on Ficks Second Law for Various Boundary Conditions. Radiochimica Acta, 44/45, 245-249.

