

Análisis hidrodispersivo de muestras de suelo de la planicie aluvial del acuífero de El Vigía - Mérida -Venezuela, utilizando KBr como trazador

Hidrodispersive soil sample analysis floodplain aquifer of El Vigía Merida-Venezuela, using KBr as tracer

Mora, Luis^{1*}; Jégat, Hervé¹; Gaudet, Jean-P.²; Mejías, Jesús³

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

²Laboratoire LTHE, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

³Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

*lemoramora@gmail.com

Resumen

Se realiza el análisis hidrodispersivo de muestras de suelo tomadas en la planicie aluvial de El Vigía. Este acuífero es de gran importancia para alimentación de agua potable para la ciudad, sin embargo, se ha demostrado que posee alta vulnerabilidad y riesgo a la contaminación por derivados de hidrocarburos. El análisis se realiza a partir de columnas de muestras perturbadas y se utiliza como trazador el Bromuro de potasio, KBr. Además, se realiza el análisis de las muestras mediante espectroscopia UV-VIS, proponiéndose esta técnica como alternativa una vez que se encuentran excelentes resultados por las curvas de elusión o ruptura. Los resultados encontrados para las muestras #1 y #2 de suelo muestran que las dispersividades encontradas en estos ensayos de laboratorio para ambas muestras, se asemejan a aquellos arrojados por algunas formulaciones teóricas presentadas en la literatura. Lo que indica que estas formulaciones pudieran aplicarse a problemas de transporte de contaminantes en el acuífero; en aquellos lugares que representen las muestras de suelo estudiadas.

Palabras claveS: Parámetros hidrodispersivos, transporte de solutos, columnas de suelo, modelos CDE 1D, Trazador KBr, Curvas de Elusión, dispersividades, Espectrómetro UV-VIS

Abstract

A hydrodispersive analysis from soil samples of the floodplain of El Vigía was performed. The groundwater source is of great importance for water supply; however, it has been shown to have high vulnerability and risk to contamination by hydrocarbon derivatives. The analysis is done from columns of disturbed samples and used as a tracer KBr Potassium Bromide. Furthermore, analysis of the samples by UV-VIS spectroscopy is performed, proposing this alternative technique once excellent results for the breakthrough curves. The results for both soil sample # 1. Dispersivities found in these laboratory tests for both the sample and # 2 are similar to those thrown by some theoretical formulations presented in the literature. It is indicating that these formulations could be applied to problems of transport of contaminants in the aquifer; in those places that represent soil samples studied.

Keywords: Hydrodispersive parameters, solute transport, soil columns, CDE 1D models, KBr Tracer, breakthrough curves, dispersivities, UV-VIS spectrometer

1 Introducción

El análisis hidrodispersivo de suelos mediante trazadores se debe considerar como un paso previo al análisis y modelaje de eventos contaminantes y de transporte de masa en acuíferos. 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, 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 francos limosos. Las variables hidrodispersivas de interés, serán la dispersividad (α_L) y la dispersión longitudinal (D_L).

El presente trabajo persigue como objetivos: estimar parámetros hidrodispersivos a partir de muestras de suelo en el acuífero de El Vigía utilizando modelos determinísticos de CDE, y presentar técnicas alternativas a través espectrofotometría UV-VIS para el análisis de las muestras de KBr resultantes de las curvas de flujo de concentración conocidas como de ruptura o elusión.

2 Materiales y Métodos

2.1 Materiales utilizados

- Muestras de suelo

Se analizan dos muestras de suelo, la primera de textura areno-limosa tomada en un horizonte superficial de 1 m de profundidad (N: 955440; E: 207430), en la coordenada cercana al pozo N° 7, según nomenclatura de la empresa hidrológica Aguas de Mérida; y la segunda a 3 m de profundidad (N: 957420; E: 206330), cercana al pozo N° 9. Ambas coordenadas con Datum: PSAD-56. MC 69.

- Bromuro de Potasio como trazador. KBr

Se realiza el análisis en muestras de suelo tomando como trazador el Bromuro de Potasio (KBr), el cual se inyecta en los ensayos a concentraciones de 1 g/l (8,4 mM), se escoge este trazador debido principalmente a su baja presencia en la naturaleza, encontrándose en concentraciones entre 0,004 a 1 $\mu\text{g/l}$ en aguas de lluvia y de 0.01 a 0,3 $\mu\text{g/l}$ en aguas subterráneas (Flury y col., 1993). Igualmente, cumple con las buenas características de un trazador, Kass (1998, p11) y cristal de interés por su luminiscencia y desorción (Pokorny y col., 2020) es decir, fácil detección aún en bajas concentraciones, alta solubilidad en agua, buena resistencia al ataque químico y/o biológico, bajo costo y libre de efectos de sorción e intercambio iónico, incluso los estudios sobre el mismo aun continúan a tal punto, que se proponen en la actualidad nuevos modelos para el mejor entendimiento de sus enlaces (Fuentes-Azcatl y col., 2018) entre otras propiedades interesantes de este trazador.

Sin embargo, es importante recalcar que en otros casos de análisis de muestras inalteradas; y a ciertos valores de pH,

este pudiere realizar intercambio aniónico con las sales presentes en los perfiles bajos de suelo cuyos minerales pudieran tener carga variable Ritter (2003)

2.2 Métodos de análisis

- Columnas de suelo

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 48h 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. 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-Pharmacie® de aproximadamente 1" de diámetro interior, con un área libre interna de 5,36 cm² y una cámara exterior diseñada para realizar experiencias isoterma, 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. La alimentación se realiza en la parte inferior y los fluidos a inyectar son previamente desgasificados, mediante calentamiento y agitación a vórtice. 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 isoterma a una temperatura de 25 °C La Figura 1, muestra en forma esquemática el dispositivo experimental.

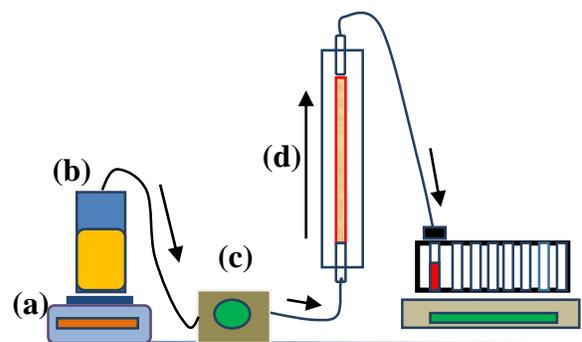


Fig. 1. Esquema de dispositivo de ensayo. (a) balanza. (b) solución de inyección (c) bomba peristáltica (d) columna de suelo (e) colector de fracciones

2.3 Técnicas de análisis de concentraciones

Las muestras resultantes de la curva de elusión se analizan mediante electroforesis capilar para los primeros 4 ensayos correspondientes a la muestra de suelo #1. Un análisis final se realiza para las muestras de suelo #2 correspondiente a los ensayos 5 y 6 mediante técnica de detección UV-VIS. Perkin-Elmer®. Los análisis de los picos de absorbancia se realizan mediante el método de los tres puntos de Morton Stubbs. Citado por Owen (2000, p75).

Para la validación del análisis UV. Se somete una serie de concentraciones que van desde 1 g/l hasta 0,5 mg/l, observación en agua desmineralizada, conductividad eléctrica menor a 10 uS/cm. Luego de medir la absorbancia, se busca una ventana o sector de linealidad. Se realizan los análisis de correlación requeridos y finalmente se somete éste con agua proveniente del lavado de la matriz de suelo, la cual formará parte de la solución de inyección. Debido a que esta técnica se propone para el estudio de concentraciones en relativo a la concentración inicial de inyección del trazador, la validación de la calidad de esta técnica se hace mediante el análisis de los balances de masa de las curvas de elusión y los respectivos ajustes a las los momentos y curvas teóricas. CDE a estudiar más adelante.

2.4 Los modelos utilizados

Para el análisis de las curvas de elusión, se utilizan dos criterios, el primero mediante el método de los momentos y el segundo mediante el ajuste de las curvas de elusión a las formulaciones determinísticas del proceso de transporte de masa en medio poroso.

- Método de los Momentos

Primeramente, se utilizan modelos basados en los primeros dos momentos de la curva de elusión (Crank 1972, Yuri y col.; 1990; Yu y col., 1999; Gaudet y col., 2005) entre otros. Estos permiten tener: a) un control previo de los resultados experimentales y b) una primera aproximación de los parámetros esperados.

La Ecuación general del método, se presenta en 1.

$$M_{\alpha} = \int_0^{\infty} t^{\alpha} * C_s t * dt \quad (1)$$

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.

Momento cero. Balance de Masa. Dado que el área bajo la curva explica la masa recolectada Crank (1972, p32) y se conoce la masa inyectada Se puede establecer la Ecuación 2 para las consideraciones experimentales impuestas se considera deseable un balance de masa con errores $\leq 5\%$.

$$BM = \frac{Apulso}{\int_{x_1}^{x_n} CS(t) * dt} \quad (2)$$

Dónde: Apulso es el área del pulso de inyección, $CS(t)$ es la curva de elusión a la salida de la columna para un tiempo t , x_1 primer valor de los datos experimentales, x_n es el último

valor de los datos experimentales.

Primer momento. Para establecimiento del factor de retardo, R . Este se analiza como el cociente entre el tiempo de permanencia medio y el tiempo convectivo. 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 3.

$$E = \frac{\int_{x_1}^{x_n} (t - \frac{tpulso}{2}) CS(t) * dt}{\int_{x_1}^{x_n} CS(t) * dt} \quad (3)$$

Donde: $tpulso$, es la duración del pulso de inyección

Ahora, bien, si se define el tiempo convectivo como el cociente entre la distancia (z) trascurrida en la columna entre el punto de inyección y observación y V , la velocidad darciana promedio impuesta en el ensayo. Se obtiene la Ecuación 4.

$$E_{conv} = z/V \quad (4)$$

Así, el factor de retardo R , se define en la Ecuación 5.

$$R = E/E_{conv} \quad (5)$$

Del análisis del segundo momento se determina primeramente la varianza, var , que se expresa en la Ecuación 6.

$$var = \frac{1}{A} * \int_{x_1}^{x_n} \left(t - \frac{tpulso}{2} \right)^2 CS(t) * dt - E^2 \quad (6)$$

De donde, la Dispersión longitudinal D_L , Apelo y Postma (1999) será la resta de las varianzas de la curva de elusión menos aquella del pulso aplicado, Saporta (1990, p39) multiplicada por el cubo de la velocidad de flujo media entre dos veces la distancia recorrida por el flujo desde el punto de inyección ($2z$), Jury and Roth (1990, p35)

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 (E_{conv}), denominándose (V_{calc}), se presentan dos expresiones para la Dispersión, las cuales, deberán ser muy similares cuando $V_{calc} \approx V$, es decir cuando se verifica que el trazador trabaja en condiciones ideales. Así pues, ambas expresiones para la dispersión, se presentan en las Ecuaciones 7 y 8.

$$D_{L1} = \left(var - \frac{tpulso^2}{12} \right) * \frac{V^3}{2z} \quad (7)$$

$$D_{L2} = \left(var - \frac{tpulso^2}{12} \right) * \frac{V_{calc}^3}{2z} \quad (8)$$

El análisis de los momentos se realiza mediante una hoja de cálculo en MathCad® elaborada por J.P Gaudet del LTHE- France presentada por Guiné (2005) quien adapta técnicas de trazadores cúbicos para la mejor integración de

las curvas de elusión.

La ecuación general para la dispersión axial o longitudinal da cuenta de la difusión efectiva del soluto más la dispersión mecánica, pudiéndose escribir como se muestra en la Ecuación 9.

$$D_L = D_0\tau + \alpha_L x \quad (9)$$

Donde D_0 es la difusión del soluto, τ el factor de tortuosidad, α_L la dispersividad longitudinal, x es la distancia recorrida desde el punto de inyección hasta el punto de observación.

La difusión del KBr en dilución infinita se encuentra en el orden de $2,016 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, y factor de la tortuosidad del trazador en diferentes suelos oscila entre 0,15 a 0,35 Shackelford and Daniel (1991) de modo que para las condiciones de ensayo podría estar en $0,02 \text{ cm}^2/\text{h}$, lo 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 se considerase importante entonces, pudieran utilizarse otros modelos citados por Shackelford (Op cit) Por tanto para efectos de análisis de dispersividades se utiliza la Ecuación 10.

$$\alpha_L = D_L/V \quad (10)$$

Del análisis de los resultados de laboratorio se pueden deducir las dispersividades longitudinales α_L , bien sea mediante la Ecuación 10 o simplemente realizando el ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la velocidad de poros versus la dispersión encontrada en diversas experiencias.

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 que presenta la dispersividad como un 10% de la longitud característica de referencia (Ecuación 11).

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

Schulze-Makuch (2005), propone una formulación general para englobar los efectos de escala, que se presenta en la Ecuación 11.

$$\alpha_L = cL^m \quad (11)$$

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

Con base en lo anterior, Apelo (1999), citando los trabajos de Gelhar, propone la ecuación que simplifica la tendencia general para la dispersividad, $c = 0,1$ y $m = 1$. Cuando la expresión como una de las más difundidas (Ecuación 12).

$$\alpha_L = 0,1L \quad (12)$$

Cabe citar igualmente el trabajo de Neuman (1990) citado por Beer y Cheng (2010), Ecuación 13, en el que propone la siguiente expresión condicionada a distancias L menores o mayores a 100 m.

$$\alpha_L = \begin{cases} 0,017L^{1,5} & \text{si } L \leq 100 \text{ m} \\ 0,32L^{0,83} & \text{si } L > 100 \text{ m} \end{cases} \quad (13)$$

Se presenta la Ecuación 14 de Schulze-Makuch (Op Cit) propuesta para sistemas no consolidados en los que se incluye el acuífero de El Vigía.

$$\alpha_L = 0,085L^{0,81} \quad (14)$$

Las experiencias de campo, laboratorio igual se complementan con aproximaciones numéricas con la finalidad de observar influencias de parámetros cuyo control es difícil aun en laboratorio, por ejemplo, la tortuosidad. En este sentido, cabe señalar el trabajo de Raouf & Hassanizadeh (2013) quienes simulando una red de poros observan la influencia del nivel saturación en la dispersividad concluyendo que la misma presenta valores máximos cuando los poros se encuentran alrededor del 50 % de saturación. Estos hallazgos, aunque numéricos, servirán para realizar un mejor filtrado de la fiabilidad de los resultados, encontrados en campo y laboratorio, complementado los criterios de Gelhar (1992) para establecer tendencias escalares generales.

- Modelo Convectivo Dispersivo (CDE)

Tomando en cuenta, que el flujo total de soluto en un volumen elemental sin asumir pérdidas ni ganancias en el proceso y sorción instantánea, se define entonces como la suma del componente convectivo mas aquella de su componente dispersivo, obteniéndose entonces el modelo conocido por sus siglas en inglés como *Covection Dispertion Equation* (CDE) o (ADE), dependiendo solo de la dirección del vector de flujo de referencia. Este modelo clásico tipo pistón, se utiliza en el análisis de transporte de masa, Jury and Roth (Op cit), Apelo y Postma (op cit), Lee (1999), entre otros, su formulación en ecuaciones diferenciales se presenta en la Ecuación 15.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (15)$$

El factor de retardo (R) se puede resumir de la forma presentada en la Ecuación 16.

$$R = 1 + \frac{K_D \rho_d}{\theta} \quad (16)$$

Dónde: ρ_d es la densidad seca del medio poroso y θ la porosidad y K_D es el coeficiente de distribución o partición del soluto entre la matriz de suelo y la solución. En términos del proceso físico, se espera la masa del trazador sorbida por la matriz porosa sea igual a cero, es decir este arroje un valor de $K_D = 0$, por lo que el retardo teórico debería ser igual a la unidad.

- El software STANMOD
STANMOD (*STudio of ANalytical MODEls*) ha sido

desarrollado por Simunek et al (2012), el mismo integra una serie de modelos que realizan soluciones analíticas y sus códigos numéricos desarrollados para el transporte de solutos en el suelo a saber: CXTFIT2, CFITM, CFITM, CHAIN, 3DADE, N3DADE. Se utiliza la versión 2.2, de última revisión 2010. Descargable en: <https://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?stanmod-downloads> Última revisión 01/07/20. Puede utilizarse desde Windows 95 hasta Windows 10. Aunque en esta última versión de Windows, los autores de este trabajo detectaron que presenta inestabilidades. Sin embargo, es ideal para la manipulación temprana de problemas de transporte de masa y los autores recomiendan su utilización en cursos introductorios de transporte de contaminantes antes de entrar en el manejo de códigos más elaborados p. ej. Hydrus 1D. Detalles recientes de STANMOD pueden ser apreciados en van Genuchten (2012).

2.5 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 de datos que explica el ajuste encontrado. Un valor r^2 mayor a 0,75 se considera aceptable a los fines de este trabajo y b) El error medio cuadrático MSE (*Mean Square for Error*), el cual tenderá a cero para un excelente ajuste.

2.6 Las experiencias realizadas

Con la finalidad de obtener dispersividades en las diferentes columnas se realizan experiencias a diferentes tasas de flujo, la concentración de inyección en todas estas experiencias es de 1g/l de KBr. La duración de la inyección se calcula de tal manera que cada una este cercana al valor de un volumen de poros del suelo en la columna. La tasa de flujo de inyección se aproxima a aquella del acuífero, el cual, en condiciones de flujo natural presenta velocidades Darcianas en el orden de 0,25 cm/h, los flujos cercanos a pozos activos estarán entre 1 a 5 cm/h.

3 Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta un resumen de los resultados obtenidos en las diferentes experiencias realizadas con la primera muestra de suelo. Los resultados dados en la Tabla 1 indican valores aceptables para el balance de masa; sin embargo, se observa en el ensayo 3, que el factor de retardo es menor a 1 para las experiencias a las que se impuso las mayores velocidades. Esto pudiera deberse a la formación de caminos de flujo preferencial en la columna bajo estas velocidades.

3.1 Optimización de parámetros y obtención de dispersividades

Utilizando STANMOD que contiene el modelo CXTFIT2. La optimización emplea el método de Marquart-Levenberg, utilizado igualmente por Mora y col. (2010) para optimización de parámetros hidrogeológicos. La función objetivo es la minimización de MSE. Se mantiene para todas las optimizaciones de los parámetros de transporte, el factor de

retardo R, encontrado por el método de los momentos, por lo que se optimizan solo los valores de la velocidad media del flujo (v) y la Dispersión (D).

Tabla 1. Resultados para experiencias de trazado de KBr en columnas para suelo Tipo 1

Ensayo	1	2	3	4
Z (cm)	19,70	19,70	18,40	18,40
Porosidad	0,43	0,43	0,36	0,36
tpulso (h)	7,68	16,37	4,00	20,00
Vol poros Iny	0,79	0,86	0,98	1,03
V (cm/h)	2,02	1,05	4,96	0,95
Vcalc (cm/h)	2,20	1,04	5,35	0,90
BM	1,04	1,01	1,03	1,04
R	0,92	1,01	0,93	1,06
D _{L1} (cm ² /h)	2,29	1,15	3,26	0,91
D _{L2} (cm ² /h)	2,94	1,13	4,22	0,77

Los valores iniciales dados en la optimización son precisamente aquellos dados por el método de los momentos. Los valores de la optimización se presentan en la Tabla 2 En los mismos, se observa el mejor ajuste en la experiencia 4, y el menor ajuste en la experiencia 3, esto último probablemente debido a la fuerte velocidad impuesta que tiende a desestabilizar la columna de suelo precisamente para este ensayo el trazador arrojó un retardo R, menor a la unidad. Efectos adicionales de velocidades fuertes en coloides, 4,54 cm/h, son analizados por Zuang y col. (2004).

Tabla 2. Parámetros optimizados CXTFIT2 para el ajuste al modelo CDE Suelo 1. El Vigía

Ensayo	1	2	3	4
V _{opt} (cm/h)	1,97	1,00	5,78	0,992
D _{opt} (cm/h)	3,54	1,51	8,67	0,619
MSE	2,10x10 ⁻³	1,15x10 ⁻²	2,24x10 ⁻²	2,10x10 ⁻²
r ²	0,963	0,974	0,863	0,984

Los resultados del ajuste para cada experiencia se muestran en la Figura 2.

Al respecto, la literatura reporta que los valores obtenidos en laboratorio son menores que los obtenidos en ensayos sobre terreno (Figura 3).

Luego del análisis de los datos optimizados, se puede encontrar la dispersividad, una vez analizado que los valores z de referencia o longitud de las columnas no variaron sensiblemente es decir 1,31 cm, lo que representa un 7% de la longitud promedio de ambas columnas de suelo. Se realiza entonces, un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de velocidad y dispersión, así la pendiente de la recta de ajuste expresa la dispersión (α_L) en este sentido se presenta la Figura 2. La pendiente de la recta de ajuste mediante mínimos

cuadrados que el valor es de 1,5cm. Este valor representa un 7,9% de la longitud característica (19,05cm). Un valor sugerido por Appelo (Op Cit) es que la dispersividad longitudinal debería estar en un valor cercano al 10% de la longitud característica Ecuación 11.

Asimismo, Huang y col. (1995), citando varias referencias expresan que, en ensayos realizados en columnas homogéneas, se han encontrado dispersividades entre 0,1 y 2cm. Igualmente exponen que tanto en columnas heterogéneas como en ensayos sobre terreno estos valores pueden ser mayores.

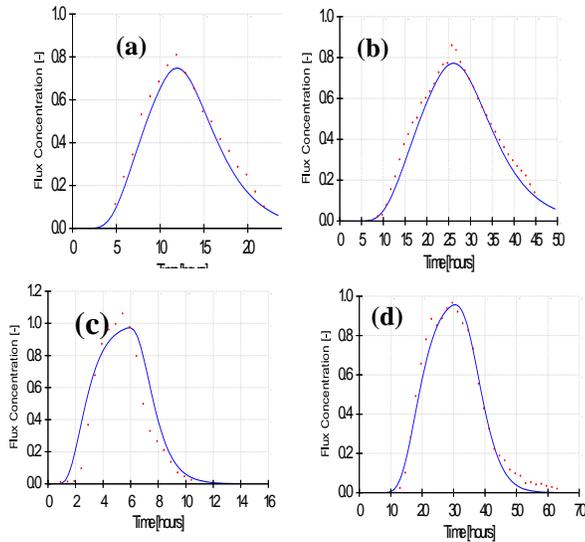


Fig. 2. Curvas de elusión experimentales y de ajuste óptimo a diferentes velocidades observadas a la salida, utilizado KBr como trazador en columnas perturbadas de suelo. Diferentes velocidades de flujo (a).- (d) Ensayos de 1-4

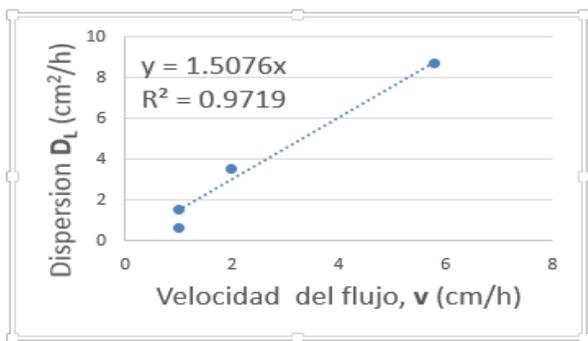


Fig. 3. Análisis de regresión con datos optimizados de V y D en diferentes ensayos para establecer dispersividades longitudinales

3.2 Medición de KBr a través de UV-VIS

Se procede a realizar las mediciones de KBr mediante técnicas UV-VIS.

La razón de absorción UV de KBr es que los electrones no compartidos del Br están retenidos menos fuertemente que los electrones compartidos en un enlace saturado por lo que presentan bandas de absorción útiles en el espectro UV-

VIS, en este sentido Sun et al (2010) utilizan halógenos, entre ellos Br⁻ para marcar TiO₂ y así facilitar su visualización en el espectro UV-VIS.

Primeramente, se trata de observar el nivel de absorbancia a diferentes concentraciones de KBr en agua desmineralizada. La Figura 4, muestra los resultados para diferentes concentraciones de KBr. En el gráfico log-normal presentado se puede notar que la respuesta no es lineal. Sin embargo, en la misma se puede observar un punto de inflexión en concentraciones entre 10 y 20 mg/l. La respuesta no lineal podría deberse a las limitaciones mismas de la ley de Beer-Lambert en la cual, altas concentraciones de soluto pueden causar interferencia en la absorbancia, por lo que se limita la aplicación de la ley a 0,01 M de soluto. Es por esto que se busca entonces una respuesta lineal para concentraciones bajas. La Figura 5, muestra una ventana para las mismas concentraciones hasta 20 mg/l.

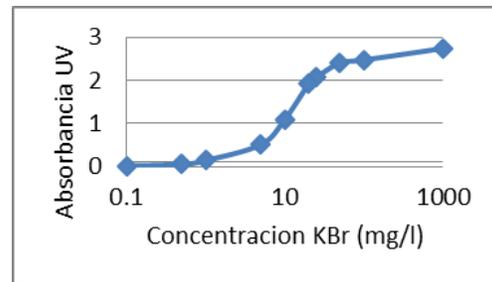


Fig. 4. Relación absorbancia y concentración del KBr en agua pura

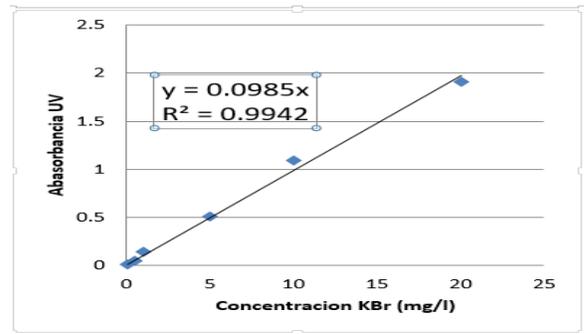


Fig. 5. Relación Concentración-Absorbancia. KBr agua pura

Igualmente, la Figura 6 muestra los diferentes espectros de absorbancia con picos de absorbancia a los 196 nm.

Una vez determinada la posibilidad de obtener una señal lineal, se procede a realizar las respectivas observaciones con agua de suelo con interferencia de coloides y color. La Figura 7, muestra la correlación encontrada. En la misma se muestra aun buena correlación. La tendencia misma expresa que para cero concentraciones de KBr, pudiera haber absorbancia lo cual expresa interferencia de algunos minerales o coloides disueltos en el agua de suelo. Se propone entonces, que para efectos de análisis se utilicen muestras previa centrifugación para así evitar interferencia de coloides, asumiendo, además, que el pico de máxima absorbancia varíe

entre (+/-) 10 del valor de 196nm encontrado en los espectros. Debido a que esta técnica se utiliza para trabajar en concentraciones relativas, es decir que la señal obtenida estará siempre referida al blanco de inyección en el ensayo, se mitigan posibles incertidumbres en la estimación de valores absolutos de concentración.

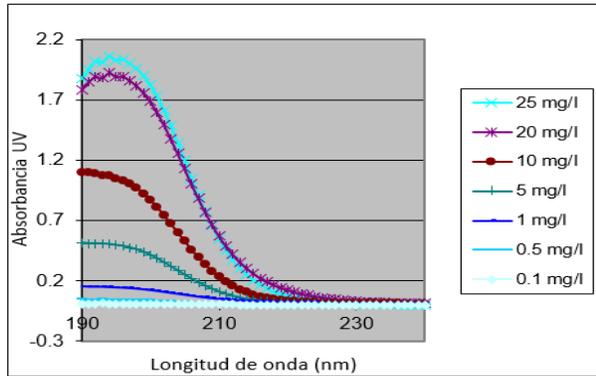


Fig. 6. Diferentes espectros de absorbancia para KBr en agua pura. Picos máximos a 196 nm

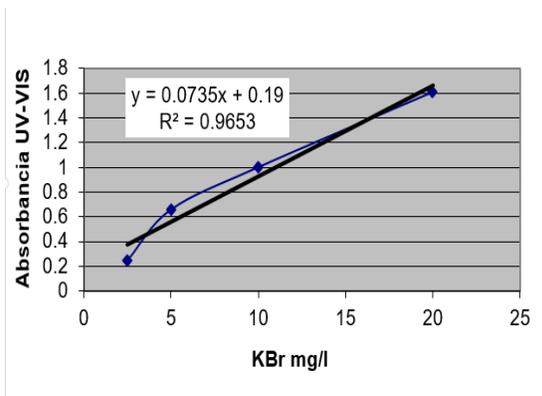


Fig. 7. Relación absorbancia y concentración de KBr en agua de suelo muestra 2. Acuífero de El Vigía

3.3 Análisis en columnas para la muestra de suelo 2

La muestra de suelo 2, posee una textura franco-limosa y se somete a condiciones similares de ensayo, La primera experiencia a una velocidad de poros cercana a 2 cm/h y la segunda a 3 cm/h. La Tabla 3, muestra las condiciones de ensayo y los valores encontrados por el método de los momentos para estas condiciones de ensayo.

Tanto los balances de masa como los factores de retardo encontrados, validan la técnica experimental usada arrojando resultados aún mejores que aquellos encontrados por técnicas de análisis por electroforesis capilar.

3.4 Optimización de parámetros

Ambos ensayos se someten a optimización de parámetros mediante CXTFIT2 contenido en STANMOD, los resultados de estos parámetros se muestran en la Tabla 4. En la misma se puede observar un MSE dos órdenes de magnitud

más bajos y valores de r^2 próximos a la unidad y mucho mejores que aquellos encontrados en las cuatro (4) experiencias anteriores. Asimismo, la Figura 8 muestra las curvas de elución obtenidas, en las mismas, se puede observar cualitativamente los ajustes efectuados.

Tabla3. Resultados del ensayo para la segunda muestra de suelo

Ensayo	6	7
Z (cm)	19,80	19,80
Porosidad	0,48	0,48
tpulso (h)	6,00	7,74
Vol poros Inyectado	0,83	0,83
V (cm/h)	2,75	2,15
Vcalc (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

Promediando los resultados de las experiencias 5 y 6, se obtiene una dispersividad promedio de 0,26 cm, esta representa el 1,5% de la longitud característica. La Ecuación 13 dada por Neuman arroja un valor de α_L de 0,15cm y la Ecuación 14 resulta un valor de 2,3cm, lo que indica que estratos intermedios del acuífero podrían presentar valores que se predicen mejor con la expresión dada por Neuman (Op Cit).

Tabla 4. Parámetros optimizados CXTFIT2 para el ajuste al modelo CDE Suelo 2. El Vigía

Ensayo	5	6
V opt (cm/h)	2,79	2,16
D opt (cm ² /h)	0,806	0,499
MSE	3,35e-5	5,47e-4
r^2	0,998	0,997

4 Conclusiones

El KBr resultó un excelente trazador para las muestras de suelo estudiadas.

Aunque se conoce que las dispersividades resultantes de ensayos en laboratorio son menores a aquellas obtenidas sobre el terreno, se encontró que la muestra de suelo 1 arroja dispersividades del 8% de la longitud característica de observación, la cual es cercana los valores reportados por la literatura, esto indica además que para este tipo de suelo pudieran encontrarse valores en campo mucho mayores.

La dispersividad encontrada en la muestra de suelo 2, es baja; sin embargo, puede ser representativa de los primeros estratos de acuífero, por lo que se debe considerar esta

variación con fines de modelaje de transporte de contaminantes en el acuífero.

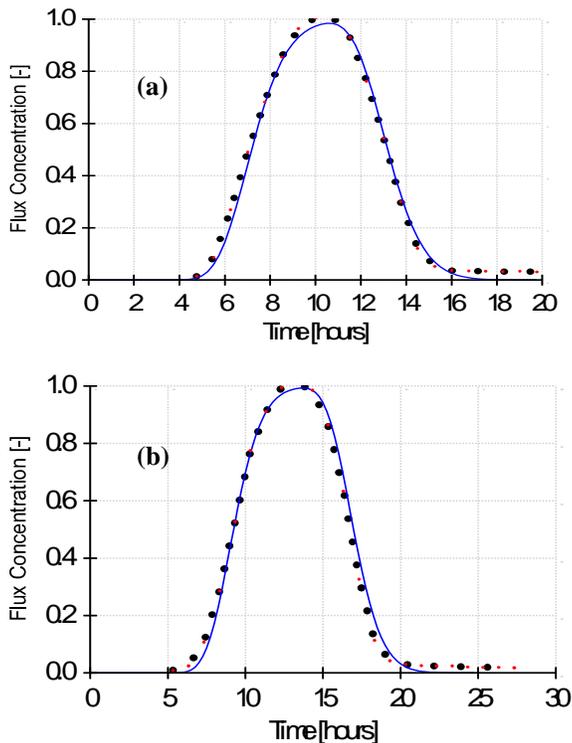


Fig. 8. Curvas de elusión correspondientes al ensayo en la muestra de suelo 2. El Vigía. a) $v = 2,79$ y b) $v = 2,16$ cm/h

Se demuestra que la variante presentada para medir concentraciones relativas de KBr mediante UV-VIS arroja valores mucho más estables y consistentes en el análisis del trazador, a la vez que incide en menores costos asociados al análisis de los datos referidos a este tipo de experiencias.

Agradecimiento

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Laboratorio LTHE-FRANCE. A los Investigadores Jean Paul Gaudet y Michel Vauclin. Asimismo, al Programa PCP Venezuela – Francia por el soporte a esta Investigación.

Referencias

Appelo CAJ, Postma D, 1999, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Brookfield, A.A Balkema.
 Bear J, CA, HD, 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. *Magister Scientiae*: 96.
 Fuentes-Azcal R, Barbosa M, 2018, Potassium Bromide A

new power field, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. Vol 491. Pp 480-489. DOI:10.1016/j.physa.2017.09.081

Gelhar LWC, Welty, 1992, A Critical Review of Data on Field-Scale of Dispersion in Aquifers." *Water Resources Research* 28(2): 1955-1974.

Huang KN, Toride, 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, Birkhauser Verlag.

Kass W, 1998, *Tracing Technique in Geohydrology*. Rotterdam, AA Bakelma.

Mora L, H. Jégat H, 2010, Análisis Didáctico Interactivo de Pruebas de Bombeo en Acuíferos Confinados y Semi Confinados, *Geominas* 38(51): 47-53.

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

Raouf A, Hassanizadeh SM, 2013, Saturation-dependent solute dispersivity in porous media: Pore-scale processes, *Water Resources Research* 49: 1943-1951.

Ritter A, Muñoz-Carpena, 2003, Caracterización del transporte de solutos en suelos volcánicos agrícolas mediante TDR y simulación inversa de La Zona No saturada de Suelo. P. M. J. Alvarez-Benedi. VI: 20-24.

Pokorny P, Novotny M, Dekhtyar Y, Lusnschik A, Hruska P, Fitl P, Musil J, Jaaniso R, Lankoc J, 2020, Simultaneous measurements of thermostimulated exo-electron emission, luminescence, and desorption from a KBr single crystal. *Optical Materials*, Vol 109, November 2020. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110223

Saport G, 1990, *Probabilites Analyse des Donnees et Statistique*. Paris, Editions Technip.

Schulze-Makuch D, 2004, Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behaviour, *Ground Water* 3: 443-456.
 Shackelford CD, Daniel DE, 1991, Diffusion in Saturated Soil 1: Background. *Journal of Geotechnical Engineering* 117(3): 467-484.

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

Van-Genuchten MT, Šimůnek J, 2012, STANMOD: model use calibration and validation." *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 55(4): 1353-1366

Yu CA, Warrick W, 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, 2004, Comparison of Hanford Colloids and Kaolinite Transport in Porous Media, Vadoze Zone Journal 3(May): 395-402.

Recibido: 13 de abril de 2020

Aceptado: 12 de noviembre de 2020

Mora, Luis: *Dr Ciencias Aplcadas. 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*

Jégat, Hervé: *Ph.D. en Ingeniería Hidráulica. 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:*

Gaudet, Jean-P. *Ph.D. en Ingeniería Hdráulica. INPG Grenoble-France. ExDirector adjunto LTHE-France. Profesor Emeritus LTHE-INPG-Universite Joseph Fourier- France Correo electrónico: lthelabo@hmg.inpg.fr*

Mejías, Jesús: *MSc en Recursos hidráulicos. Ingeniero Agrícola y Corrector de Texto. Curso estudios de pre y posgrado en la Universidad de Los Andes, Venezuela, a la cual ha dedicado sus servicios en actividades de docencia e investigación. Correo electrónico: jesusemejiasd@gmail.com*

