



HERRAMIENTA PARA LA SIMULACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES EN SUELOS

Recibido: 25 enero de 2016

Aprobado: 23 Abril de 2016

Wilson Alberto Contreras ¹, José Orlando Maldonado ^{2*}, Danny Bravo ³

1: Dpto. de Matemáticas, Universidad de Pamplona. Pamplona, Colombia.

2: Dpto. de Ingenierías EEST, Universidad de Pamplona. Pamplona, Colombia.

3: Dpto. de Matemáticas, Universidad de Pamplona. Pamplona, Colombia.

* 1 wcontre@gmail.com, 2 orlmaldonado@gmail.com, 3 dannybravo6@gmail.com

Resumen

Los modelos computacionales son herramientas útiles en la mayoría de las áreas de conocimiento y pueden ser fácilmente utilizados para visualizar el comportamiento de sistemas complejos utilizados muy frecuentemente, problemas que se presentan en la labor científica cotidiana. En este trabajo se presenta un modelo sencillo para simular el fenómeno del transporte, descrito mediante la lixiviación y degradación de contaminantes en el suelo. Esta información es requerida con frecuencia para la reglamentación oficial de pesticidas. El modelo se implementará en Matlab y deberá tener una interfaz gráfica de usuario (Gui) que le permita cambiar fácilmente el valor de los diferentes parámetros del modelo y obtener representaciones gráficas de los resultados. Se proponen también diferentes posibilidades de aplicación del modelo para las clases prácticas de modelamiento agua, aire y suelo; química de suelos, física química de suelos y conservación de suelos.

Palabras Clave: Concentración de pesticidas, solución numérica ecuación dispersión-advección.

Área temática: (Definir el área de acuerdo al SIMA 2015)

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La agricultura intensiva es una de las actividades señalada como causante de un fuerte impacto ambiental, debido fundamentalmente a problemas de contaminación por el uso de pesticidas y fertilizantes, se recomienda a los agricultores revisar a fondo las prácticas agronómicas que están llevando a cabo y, de ser necesario, realizar una mayor inversión económica en labores como la poda, la eliminación de frutos y ramas afectados por enfermedades semanalmente, la eliminación del exceso de sombra y el control de malezas para asegurar un mejor comportamiento de los árboles de sus parcelas, por tanto un mayor margen de ganancia (Rangel, S et al 2013). Los pesticidas son productos químicos, normalmente de naturaleza orgánica y sujetos a volatilización y degradación en los suelos, destinados a luchar contra las plagas, enfermedades y malas hierbas que disminuyen la producción de



los cultivos agrícolas. Pueden ser insecticidas si se utilizan contra plagas de insectos, fungicidas si se utilizan contra hongos, bactericidas, herbicidas, etc.

El uso de estos productos es necesario para asegurar una producción de calidad que garantice la rentabilidad al agricultor, pero, en ocasiones, las prácticas agrícolas no adecuadas o el uso incorrecto de estas sustancias pueden ocasionar problemas de contaminación (Laegreid et.al., 1999). La contaminación ambiental por plaguicidas y fertilizantes en áreas de cultivo esta, en gran medida, relacionada con las características toxicológicas y físico químicas de estos compuestos, por lo que el conocimiento de su comportamiento en el suelo puede mejorar los criterios que se siguen en la actualidad para la aplicación de los mismos y predecir una posible contaminación del suelo y el agua.

La gran cantidad de sustancias utilizadas, la gran variedad de suelos y de sistemas de aplicación existentes hacen que sea complicado describir de forma general el comportamiento de los pesticidas.

En el sistema suelo-agua-plantas el destino del producto vendría determinado por una serie de procesos físicos, químicos y biológicos cuya intensidad dependería de las propiedades del suelo y las del pesticida.

Hasta la aparición de efectos ambientales adversos, el enfoque en el análisis de las propiedades de los pesticidas se concentraba en su efectividad para el control de plagas. Actualmente, es mucho más importante analizar su destino ambiental: toxicidad, transporte, degradación, etc. De este modo, para que un pesticida se pueda aplicar, la legislación exige, entre otros requisitos, la realización de una serie de ensayos de campo y de laboratorio que permitan evaluar su comportamiento en el medio natural.

En concreto, se examinan:

La toxicidad de un pesticida y sus productos de degradación sobre plantas y animales.

El destino químico y el transporte del pesticida en el suelo, el aire y el agua.

A partir de datos obtenidos experimentalmente se pueden elaborar modelos de simulación que, una vez calibrados, permiten ampliar el conocimiento sobre el sistema estudiado en situaciones que no se han medido experimentalmente. El modelado matemático como herramienta de descripción es aplicable en la mayoría de las áreas de conocimiento y permite el estudio del comportamiento de los sistemas complejos.

La simulación es una técnica que facilita el aprendizaje activo (Andreu, 2008); los alumnos adquieren el aprendizaje a través de las decisiones que toman a lo largo de la tarea y su utilización implica tres fases:

Fase de información. Se marcan los objetivos a conseguir y los alumnos buscan la información necesaria.

Simulación. En este caso, utilizando el programa desarrollado.

Evaluación y análisis de la situación. Permite a los estudiantes interpretar los resultados.



Con esta técnica el alumno aprende a interpretar las características del pesticida y del suelo, conocimiento que le va a permitir tomar decisiones acertadas en un hipotético uso futuro del mismo.

Dada la importancia del estudio de los pesticidas, se ha considerado conveniente desarrollar un modelo sencillo del transporte de pesticidas en el suelo, que pueda ser utilizado en clases prácticas de simulación. El uso de un modelo de este tipo, permite analizar el efecto de la aplicación de insecticidas y herbicidas. Para utilizar el modelo, hay que conocer las propiedades físico químicas del producto estudiado.

Estas características estén recogidas en las etiquetas de los productos comerciales.

Los alumnos de las carreras ingeniería ambiental, zootecnia e ingeniería agronómica, aprenden a interpretar estas etiquetas en las clases teóricas en las asignaturas de Modelamiento agua, aire y suelo del VIII semestre del programa de ingeniería ambiental; química de suelos del III semestre del programa de zootecnia; físico química de suelos del V semestre y conservación de suelos del VI semestre del programa de ingeniería agronómica; asignaturas obligatorias de los diferentes programas mencionados anteriormente de la Universidad de Pamplona. Entre los objetivos de estas asignaturas se encuentran el estudio y manejo de los pesticidas, conocer sus propiedades y características y la interpretación de su comportamiento en el medio ambiente.

MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

Modelo de Transporte de Pesticidas en el Suelo.

Se da a conocer el fenómeno del transporte, descrito mediante la lixiviación y degradación de contaminantes en el suelo, mediante la ecuación convección-dispersión, para lo cual se estudiará la solución analítica dada por Freijer (Freijer et.al., 1998) y se desarrollará en primera instancia un programa que simule la solución numérica y en segundo lugar se desarrollará un método numérico para hallar su solución aproximada y su posterior comparación con la solución exacta. Cabe resaltar que esta ecuación tiene unas condiciones de contorno bastante complejas y además son adecuadas para describir el movimiento y degradación del soluto (Van Genuchten y Alves, 1982), (Van Genuchten y Parker, 1984), (Veling, 1993), (Toride y Van Genuchten, 1995).

En el artículo (Freijer et.al., 1998), Freijer valida su hipótesis mediante los resultados obtenidos con la solución analítica de la ecuación convección-dispersión haciendo comparaciones con datos experimentales existentes de transporte de pesticidas en una columna de suelo. Estos experimentos, como se ha mencionado anteriormente, son utilizados frecuentemente para tomar datos cuantitativos del movimiento y transformación de pesticidas en el suelo. Este tipo de experimentos son requeridos para la aceptación de nuevos pesticidas por parte de las agencias de protección del medio ambiente EPA y la BBA

Descripción del Modelo.

Se presenta un modelo para describir la lixiviación y la degradación de un pesticida en un tipo específico de experimento de la columna. Esta información es requerida con frecuencia para la



reglamentación oficial de pesticidas. En dicho experimento de la columna (BBA, 1986), se prepara una mezcla de suelo y pesticida con una cierta concentración total inicial. Esta mezcla se coloca como una capa con un espesor de 2 cm encima de una columna del mismo tipo de suelo. La columna de tierra debe tener una longitud de 28 cm y un diámetro de 5 cm. La capa delgada es así bastante pequeña comparada con la longitud de la columna. El suelo en la columna está saturado con agua antes de colocar la capa en ésta. El agua se suministra por encima, con una tasa conocida constante, que induce el transporte del pesticida de la capa superior que contiene el pesticida hacia abajo. El BBA [8] recomienda un período de lixiviación de dos días en un flujo de Darcy de 0.10 md^{-1} . Alternativamente, US-EPA (EPA, 1978) sugiere, para residuos antiguos de pesticidas, un período de lixiviación de 45 días en un flujo de Darcy de $0,0125 \text{ md}^{-1}$. Aunque el último guión esté pensado para residuos antiguos, puede ser aplicado también a mezclas frescas de suelo y pesticida. En el fondo de la columna hay desagüe. En el suelo empacado y la capa delgada, el pesticida es redistribuido sobre las fases sólidas y líquidas, y degradado por microorganismos, lo cual hace que la concentración cambie en el tiempo y el espacio. Durante el experimento, el efluente es reunido y es analizado. Después de que un cierto período en el que ha habido lixiviación, el experimento se detiene y la columna de suelo se secciona en varias capas, las cuales son analizadas separadamente.

Desarrollo del modelo.

Los cuatro procesos considerados cuando se modela la lixiviación en la columna son advección y dispersión unidimensionales a través de la fase líquida, sorción a la fase sólida, y a la degradación biológica. La ecuación que describe el balance de masa en la columna es, (las ecuaciones para éste modelo son dadas por (Freijer et.al., 1998)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{\partial J_s}{\partial z} - k * X \quad (2.1)$$

Donde X (Kg m^3) es la concentración total del pesticida, t (d) es el tiempo, z (m) es la distancia, y k (d^{-1}) es la constante de degradación. Esta tasa constante está relacionada con la vida media del compuesto por

$$T_{50} = \frac{\text{Ln}(2)}{k} \quad (2.2)$$

El flujo total transportado J_s ($\text{Kg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) es la suma del transporte advectivo y dispersivo:

$$J_s = v * \theta * C - D * \theta * \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.3)$$



Donde v ($m\ d^{-1}$) es la velocidad del agua en el poro, θ ($m^3\ m^{-3}$) el contenido de agua, y C ($Kg\ m^{-3}$) la concentración residente en la fase líquida. El coeficiente de dispersión, D ($m^2\ d^{-1}$), incluidas la difusión y la dispersión hidrodinámica es

$$D = D_0 * \kappa + \alpha * v \quad (2.4)$$

Donde D_0 ($m^2\ d^{-1}$) es el coeficiente de difusión en el agua, κ el factor de la matriz del terreno, y α (m) es la longitud de la dispersión. La concentración total es igual a la suma concentración de la fase sólida y la concentración de la fase líquida.

$$X = \theta * C + \rho * Y \quad (2.5)$$

Donde Y ($Kg\ Kg^{-1}$) es la concentración en la fase sólida, y ρ ($Kg\ m^{-3}$) la densidad de la masa seca. Se asume que el pesticida en la fase sólida y la fase líquida está en el equilibrio de acuerdo con un isoterma lineal:

$$Y = K_{oc} * f_{oc} * C \quad (2.6)$$

Donde K_{oc} ($m^3\ kg^{-1}$) es el coeficiente de adsorción de referencia de la materia orgánica, y f_{oc} ($kg\ kg^{-1}$) la materia orgánica contenida. Combinando las ecuaciones se obtiene la ecuación de gobierno,

$$R * \frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v * \frac{\partial C}{\partial z} - R * k * C \quad (2.7)$$

con el factor de retardación, R , definido como

$$R = 1 + \frac{\rho * f_{oc} * K_{oc}}{\theta} \quad (2.8)$$

Al llegar a la ecuación (2.7), se han tenido en cuenta las siguientes suposiciones: (i) el contenido de agua, la velocidad del flujo, y el coeficiente de dispersión son constantes; (ii) la advección y la dispersión ocurren sólo en dirección vertical; (iii) el factor de retardación es independiente de la concentración; (iv) las transformaciones en la fases líquida y sólida ocurren en la misma tasa.

Condiciones iniciales y de contorno.

La capa que contiene inicialmente al pesticida se considera que forma parte de la columna, y es incorporada en las condiciones iniciales. El dominio del modelo está dado desde $z = -l$ a $z = \infty$. Las condiciones iniciales son:



$$C(z,0) = C_0, \quad -l < z \leq 0 \quad (2.9)$$

$$C(z,0) = 0, \quad 0 < z \leq \infty \quad (2.10)$$

Donde C_0 (kg m³) es la concentración inicial y l (m) es el espesor de la primera capa añadida a la columna de tierra. Son necesarias dos condiciones de contorno. En la definición de la condición de contorno superior se asume que el agua agregada en esta parte de la columna es libre de pesticida. Además, se asume que no hay declive de la concentración en la profundidad infinita. Por consiguiente, las condiciones de la frontera son dadas como:

$$v * C(-l,t) - D * \frac{\partial C}{\partial z}(-l,t) = 0, \quad t \geq 0, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty,t) = 0, \quad t \geq 0, \quad (2.12)$$

Condiciones iniciales y de contorno similares han sido consideradas por (Lindstrom y Boersma, 1971), (Jury et.al., 1990), (Toride et.al., 1990).

Otras condiciones iniciales y de contorno pueden ser consideradas en el estudio de transporte de pesticidas en columnas de suelo para dominios finitos, infinitos y semi-infinitos, estas pueden ser consultadas en (Freijer et.al., 1995).

Solución de la ecuación de gobierno

La ecuación de gobierno (2.7) se puede resolver por medio de la transformada de Laplace, técnica usada para ambos dominios semi-infinitos e infinitos. El método de separación de variables (Walter, 1973), es un método alternativo de solución, el cual fue utilizado para verificar los resultados de las soluciones obtenidas con la técnica de la transformada de Laplace. Las variables dimensionales (Freijer et.al., 1998) introducidas son:

$$\zeta = \frac{v * z}{D},$$

$$\tau = \frac{v^2 * t}{R * D},$$

$$\varepsilon = \frac{k * R * D}{v^2},$$



$$\lambda = \frac{l * v}{D},$$

y el número de Peclet, $P = \frac{Lv}{D}$, donde L es la longitud de la columna.

Ahora aplicando la regla de la cadena, para las nuevas variables dimensionales se tiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \tau} * \frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{v^2}{RD} * \frac{\partial C}{\partial \tau}.$$

Para el término convectivo se tiene,

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \zeta} * \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{v}{D} * \frac{\partial C}{\partial \zeta}.$$

Para el término dispersivo se tiene,

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{v^2}{D^2} * \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2}.$$

La ecuación (2.7) para estas nuevas variables está dada por,

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{v^2}{D} * \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{v^2}{D} * \frac{\partial C}{\partial \zeta} - \frac{kRD}{v^2} C,$$

Y finalmente,

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{v^2}{D} * \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{v^2}{D} * \frac{\partial C}{\partial \zeta} - \varepsilon C.$$

Seguidamente, se presenta la solución analítica de la ecuación (2.7), que está dada por (ver (Van Genuchten y Alves, 1982)),

$$C(\zeta, \tau) = \frac{1}{2} * C_0 * \exp(-\varepsilon \tau) \{P + \exp(\zeta + \lambda)Q\} \quad (2.13)$$

Con

$$P = \operatorname{erfc}\left[\frac{\zeta - \tau}{2\sqrt{\tau}}\right] - \operatorname{erfc}\left[\frac{\zeta + \lambda - \tau}{2\sqrt{\tau}}\right] \quad (2.14)$$

Y

$$Q = (1 + \tau + \zeta + \lambda) \operatorname{erfc}\left[\frac{\tau + \zeta + \lambda}{2\sqrt{\tau}}\right] - \frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\tau + \zeta + \lambda)^2}{4\tau}\right] - (1 + \tau + \zeta + 2\lambda) \operatorname{erfc}\left[\frac{\tau + \zeta + 2\lambda}{2\sqrt{\tau}}\right] + \frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\tau + \zeta + 2\lambda)^2}{4\tau}\right] \quad (2.15)$$

Solución Numérica de la Ecuación Convección-Dispersión.

El problema del transporte de contaminantes ha sido ampliamente estudiado y su teoría establecida desde hace tiempo. Sin embargo, las soluciones analíticas del fenómeno quedan restringidas a condiciones iniciales y de frontera muy simples. Obtener resultados para condiciones iniciales y de frontera más complicadas, donde dichas condiciones varían en el tiempo, requiere el uso de métodos numéricos para la solución de las ecuaciones, específicamente para este modelo se utilizará un esquema de segundo orden. Por lo anterior, se plantea un diseño de un esquema de diferencias finitas, (Strikwerda, 1989), (Smith, 1995), para la ecuación convección-dispersión para un problema de contorno, con el objeto de comparar la solución numérica obtenida, con la solución analítica del problema, expuesto en la sección anterior, y de esta forma validar el modelo que sería presentado en la herramienta que se va a diseñar.

Para la simulación numérica que se presentan en este apartado, se utilizan los valores de los parámetros, que pueden ser cambiados de acuerdo a los requerimientos del usuario, que se presentan en la Tabla 1. Que constituyen un problema típico de transporte de pesticida en una columna de suelo. Esto permitirá evaluar el funcionamiento de los métodos propuestos en este tipo de problemas.

Tabla 1. Parámetros de la ecuación.

Parametro	Valor	Unidades
l	variable	m
K_{OC}	0.100	$m^3 \text{ kg}^{-1}$
T_{50}	100	d
θ	0.40	--
$\nu\theta$	0.0125	$m \text{ d}^{-1}$
D_0	$4 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \text{ d}^{-1}$
α	0.005	m



f_{oc}	0.01	--
ρ	1400	Kg m ³
κ	0.34	--

Dónde:

l es la longitud capa de agua y pesticida añadida.

K_{OC} es el coeficiente de adsorción de referencia de la materia orgánica.

T_{50} es la vida media del compuesto.

θ es el contenido volumétrico de agua.

$v\theta$ es la velocidad del agua en los poros del suelo.

D_0 es el coeficiente de difusión en el agua.

α es la longitud de la dispersión.

f_{oc} es la materia orgánica contenida.

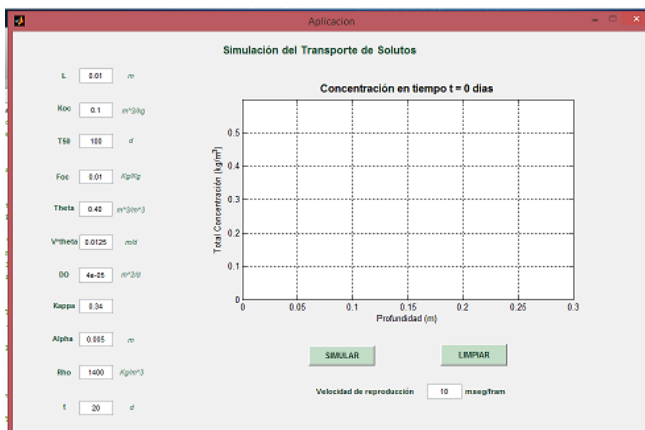
ρ es la densidad de la masa seca.

κ es el un factor de la matriz del terreno.

SOFTWARE DESARROLLADO

Para la simulación del modelo se desarrolla un software utilizando Matlab. El aplicativo implementado suministra la interfaz necesaria para que el usuario ingrese los parámetros deseados, que se listan en la Tabla 1, y que han sido descritos en la sección 2.3.

Figura 1. Panel principal del aplicativo



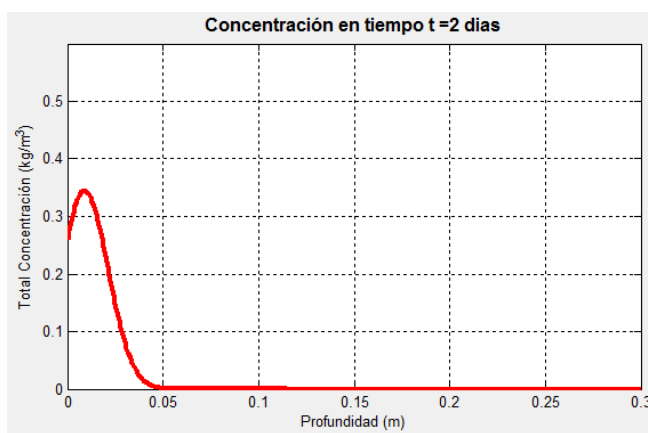
La figura 1 muestra el panel que ofrece la herramienta para ingresar los parámetros.

En la parte izquierda del panel, se encuentran 11 cuadros de texto editables donde se ingresan los valores de los parámetros, entre los cuales se encuentra, el tiempo t de simulación. Una vez establecidos todos los parámetros, en la derecha del panel se encuentra un componente de tipo axis, para realizar el despliegue de la gráfica correspondiente a los datos de entrada. La gráfica muestra el comportamiento de la concentración desde el tiempo cero (0), hasta el valor introducido en el cuadro de texto con la etiqueta t . En la gráfica se puede observar el comportamiento del soluto en cada instante de tiempo, y bajo la figura se encuentra otro cuadro de texto con la etiqueta, **velocidad de reproducción**. Modificando este valor puedo hacer que la animación del comportamiento del transporte del soluto se reproduzca rápida o lentamente. Esto facilita el análisis del comportamiento con diferentes parámetros de entrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

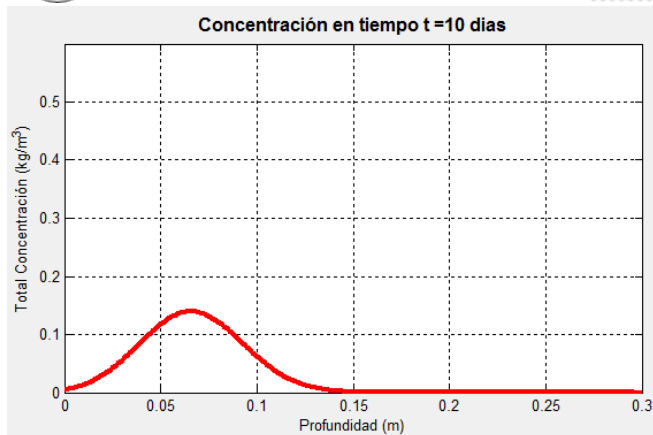
La figura 2 muestra los resultados obtenidos para un valor de $L = 0.01$ m, y $t = 2$ días.

Figura 2. Concentración para $L = 0.01$, $t = 2$



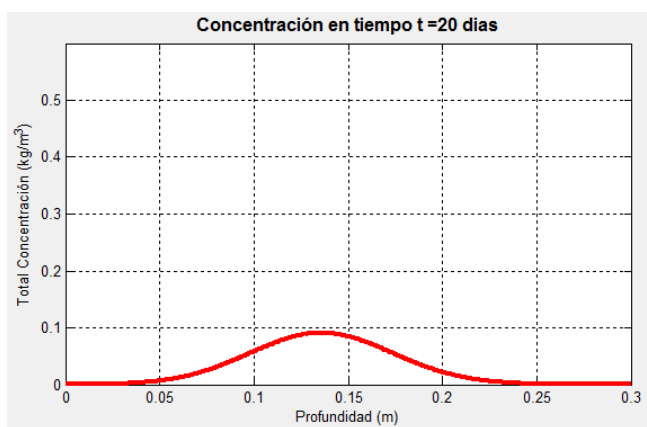
En la gráfica se puede apreciar que transcurridos 2 días la concentración es alta para los primeros centímetros de la columna de suelo, la concentración se despliega con el transcurrir de los días a capas inferiores de la columna descrita, pero con valores de concentración más bajos como se puede apreciar en la figura 2 y figura 3, en los cuales se muestran datos para valores de $L = 0.01$, y valores de $t = 10$ días y $t = 20$ días. Para el caso de $t = 10$ días puede observarse que la mayor concentración se encuentra sobre los 0.07 metros de profundidad, pero en la parte más superficial de la columna la concentración ha disminuido. Esto se puede apreciar en la figura 3.

Figura 3. Concentración para $L = 0.01$, $t = 10$



En la figura 4 se puede apreciar como la concentración para el día 20 es cercana a cero en los 0.05 metros iniciales, y ha aumentado en los 0.15 metros de profundidad, siendo sin embargo menor el valor de la concentración que en los primeros días. Al realizar la simulación en el software desarrollado se puede ver el valor de la concentración diaria, que disminuye y se propaga en profundidad, reduciendo diariamente los valores máximos.

Figura 4. Concentración para $L = 0.01$, $t = 20$



CONCLUSIONES

La solución analítica para la ecuación de gobierno dada en (2.7), permite modelar adecuadamente el comportamiento de la concentración de solutos, de acuerdo a los parámetros requeridos que han sido listados en la tabla 1. La implementación de la solución analítica permite simular el fenómeno y observar el comportamiento en cada instante de tiempo, desde un tiempo $T = 0$, hasta un tiempo $T = t$, siendo t , una parámetro de entrada. Variando parámetros como la longitud l de la capa de agua u pesticida, el comportamiento observado es diferente, al tener mayores valores de concentración en cada instante de tiempo. Los resultados obtenidos corresponden a uno de los 4 casos propuestos por (Freijer et.al., 1998). Se espera que la herramienta sea ampliada a todos los casos, y los parámetros de entrada estén relacionados directamente con los datos encontrados en los pesticidas comerciales,



para que pueda ser una herramienta útil no solo en el entorno académico y científico, sino para el profesional o técnico en el área que desee hacer buen uso del mismo. Dentro de los trabajos futuros se espera realizar simulaciones más realistas desde un punto de vista gráfico para lo cual se están estudiando técnicas de numéricas de modelado como los elementos finitos. Una vez implementada una herramienta funcional como todos los casos, se espera realizar implementaciones utilizando tanto software libre como multiplataforma, tanto en web como en dispositivos móviles para permitir su uso a diferentes profesionales, académicos o investigadores.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Laegreid, M. O.C. Bockman, O. Kaarstad. (1999) Agriculture, Fertilizers and Environment. CABI Publ., Wallingford and Norsk Hydro ASA. Oslo.

Andreu, M. A., Simulación. (2008). En: Metodologías activas. Universidad Politécnica de Valencia, 93-105.

Freijer, J.I., Veling, E.J.M., Hassanizadeh, S.M. 1998. Analytical solutions of the convection-dispersion equation applied to transport of pesticides in soil columns. Environmental modelling and software 13(1998)139-149.

Van Genuchten, M.Th., Alves, W.J. 1982. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation USDA Technical Bulletin 1661. US Government Printing Office, Washington DC.

Van Genuchten, M.Th., Parker, J.C. 1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 703-708.

Veling, E.J.M. ZEROCD and PROFCD. 1993. Description of two programs to supply quick information with respect to the penetration of tracers into the soil. Report no. 725206009. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, the Netherlands.

Toride, N., Leij, F.J., Van Genuchten, M.Th. 1995. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0. Research Report no. 137. US Salinity Laboratory, Riverside CA.

BBA. 1986. Seepage behaviour of plant protection products. Guidelines for the official testing of plant protection products. Part IV 4{2. Braunschweig, Germany.

EPA. 1978. Proposed guidelines for registering pesticides in the United States. Chapter (b) of Section 163.62{9. Federal Register 43(132), 29719.

Lindstrom, F.T., Boersma, L. 1971. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated porous medium. Soil Science 111, 192-199.



Jury, W.A., Russo, D., Streile, G., El Abd, H. 1990. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resour. Res.* 26, 13-20.

Rangel S., Joshua M., Ortiz, R. O., Villamizar, G. R. (2013). Manejo del ciclo de vida en productos agrícolas: caso cacao en Norte de Santander. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*. ISSN 1900-9178, 4 (2). pp: 6 - 22.

Toride, N., Leij, F.J., Van Genuchten, M.Th. 1993. Flux-averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1406-1409.

Walter, J. 1973. Regular eigenvalue problems with eigenvalue parameter in the boundary condition. *Mathematisch Zeitschrift* 133, 301-312.

Strikwerda, J.C. 1989. *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*. Wadsworth and Brooks/Cole.

Smith, G.D. 1995. *Numerical solution of partial differential equations: Finite Difference Methods*, Clarendon Press, Oxford.