



Ingeniería Ambiental



---

**UN MODELO DINÁMICO PARA EL DERRAME Y EVAPORACIÓN DE LÍQUIDOS VOLÁTILES APLICABLE AL ANÁLISIS DE RIESGO DE TIPO INDUSTRIAL**  
**A DYNAMIC MODEL FOR SPILL AND EVAPORATION OF VOLATILE LIQUIDS APPLICABLE TO INDUSTRIAL-TYPE RISK ASSESSMENT**

E.I. García-Pech, J.R. Hernández-Barajas\* y S. Ramos-Herrera

*División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Villahermosa-Cárdenas km 0.5 s/n, entronque a Bosques de Saloya, 86150, Villahermosa, México.*

Recibido 26 de Febrero de 2013; Aceptado 21 de Mayo de 2013

---

**Resumen**

En este estudio se presenta un modelo dinámico para la predicción del derrame y evaporación de un líquido volátil no hirviente. El modelo está basado en el modelo clásico de Webber y ha sido mejorado para incluir aspectos de expansión/contracción del charco. Además, y a diferencia de los modelos dinámicos disponibles, este modelo considera los cambios dinámicos en las propiedades termofísicas de la materia resolviendo al conjunto de ecuaciones como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. El modelo propuesto fue comparado con resultados numéricos y experimentales de estudios previos encontrando una correlación satisfactoria. Este modelo dinámico ha sido incorporado a un programa de cómputo desarrollado por el grupo de trabajo y cuyo propósito es la simulación del análisis de consecuencias en el contexto de un estudio de riesgo ambiental para predecir la magnitud del daño causado por accidentes industriales que se asocian a las emisiones, vertidos, fugas y derrames de especies tóxicas y contaminantes.

*Palabras clave:* modelo dinámico, líquido volátil, evaporación, análisis de consecuencias, estudio de riesgo.

---

**Abstract**

This study presents a dynamic model for prediction of the spill and evaporation of the non-boiling volatile liquid. The model is based on the classical model of Webber and it has been improved to comprise aspects of expansion/contraction of the pool. Moreover, in contrast to other available dynamic models, this model considers the transient changes in thermo-physical properties of matter by solving the set of equations as a system of ordinary differential equations. The proposed model here was compared with experimental and numerical results of previous studies obtaining a satisfactory agreement. This dynamic model has been incorporated into a computer program developed by the working group whose purpose is to simulate the consequence analysis related to the environmental risk assessment in order to predict the extent of damage caused by industrial accidents associated with emissions, leaks and spills of toxic and pollutant species. *Keywords:* dynamic model, volatile liquid, evaporation, consequence analysis, risk assessment.

---

---

\*Corresponding author. E-mail: roberto.hernandez@ujat.mx  
99-33-54-43-08

## 1 Introducción

Un modelo matemático de tipo mecanístico está basado en un enfoque teórico o deductivo. En él, los principios y teorías fundamentales que rigen el sistema junto con suposiciones simplificadas, son usados para derivar relaciones matemáticas entre las variables conocidas que son significativas. El modelo resultante puede ser calibrado usando datos históricos de sistemas reales y que puede ser validado usando datos adicionales. Las predicciones pueden ser hechas con intervalos de confianza predefinidos. En contraste a los modelos empíricos, los modelos reflejan cómo los cambios en las variables de respuesta del sistema están relacionados con los cambios en las variables independientes que ejercen influencia sobre éste (Khandan, 2001). En el análisis de consecuencias propio de un estudio de riesgo ambiental, los modelos matemáticos han sido especialmente útiles para predecir la magnitud del daño causado por accidentes industriales que se asocian a las emisiones, vertidos, fugas y derrames de especies tóxicas y contaminantes. Entre éstos, el derrame y evaporación de líquidos volátiles podría considerarse como uno de los accidentes más comunes en la industria. En referencia a los modelos para la predicción del derrame y evaporación de líquidos volátiles, Mackay y Matsugu (1973) consideran los procesos de transferencia de calor y de masa. Estos autores desarrollaron modelos que predicen la tasa de evaporación y la temperatura del líquido realizando experimentos con líquidos como el agua y gasolina. Años más tarde Reijnhart y col. (1979) desarrollaron un modelo para describir la evaporación de líquidos volátiles en sitios abiertos. El método resultó satisfactorio para explicar el aumento en la tasa de evaporación del líquido volátil. Después, Raj (1981) realizó una revisión de varios escenarios de descargas y los modelos aplicables. Los tipos de descargas consideradas fueron: una emisión instantánea, una emisión semicontinua y una emisión continua. Además, los tipos de descargas fueron analizados en el suelo al considerar el flujo de calor como constante; así como también al considerar la geometría y las condiciones del lugar donde se originó la fuga. Los tipos de suelo que se consideraron fueron: suelos lisos, terrenos planos e impermeables y, en caso de que el derrame ocurriera en el agua, se supuso que no existe movimiento del charco. Posteriormente, Stilver y Mackay (1984) desarrollaron un modelo para determinar la tasa de evaporación de descargas de hidrocarburos y mezclas de petróleo. Este modelo se basa en la teoría de la transferencia

de masa, la cual relaciona la fracción evaporada a la exposición de evaporación. Las dimensiones de la tasa de evaporación se deben principalmente a las condiciones de turbulencia atmosférica, el volumen derramado y el área afectada. Además, los autores describieron los procedimientos experimentales para determinar la tasa de evaporación a partir de una mezcla de líquidos. Entre los modelos de evaporación más utilizados en el análisis de consecuencias se encuentran el trabajo de Kawamura y Mackay (1987). Este modelo incorpora por primera vez los balances acoplados de masa y energía en la estimación de la tasa de evaporación de un líquido volátil y no volátil como resultado de las descargas en la superficie. Este trabajo muestra dos modelos para determinar la tasa de evaporación, el modelo de evaporación directa y el modelo de temperatura superficial. Otro modelo en estado estacionario similar al de Kawamura y Mackay es el modelo presentado por Cavanaugh y col. (1994), el cual ha sido empleado para modelar derrames de hidrocarburos. Posteriormente, Reinke y Brosseau (1996) desarrollaron un modelo estacionario a partir de una hoja de cálculo, el cual predice las concentraciones del contaminante en el aire que es característico del derrame de líquidos volátiles al interior de edificios. Tres modelos de transferencia fueron comparados para predecir el flujo de evaporación: la teoría de la transferencia total, de la placa plana y de la penetración. Los modelos fueron comparados entre sí, así como también con los modelos originales de Kawamura y Mackay (1987). El primer modelo dinámico que involucra los cambios en las dimensiones del derrame producido fue el modelo de Webber (2000). El modelo describe la extensión y tasas de evaporación de un charco líquido, de forma circular y de eje asimétrico, ya sea en la tierra o en el agua. Posteriormente, el modelo original de Kawamura y Mackay fue convertido en un modelo dinámico dentro del programa de cómputo ALOHA (Thomas y col. 2005). Recientemente, Brambilla y Manca (2009), publicaron mejoras significativas al modelo de Webber, reportando una predicción superior al compararlo con datos experimentales.

Este trabajo contempla una mejora al modelo de Webber, en la expansión y evaporación del charco de acuerdo a las sugerencias de Brambilla y Manca (2009). Sin embargo, y a diferencia del trabajo de Brambilla y Manca, se expresa al conjunto de ecuaciones del modelo como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias sin desprestigiar los pequeños cambios dinámicos en las propiedades termofísicas. El presente trabajo contribuye al desarrollo de un

modelo dinámico más preciso, en la cual se consideren las variaciones del volumen, radio y temperatura del charco sin menospreciar el efecto de la temperatura en las propiedades de la materia. Como meta final de esta investigación, los modelos desarrollados en este estudio fueron incluidos en una interfaz gráfica de usuario denominada IIK Simulator 1.0 (García-Pech, 2010).

## 2 Metodología

### 2.1 Descripción del modelo de evaporación

El modelo de evaporación aquí propuesto, está basado en los procesos de transferencia de calor y masa, y principalmente en el trabajo realizado por Kawamura y Mackay (1987) en donde los autores realizan una serie de suposiciones y en la que consideran que el charco se mantiene en estado estacionario. Las variables dinámicas estudiadas se realizaron a partir del trabajo de Webber, y posteriormente se incluyeron a la mejora del modelo de Kawamura y Mackay, en donde se consideran las variables dinámicas del charco. El modelo consiste en estimar la tasa de evaporación de un líquido no hirviente, y en el cual se consideran las variables que están en función del tiempo, estas variables afectan a la tasa de evaporación, entre las cuales podemos mencionar el espesor y radio del charco, el balance de masa de un líquido no hirviente y de todos los mecanismos de transferencia de calor.

### 2.2 Consideraciones geométricas para estimar el espesor del charco

El espesor del charco es representado a partir de la definición de la densidad, en términos de la masa y el volumen de una especie, considerando que el volumen del charco es de área de sección transversal circular (un volumen cilíndrico). Si se considera a la densidad del líquido como constante, la estimación del espesor del charco puede darse a partir de la Ec. (1).

$$\frac{dh}{dt} = h \left( \frac{1}{M_{pool}} \frac{dM_{pool}}{dt} - \frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \right) \quad (1)$$

### 2.3 Balance de masa del líquido volátil en el charco

Para poder resolver la Ec. (1) se requiere de evaluar las razones de cambio de masa y del radio del charco. Con

respecto a la razón de cambio de la masa, se propone un simple balance de masa en estado no estacionario:

$$\frac{dM_{pool}}{dt} = S - E_{vap} \quad (2)$$

La tasa de descarga depende de la fuente del derrame mientras que la tasa de evaporación depende de la velocidad de transferencia de masa. En el modelo original de Webber se incluye, en el balance de masa, un tercer término que corresponde a la tasa de disolución en agua. En este trabajo se considera únicamente la formación de un charco sobre el suelo por lo que se considera que dicha tasa es despreciable.

### 2.4 Tasa de descarga del líquido volátil

La tasa de descarga del líquido volátil desde el punto de derrame puede ser instantánea, discontinua o continua. Una descarga instantánea se aproxima simplemente con una condición inicial para la masa del charco:

$$\begin{aligned} M_{pool} &= M_{pool,0}, & @t = 0 \\ S &= 0, & @t \geq 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Por su parte, para una descarga continua, se considerarán tres posibilidades de representación matemática: una descarga continua y constante, una descarga continua y variable en razón de perturbaciones tipo escalón, y una descarga continua y variable en razón de una perturbación tipo senoidal. Como podría suponerse, la descarga continua y constante se modelará por:

$$S = S_0, \quad @t \geq 0 \quad (4)$$

Además, una descarga continua y variable exhibiendo perturbaciones tipo escalón se modelará por:

$$\begin{aligned} S &= S_0 & @0 \leq t < t_1 \\ S &= S_1 & @t_1 \leq t < t_2 \\ &M & \\ S &= S_{N_p-1} & @t_{N_p-1} \leq t < t_{N_p} \\ S &= S_{N_p} & @t_{N_p} \leq t < t_{N_p+1} \end{aligned} \quad (5)$$

Finalmente, una descarga continua y variable de tipo senoidal se modelará por:

$$S = S_0 + A_\lambda \text{sen} \left( 2\pi \frac{t}{\lambda} \right) \quad @t \geq 0 \quad (6)$$

### 2.5 Tasa de evaporación del charco

El calor de evaporación  $Q_{evap}$  es la relación entre la tasa de evaporación ( $E_{vap}$ ) y el calor de vaporización ( $\Delta H_{vap}$ ). Por su parte, la vaporización del líquido es una función de la temperatura del charco. La temperatura del charco está en función del tiempo también por lo que  $E_{vap}$  puede derivarse matemáticamente para obtener la EDO respectiva:

$$\frac{dE_{vap}}{dt} = E_{vap} \left[ \frac{1}{Q_{evap}} \frac{dQ_{evap}}{dt} - \frac{1}{\Delta H_{vap}} \frac{d\Delta H_{vap}}{dt} \right] \quad (7)$$

Para estimar la EDO anterior, se requiere evaluar las derivadas del calor evaporación y de la entalpía de vaporización ( $\Delta H_{vap}$ ) en función del tiempo. En el modelo de Kawamura y Mackay (1987, después de Mackay y Matsugu, 1973), el calor de evaporación está representado por la siguiente ecuación:

$$Q_{evap} = 0.00438\pi S C^{-2/3} u^{7/9} r^{17/9} \frac{MW_L P_{vap,T_{pool}}}{RT_{pool}} \Delta H_{vap,T_{pool}} \quad (8)$$

La derivada del calor de evaporación (Ec. 8) con respecto al tiempo es:

$$\frac{dQ_{evap}}{dt} = Q_{evap} \left[ \frac{17}{9} \frac{1}{r} \frac{dr}{dt} + \frac{dT_{pool}}{dt} \left( \frac{1}{\Delta H_{vap}} \frac{d\Delta H_{vap}}{dT_{pool}} + \frac{1}{P_{vap}} \frac{dP_{vap}}{dT_{pool}} - \frac{1}{T_{pool}} \right) \right] \quad (9)$$

### 2.6 Balance de momentum para estimar la expansión del charco

Con respecto al balance de momentum, el modelo de DNV Software (DNV, 2006) considera que la velocidad de expansión o ensanchamiento del charco se puede determinar si se supone que ésta puede regirse por la ley de la caída libre de los cuerpos (*i.e.*, velocidad inicial de expansión es igual a cero y la resistencia del medio a la expansión es despreciable).

$$\frac{dr}{dt} = u\phi_2(\varepsilon_r) \quad (10)$$

### 2.7 Balance de energía para estimar la temperatura del charco

De acuerdo al modelo de Webber, la razón de cambio de la temperatura del charco  $T_{pool}$  se representa por:

$$\frac{dT_{pool}}{dt} = \frac{Q_{net}}{M_{pool} C_{pL}(T_{pool})} \quad (11)$$

Esta ecuación es integrada para obtener la temperatura del charco como una función del tiempo, con las limitaciones que no pueden exceder el punto de ebullición del líquido. En sentido estricto, la Ec. (10) supone que el radio del charco ve afectada su velocidad de expansión (estancamiento) por un factor de resistencia en función de la rugosidad, es decir del tipo de superficie en donde ocurre el derrame. El calor neto es la suma de todos los calores resultantes de los tres mecanismos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación, más el calor sensible derramado del líquido menos el calor perdido por la evaporación:

$$Q_{net} = Q_{cond} + Q_{conv} + Q_{rad} + Q_{sol} + Q_{spill} - Q_{evap} \quad (12)$$

### 2.8 Calor sensible proveniente del derrame

Cuando se llevan a cabo emisiones continuas, la tasa de flujo de calor del líquido descargado se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$Q_{spill} = S \left[ C_{pL,T_{spill}} (T_{spill} - T_K) - C_{pL,T_{pool}} (T_{pool} - T_K) \right] \quad (13)$$

### 2.9 Transferencia de calor por convección

El método de Fleischer (1980) es usado para calcular la tasa de calor por convección entre el aire y el charco. Este proceso de transporte es modelado como si el charco fuera una placa plana de longitud  $L$ . Dos tipos de condiciones de frontera pueden ocurrir: laminar o turbulento. Ambas condiciones de frontera son tomadas en cuenta para este modelo. El calor de convección se calcula por:

$$Q_{conv} = \lambda_a Nu \frac{\pi r^2}{L} (T_a - T_{pool}) \quad (14)$$

### 2.10 Transferencia de calor por conducción

En la aproximación de la conducción vertical, solo la superficie bajo el charco modifica su temperatura, mientras que la porción descubierta permanece a la temperatura inicial. En este caso se puede emplear la ecuación de difusión de calor para representar este fenómeno:

$$\frac{dT_{surf}}{dt} = \alpha_s \frac{d^2 T_{surf}}{dz^2} \quad (15)$$

Webber (1990) propone una solución analítica para el calor de conducción a partir de la integración de los

cambios de temperatura expresados por la Ec. (16).

$$Q_{cond}(t) = -\frac{\kappa\varphi(t)}{\sqrt{\pi\alpha t}} \left\{ -A(t) - tA'(t) + t^2 \frac{A''(t)}{6} \right\} \quad (16)$$

### 2.11 Transferencia de calor por radiación

Durante el día, el charco puede ganar calor de la radiación de onda larga la cual pueden hacer una pequeña contribución. Durante la noche cuando no hay radiación solar y la temperatura del aire está más fresca que la del charco, este calor se perderá. La tasa de calor de entrada de la radiación solar  $Q_{solar}$  es calculada por:

$$Q_{solar} = \pi r^2 C_{solar} \quad (17)$$

Por su parte, la tasa de calor de aporte/pérdida de radiación de onda larga es calculado como:

$$Q_{long} = \varepsilon\sigma(T_a^4 - T_{pool}^4)\pi r^2 \quad (18)$$

La tasa de calor total de entrada está dada por:

$$Q_{rad} = Q_{solar} + Q_{long} \quad (19)$$

## 3 Resultados y discusión

El modelo para el derrame de un líquido volátil considera la formación de un charco de área de sección transversal circular el cual está sujeto a pérdidas y ganancias de calor en forma de radiación, calor sensible y calor latente. Este modelo considera las variables dinámicas del charco, por lo que dentro del software IIK Simulator 1.0, el modelo dinámico es una de las mejoras del modelo. Para mostrar las nuevas capacidades del modelo y con fines de comparación, se seleccionaron dos especies químicas con diferente grado de volatilidad, *i.e.*, el n-hexano, un alcano de volatilidad media, y el n-pentano, un

alcano altamente volátil. Para las simulaciones, las condiciones iniciales del modelo de evaporación para ambas especies químicas analizadas se muestran en la Tabla 1.

Las condiciones meteorológicas y del sitio del derrame que influyen en la evaporación del líquido volátil fueron seleccionadas de acuerdo a la información experimental presentada por Kawamura y Mackay (1987). Entre las condiciones meteorológicas requeridas se puede mencionar a la velocidad del viento, la temperatura y presión atmosférica así como la nubosidad. Por su parte, las condiciones del entorno incluyen, entre otras variables, a las coordenadas geográficas, la hora del derrame del material, la zona horaria, la fecha del derrame, así como el tipo de suelo sobre el cual ocurre el derrame (ver Tabla 2).

### 3.1 Simulación con perturbaciones tipo escalón y senoidal en el flujo de entrada al charco de n-pentano y n-hexano

La dinámica del derrame de n-pentano y n-hexano fue analizada con un flujo de entrada de la misma especie hacia el charco en formación presenta perturbaciones tipo escalón y senoidal. En un principio, el flujo de entrada de n-pentano hacia el charco es 0.0074 kg s<sup>-1</sup>, permaneciendo de forma estacionaria durante los primeros 7 200 s; después muestra un aumento del 20% (S=0.0090 kg s<sup>-1</sup>) permaneciendo así durante otros 7 200 s; posteriormente el flujo sufre una disminución hasta alcanzar el flujo inicial durante otros 7 200 s. Mientras que para perturbación senoidal el flujo del charco de pentano muestra que durante los primeros 7 200 s, el flujo de pentano se mantuvo en estado estacionario con un valor de 0.0083 kg s<sup>-1</sup>. Sin embargo, el flujo del pentano incrementó un 20% durante los otros 7 200 s. Posteriormente, el flujo másico del pentano tiene una nueva disminución, con un valor mucho más bajo que el flujo másico inicial.

Tabla 1. Condiciones iniciales del modelo para la simulación de las dos especies químicas.

Variable	n-Hexano	n-Pentano
Masa del charco, kg	20.43	20.43
Radio del charco, m	0.47	0.41
Temperatura del charco, K	292.6	290.3
Espesor del charco, m	0.05	0.06
Calor de evaporación, W	3.65	2.78
Tasa de evaporación, kg s <sup>-1</sup>	0.010	0.0075

Tabla 2. Información detallada para la simulación del derrame y evaporación de un líquido volátil.

Tipo de información	Descripción
Condiciones meteorológicas	
Velocidad del viento, $\text{m s}^{-1}$	4
Temperatura del aire, $^{\circ}\text{C}$	25
Factor de cobertura de nube, %	20
Presión atmosférica, bar	1.013
Condiciones del entorno	
Coordenadas del lugar del derrame	17°00'00" Latitud 92°00'00" Longitud
Factor de zona horaria	+5
Hora del derrame	9:15 a.m.
Tipo de suelo	Concreto
Correlaciones empleadas para la estimación de propiedades físicas*	
Difusividad en aire	Correlación de Wilke y Lee
Conductividad térmica	Método de Sastri
Entalpía de vaporización	Método de Pitzer

\*Correlaciones citadas en Poling y col. (2000).

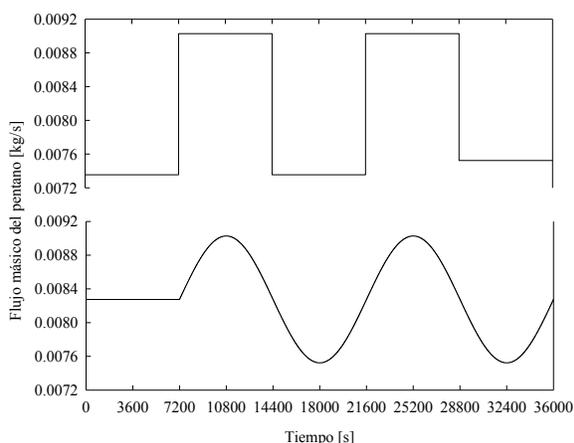


Fig. 1. Flujo másico del n-pentano ( $\text{kg s}^{-1}$ ), con perturbaciones tipo escalón y senoidal, durante un tiempo de simulación de 10 h.

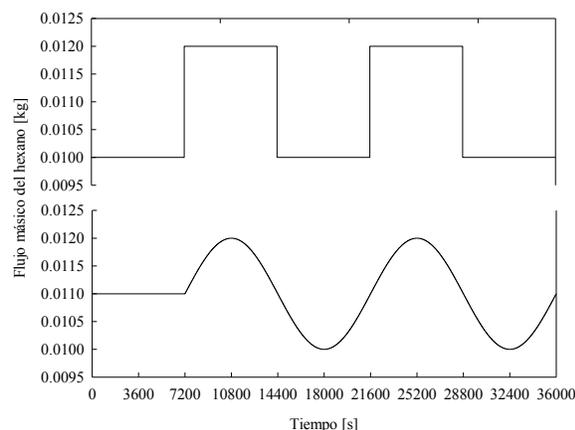


Fig. 2. Flujo másico del n-hexano ( $\text{kg s}^{-1}$ ), con perturbaciones tipo escalón y senoidal, durante un tiempo de simulación de 10 h.

Después, a un tiempo de simulación de 21 600 s el flujo másico de pentano aumenta nuevamente. La simulación considera que existe un flujo másico continuo desde la fuente del derrame.

Mientras que para n-hexano, el flujo de entrada al charco es considerado como  $0.01 \text{ kg s}^{-1}$  durante los primeros 7 200 s, posteriormente el flujo es incrementado un 20% ( $S = 0.012 \text{ kg s}^{-1}$ ) permaneciendo constante por 7 200 s; después, el

flujo es disminuido nuevamente al flujo inicial durante otros 7 200 s. Finalmente, se repite nuevamente la secuencia, tal y como se aprecia en la Fig. 2. Sin embargo, para perturbaciones de tipo senoidal para n-hexano, se muestra la respuesta dinámica del flujo másico que permanece en el charco durante la evaporación. La simulación considera que existe un flujo másico continuo desde la fuente del derrame.

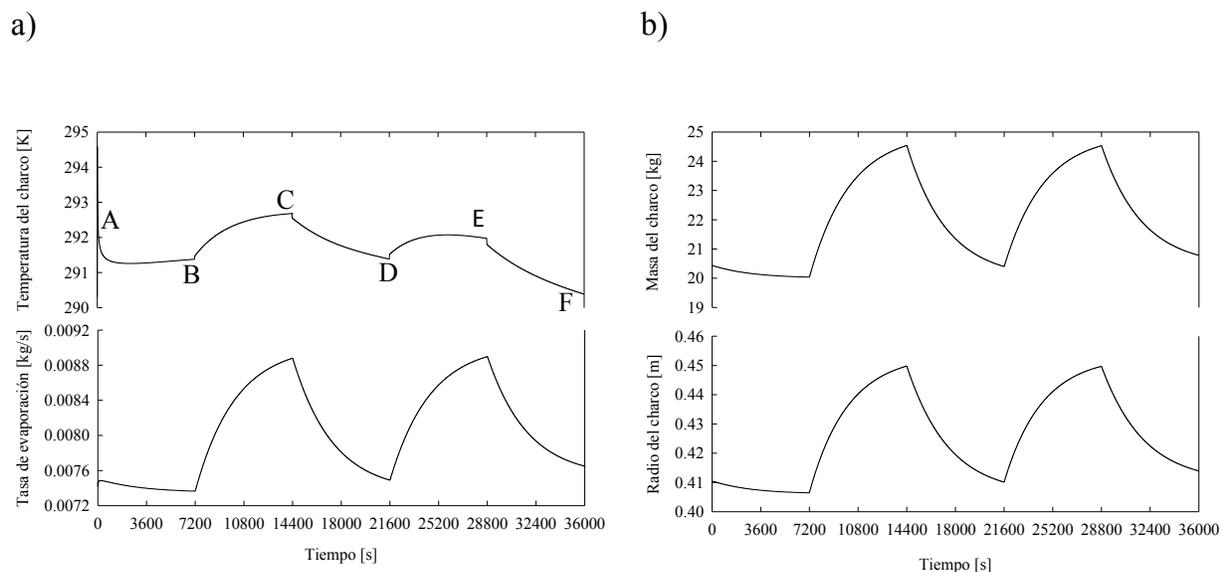


Fig. 3. Efecto de perturbaciones tipo escalón en el flujo de entrada sobre: a) Temperatura y tasa de evaporación del n-pentano; b) masa y radio del charco.

### 3.2 Efecto del flujo másico con perturbaciones escalón y senoidal en las variables dinámicas del charco del n-pentano

Al principio de la simulación, la temperatura del charco se considera igual a la temperatura ambiente (ver punto A de la Fig. 3a). Debido a la evaporación, el charco pierde calor como consecuencia del cambio del líquido a gas, con lo cual la temperatura del charco comienza a descender. Entre los Puntos A y B de la misma figura se aprecia una respuesta inversa de muy pequeña magnitud y la temperatura del charco al final de las dos horas (los primeros 7 200 s) es de 291.3 K. Una vez que el flujo de derrame se incrementa un 20%, la temperatura del charco aumenta, esto debido al calor sensible que adiciona el flujo de entrada dado que su temperatura es considerada igual a la temperatura ambiente. Por ello, al cabo de 14 400 s de simulación, la temperatura del charco incrementa a 292.6 K (Punto C). Como resultado del segundo cambio escalón en el flujo (una disminución al valor inicial), la temperatura del charco disminuye hasta 291.5 K, un valor similar alcanzado por la temperatura antes del primer cambio escalón. Obsérvese en la Fig. 3a (entre los puntos D y E) que un nuevo incremento del 20% en el flujo, idéntico en magnitud al incremento realizado en el punto B, no muestra una tendencia similar ya que la temperatura del charco no alcanza la temperatura final exhibida en el punto C y su valor final es de 291.9

K. Finalmente, un nuevo decremento en el flujo en el punto E trae como consecuencia una caída abrupta de la temperatura del charco, hasta alcanzar el valor de 290.2 K (Punto F) al cabo de 36 000 s de simulación (10 horas de derrame).

Por su parte en la misma Fig. 3a, la tasa de evaporación muestra perturbaciones más uniformes a diferencia de la temperatura del charco. Un incremento de flujo de derrame de 20% se traduce en un incremento porcentual tal y como sucede con la tasa de evaporación (de  $0.0075 \text{ kg s}^{-1}$  de la tasa inicial a  $0.0090 \text{ kg s}^{-1}$ ). La tasa de evaporación con un flujo de  $0.0075 \text{ kg s}^{-1}$  fue estimada como  $8\,536.1 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Este valor es razonablemente similar a la tasa de evaporación estimada por el modelo de estado estacionario de Kawamura y Mackay (1987) quienes estimaron una tasa de  $9\,945.8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para el método directo, mientras que estimaron un valor de  $15\,019.9 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  con el método de temperatura superficial. En referencia al comportamiento de la masa de pentano derramado y el radio del charco que se forma, en la Fig. 3b, se puede observar que la masa inicial del pentano tiene una pequeña disminución durante los primeros 7 200 s (de 20.43 kg a 20.03 kg); sin embargo, la masa se incrementa debido a la entrada de flujo hacia el charco durante los otros 7 200 s; posteriormente hubo una disminución en la masa del pentano, sin alcanzar el valor inicial en estado estacionario (20.4 kg versus 20.3 kg durante los 21 600 s).

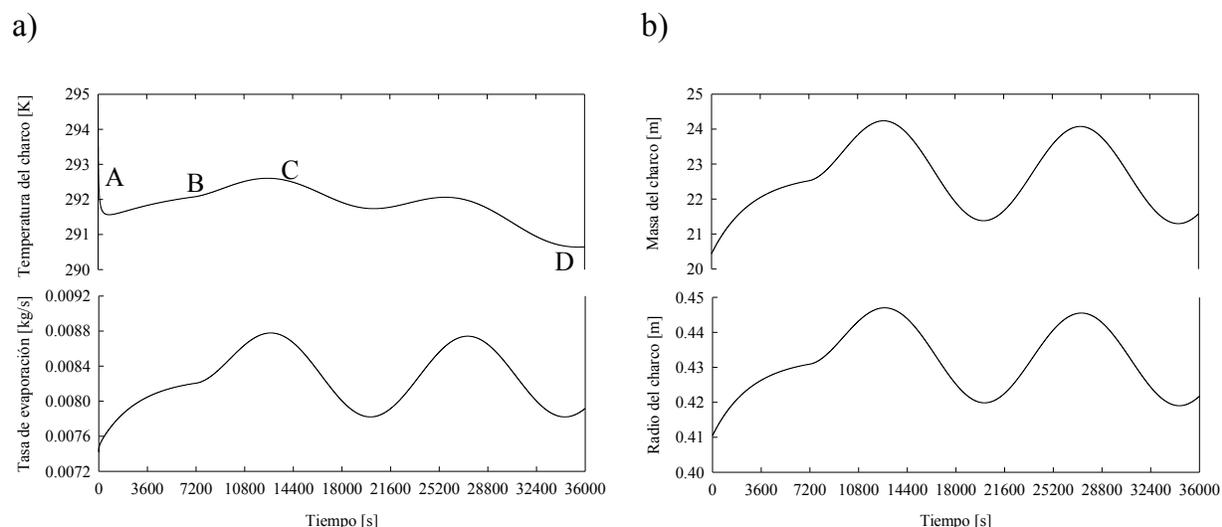


Fig. 4. Efecto de perturbaciones de tipo senoidal en el flujo de entrada sobre: a) Tasa de evaporación del n-pentano y temperatura del charco; b) Masa y radio del charco con un tiempo de simulación de 10 h.

En la Fig. 3b se muestra también a las tendencias dinámicas del radio del charco, las cuales son similares a la masa del pentano, debido a la proporción entre el volumen derramado y el área de sección transversal del charco.

Por otro lado, los efectos de las perturbaciones de tipo senoidal sobre la temperatura del charco se observa una respuesta inversa entre los puntos A y B (Fig. 4a) de menor magnitud que en el caso de las perturbaciones tipo escalón y la temperatura del charco después de 7 200 s fue de 291.6 K, esto debido a que existe un fenómeno de la transferencia de calor de la atmósfera al charco. Cuando el flujo másico de pentano se incrementa un 20%, la temperatura del charco aumenta; se puede observar entonces que entre los puntos B y C (de 10 800 s a 14 400 s de la Fig. 4a) el charco se calentó debido a las condiciones meteorológicas presentadas en la Tabla 2. La temperatura final del charco al finalizar la simulación de pentano fue de 290.6 K (ver punto D). Por su parte, la tasa de evaporación exhibe un aumento considerable durante los primeros 7 200 s; sin embargo, el flujo es incrementado un 20%, por lo que la tasa de evaporación aumenta considerablemente, para disminuir nuevamente a otros 7 200 s. En particular el incremento del flujo de derrame de 20% se traduce en un incremento similar en la tasa de evaporación (de  $0.0075 \text{ kg s}^{-1}$  de la tasa inicial a  $0.0090 \text{ kg s}^{-1}$ ). La tasa de evaporación final de pentano fue de  $8 493.6 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Estos valores se aproximan a los resultados experimentales de Kawamura y Mackay (1987).

En la Fig. 4b se puede observar que la masa de pentano pasó de 20.43 a 22.52 kg; al principio tiene un incremento durante las dos primeras horas (7 200 s) posteriormente esa masa de hexano aumentó (al final de los 14 400 s) debido a la entrada de flujo de hexano hacia el charco; después hubo una disminución en el flujo hacia el charco, por lo cual la masa del hexano disminuyó sin alcanzar el valor de la masa inicial (20.43 kg versus 21.65 kg a los 21 600 s). Por otro parte, debido a la cantidad de material que se derrama y a la entrada de flujo que existe hacia el charco, el radio del mismo se ve afectado. En la Fig. 4b se observan también las tendencias dinámicas del radio del charco, las cuales son similares debido a la proporción entre el volumen y el área de sección transversal del charco.

### 3.3 Efecto del flujo másico con perturbaciones escalón y senoidal en las variables dinámicas del charco del n-hexano.

Al principio, la temperatura del charco se considera igual a la temperatura ambiente (punto A). Debido a la evaporación, el charco pierde calor como consecuencia del cambio de fase, por lo que la temperatura del charco comienza a descender. Entre los Puntos A y B se aprecia una respuesta inversa de muy pequeña magnitud y la temperatura del charco al final de los primeros 7 200 s es de 292.6 K. Una vez que el flujo de derrame se incrementa un 20%, la temperatura del charco se incrementa debido al calor

sensible que adiciona el flujo de entrada dado que su temperatura es considerada igual a la temperatura ambiente. Por ello, al cabo de 14 400 s de simulación, la temperatura del charco incrementa a 293.7 K (Punto C). Como resultado del segundo cambio escalón en el flujo (un decremento al valor inicial), la temperatura del charco disminuye hasta 292.5 K, un valor similar alcanzado por la temperatura antes del primer cambio escalón. Sin embargo, debe notarse en la Fig. 5a (entre Puntos D y E) que un nuevo incremento del 20% en el flujo, idéntico en magnitud al incremento realizado en el punto B, no muestra una tendencia similar ya que la temperatura del charco no alcanza la temperatura final exhibida en el punto C y su valor final es de 292.8 K. Finalmente, un nuevo decremento en el flujo en el punto E trae como consecuencia una caída abrupta de la temperatura del charco, hasta alcanzar el valor de 291.2 K (Punto F) al cabo de 36 000 s de simulación (10 horas de derrame). Una posible causa de que perturbaciones escalón de la misma magnitud y sentido no permitan que el sistema de estudio alcance el mismo valor de estado estacionario para la temperatura del charco, es reconocer que la mayor parte del calor que entra al mismo proviene de la radiación solar. Como se estableció en la Tabla 2, la hora inicial del derrame es 9:15 a.m. y a medida que el tiempo transcurre, la energía radiante alcanza un máximo alrededor del mediodía para después disminuir paulatinamente hasta el anochecer. Nótese que, al cabo de 6 horas de derrame (Punto D de la

Fig. 5.a), la radiación solar ha disminuido al grado de que no provee suficiente calor al charco el cual, por sí mismo, está perdiendo calor debido a la evaporación del líquido volátil. Como resultado, a partir del punto D es notable la disminución de la temperatura del charco.

Por su parte, en la Fig. 5a, a diferencia de la temperatura del charco, la tasa de evaporación muestra perturbaciones más uniformes. En particular, un incremento del flujo de derrame de 20% se traduce en un incremento porcentual similar en la tasa de evaporación (de  $0.01 \text{ kg s}^{-1}$  de la tasa inicial a  $0.0119 \text{ kg s}^{-1}$ ). La tasa de evaporación del hexano con un flujo de  $0.01 \text{ kg s}^{-1}$  fue estimada como  $9\,578.5 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Este valor es considerablemente superior a la tasa de evaporación estimada por el modelo de estado estacionario de Kawamura y Mackay (1987) quienes estimaron una tasa de  $8\,606.1 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  por el método directo, mientras que estimaron un valor de  $11\,053.8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  con el método de temperatura superficial. En la Fig. 5b se puede observar que el comportamiento de la masa fue de manera escalonada. Durante las primeras dos horas, la masa inicial fue 20.43 kg, misma que aumentó (después de 7 200 s) debido a la entrada de flujo de hexano hacia el charco; posteriormente, hubo una disminución en la entrada de flujo hacia el charco por lo que la masa de n-hexano disminuyó también aunque sin alcanzar el valor de estado estacionario original (valor inicial de 20.43 kg versus 20.62 kg a los 21 600 s).

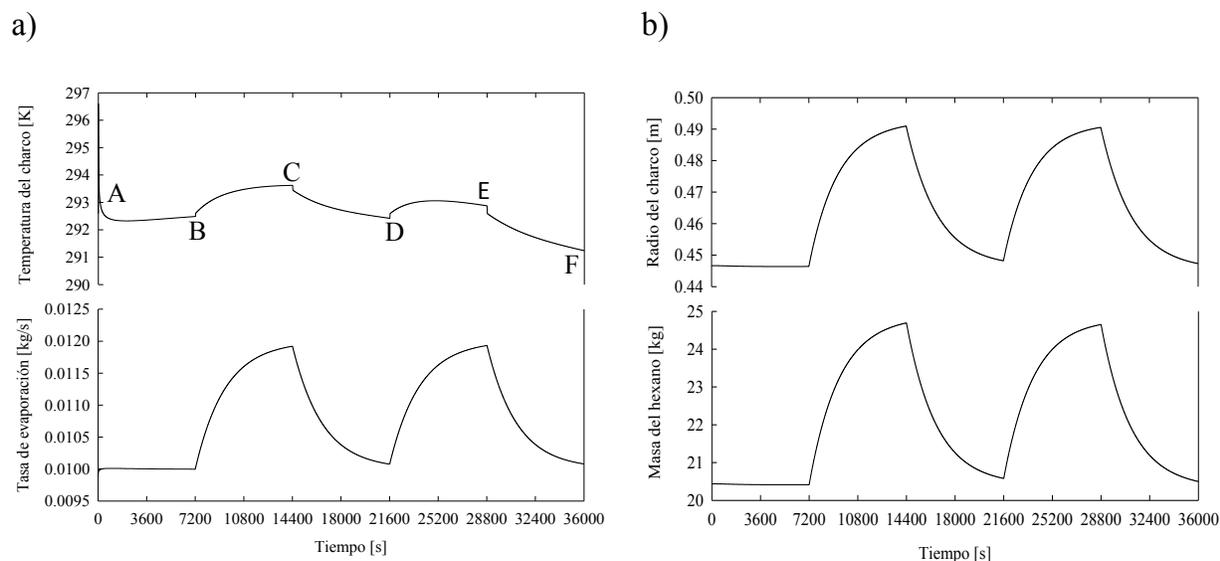


Fig. 5. Efecto de perturbaciones tipo escalón en el flujo de entrada sobre: a) Temperatura del charco y tasa de evaporación del n-hexano; b) Masa del hexano y radio del charco con un tiempo de simulación de 10 h.

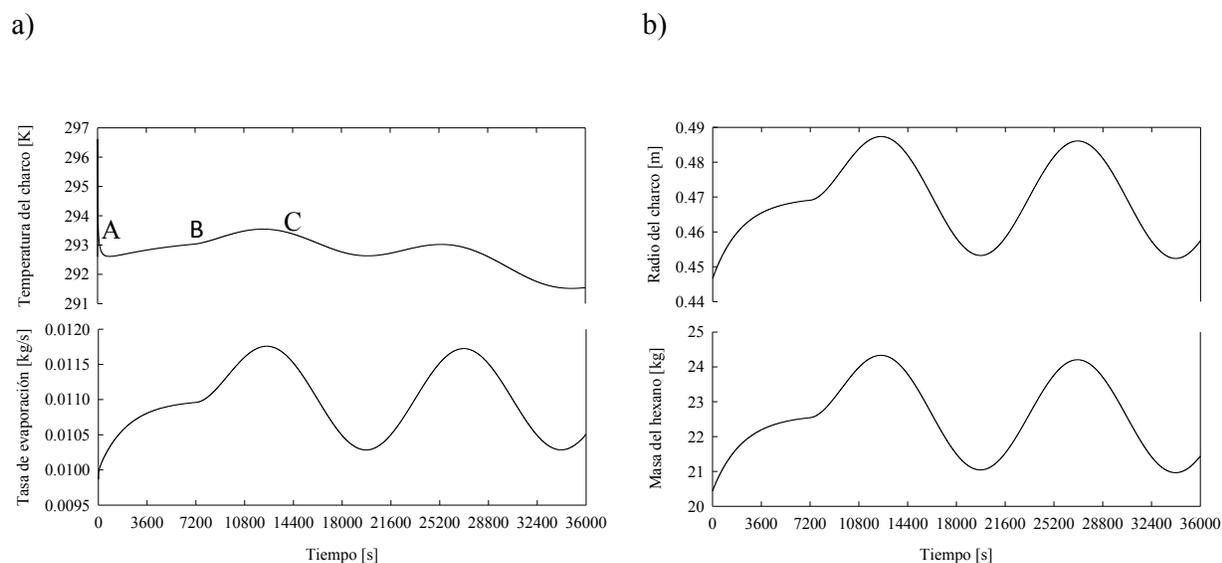


Fig. 6. Efecto de perturbaciones senoidal sobre el flujo de entrada al charco sobre: a) Temperatura del charco y tasa de evaporación del n-hexano; b) Masa del n-hexano y radio del charco.

Se observó que al inicio de la simulación la masa inicial afecta considerablemente la tasa de evaporación cuando se mantiene una entrada de flujo constante. Además, en la Fig. 5b se muestran las tendencias dinámicas del radio del charco, las cuales son similares debido a la proporcionalidad entre el volumen del charco y el área de sección transversal del mismo.

Por otra parte, para perturbaciones de tipo senoidal, la temperatura del charco al inicio de la simulación es 293.8 K (ver Punto A de la Fig. 6a), esto debido a que existe una relación en la transferencia de calor de la atmósfera al charco. Se puede observar que en el rango de los 10 800 s y los 14 400 s (Puntos B y C), el charco se calentó debido a que la mayor radiación se recibió a esa hora (Punto B), de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 2. Posteriormente, la temperatura del charco comenzó a disminuir, con lo cual éste comenzó a enfriarse notablemente ya que la radiación fue mínima. La temperatura final del charco al finalizar la simulación de hexano fue de 291.5 K (Punto C). Por su parte, la tasa de evaporación tiene un aumento considerable durante los primeros 7 200 s, posteriormente el flujo es incrementado un 20%, por lo que la tasa de evaporación aumenta considerablemente, para disminuir nuevamente a otros 7 200 s. La tasa de evaporación final del hexano fue de  $9\,587.0\text{ g m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ . Este valor es razonablemente satisfactorio en comparación con las tasas de evaporación estimadas experimentalmente por Kawamura y Mackay (1987).

Por su parte, en la Fig. 6b se observa que la masa del n-hexano pasó de 20.43 a 22.54 kg durante las dos

primeras horas (7 200 s), posteriormente esa masa de hexano aumentó (después de otros 7 200 s) debido a la entrada de flujo de hexano hacia el charco; luego hubo una disminución en el flujo hacia el charco, por lo cual la masa del hexano disminuyó sin alcanzar el valor de la masa inicial (20.43 kg versus 21.52 kg a los 21 600 s). En la Fig. 6b, se observan las tendencias dinámicas del radio del charco, las cuales son similares debido a la proporción entre el volumen y el área de sección transversal del charco.

### 3.4 Variación en el flujo másico en la masa del charco del pentano y hexano

Para conocer los efectos del flujo másico de hexano hacia la masa del charco, se realizaron simulaciones con diferentes flujos de entrada. En la Fig. 7, la masa del charco muestra una tendencia diferente de acuerdo a la cantidad de flujo másico que entra hacia el charco, nótese que la masa inicial tanto para hexano como para pentano es 20.43 kg, para los diferentes flujos. Cuando no existe entrada de flujo, la masa de hexano disminuye notablemente sin alcanzar la evaporación total de material, tal y como sucede con el pentano, pues la masa final alcanzada fue de 0.11 kg; sin embargo, cuando se tiene un incremento de flujo másico del 10 % ( $0.005\text{ kg s}^{-1}$ ), la masa de hexano disminuye notablemente (de 20.43 kg a 9.60 kg), debido a que la entrada de flujo es menor, mientras que para el pentano la masa final alcanzada fue de

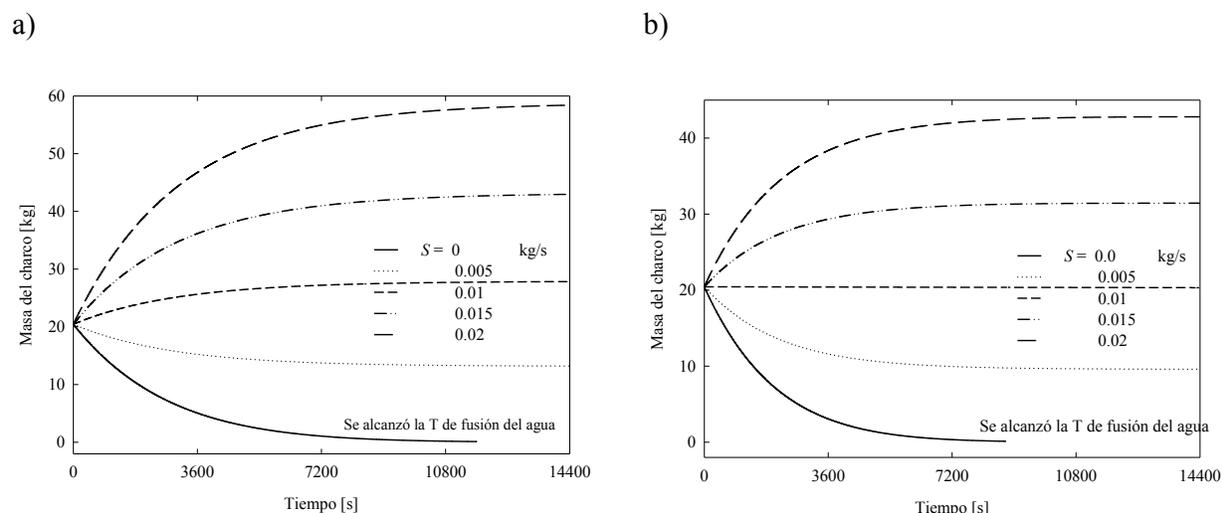


Fig. 7. Respuesta dinámica de la masa en función de la magnitud del flujo de entrada (fuente continua), para las especies químicas: a) n-pentano; b) n-hexano.

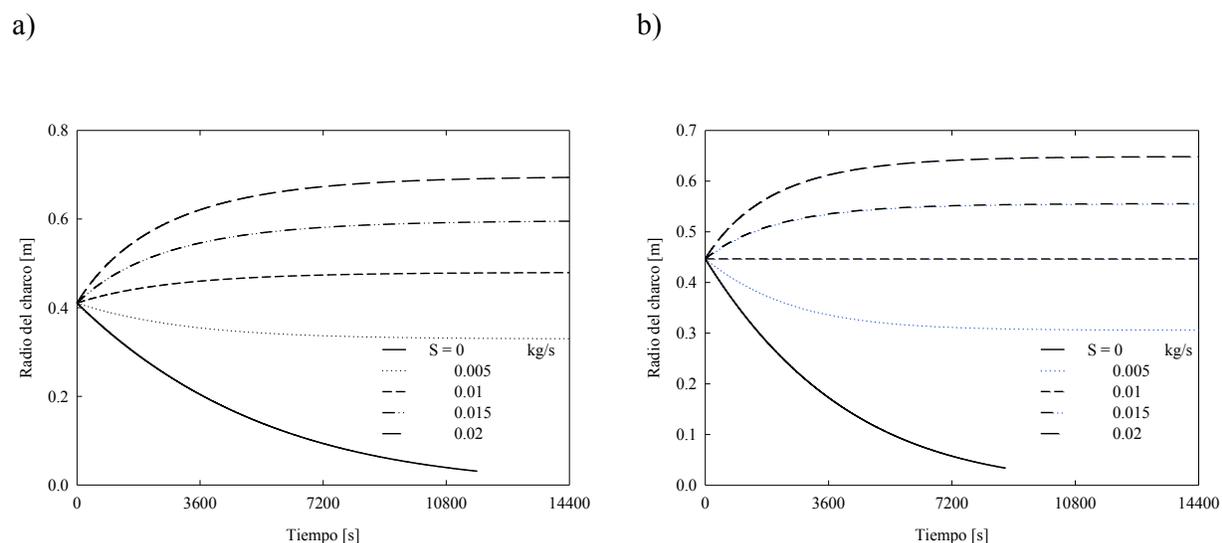


Fig. 8. Respuesta dinámica del radio del charco en función de la magnitud del flujo de entrada (fuente continua), para las especies químicas: a) n-pentano; b) n-hexano.

13.21 kg. Cuando se mantiene una entrada de flujo constante (de  $0.01 \text{ kg s}^{-1}$ ), la masa del charco de hexano permanece con la misma cantidad que al inicio de la simulación; sin embargo, para el pentano la masa del charco tiene un ligero crecimiento durante los primeros 3 600 s, para posteriormente llegar al estado estacionario. Por otro lado, para un flujo de entrada del  $0.015 \text{ kg s}^{-1}$ , la masa del charco del hexano aumentó a 31.4 kg, un 10 % mayor que la masa inicial, mientras que para el pentano la masa final de pentano fue de 42.9; Finalmente para un flujo másico de  $0.02 \text{ kg s}^{-1}$ , la masa del charco tanto para el pentano, como para

el hexano tuvo un aumento notable, con un tiempo de simulación de 14 400 s (4 horas de derrame).

### 3.5 Variación en el flujo másico en el radio del charco del pentano y hexano

Las tendencias en el comportamiento del radio de pentano y hexano con diferentes variaciones de flujos másicos, muestra la proporcionalidad que existe. En la Fig. 7, se muestran la variación de flujo de entrada hacia la masa del charco y ésta se relaciona con el radio. Cuando no existe entrada de flujo, el radio del

charco de hexano disminuye (de 0.41 m a 0.03 m), mientras que para el hexano el radio final fue de 0.03 m, debido a la proporcionalidad entre el volumen y el área de sección transversal del charco. Obsérvese que en la Fig. 8 se presenta la variación en el flujo másico en el radio del charco del pentano (Fig. 8a) y hexano (Fig. 8b). Cuando la entrada de flujo másico al charco es de  $0.005 \text{ kg s}^{-1}$ , el radio tanto para el pentano, como para el hexano tiene una ligera disminución durante los primeros 3 600 s, para después alcanzar el estado estacionario. Cuando el flujo másico tanto para el hexano como para el pentano permanece constante, el radio también lo hace, debido a la proporcionalidad que existe con la masa del charco; Sin embargo, cuando la entrada de flujo másico es de  $0.015 \text{ kg s}^{-1}$ , el radio del charco aumenta de 0.44 m a 0.59 m, debido a la cantidad de flujo que entra a la masa de pentano, mientras que para el hexano el radio final alcanzado es de 0.55 m. Finalmente cuando el flujo másico aumenta un 20 % ( $0.02 \text{ kg s}^{-1}$ ) el radio aumenta, el radio final para el pentano fue de 0.69 m, mientras que para el hexano el radio final es 0.64 m.

En los experimentos numéricos anteriores se demostró que existe una diferencia poco significativa en la estimación de la tasa de evaporación del modelo estacionario de Kawamura y Mackay, sus datos experimentales y el modelo dinámico aquí propuesto. La estimación de la tasa de evaporación en estado estacionario basado en los experimentos desarrollados por Kawamura y Mackay muestra que la estimación de la tasa de evaporación para el método directo como para el método de temperatura superficial difiere ligeramente de la tasa de evaporación estimada por el modelo dinámico. Esta diferencia se debe a que las estimaciones de las tasas de evaporación tanto del modelo en estado estacionario como del modelo dinámico son diferentes, ya que al hacer un análisis sobre las ecuaciones encontramos variaciones en las estimaciones de las tasas de evaporación.

## Conclusiones

El análisis de la efectividad del modelo de derrame y evaporación de un líquido volátil y las simulaciones realizadas mostraron que el modelo funciona de manera apropiada y que los tipos de perturbaciones empleadas afecta considerablemente las variables dinámicas del charco. Cuando existen flujos mayores o menores hacia el charco, las variables dinámicas se ven afectadas. El charco se ve perjudicado considerablemente por la respuesta dinámica de

las variables. La tasa de evaporación en las dos especies estudiadas, mostraron que la máxima tasa de evaporación se da cuando la radiación de la atmósfera hacia el charco es mayor, posteriormente el charco comienza a enfriarse debido a la ausencia de la fuente de calor a pesar de que la conducción desde el suelo continúa cediendo calor por unos minutos más. Otras variables que afectan significativamente a la tasa de evaporación son el radio y la masa del charco. La masa del charco mantiene una disminución debido a la evaporación del material, por lo cual la masa de charco disminuye y aumenta debido a la entrada de flujo que existe hacia el charco, lo que hace que las variables afecten la dinámica tanto la masa como el radio y que estas se vean afectadas por las perturbaciones que se hacen en la estimación de la tasa de evaporación.

El modelo de derrame es lo suficientemente complejo para reconocer los aspectos dinámicos relevantes y permite además estimar la tasa de evaporación en función de las variables dinámicas del charco y fue integrado como una mejora al programa IIK Simulator 1.0. Este *software* incluye dos modelos que nos permiten estimar la tasa de evaporación, que contempla el charco en estado estacionario, el cual está basado en el trabajo de Kawamura y Mackay, los cuales fueron desarrollados principalmente para estimar la tasa de evaporación de un líquido volátil, el cual fue el resultado de una descarga accidental y el modelo dinámico basado en el trabajo de Webber, el cual fue incluido en un *software* comercial denominado PHAST. En este escenario, las condiciones del entorno y las condiciones meteorológicas son muy relevantes ya que proporcionan información útil en la evaporación de líquidos volátiles.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para cursar la Maestría en Ciencias Ambientales de Edgar García, programa ofrecido por la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco en la División Académica de Ciencias Biológicas.

## Nomenclatura

$A$	área del charco, m
$A', A''$	primera y segunda derivada del área del charco, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ , $\text{m}^2 \text{ s}^{-2}$

$A_\lambda$	amplitud de onda del modelo de flujo senoidal de la descarga, $\text{kg s}^{-1}$
$C_{pl}$	calor específico del líquido, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{pa}$	calor específico del aire, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{solar}$	constante del flujo solar, $\text{W m}^{-2}$
$E_{sol}$	tasa de disolución en agua, $\text{kg s}^{-1}$
$E_{vap}$	tasa de evaporación, $\text{kg s}^{-1}$
$g$	aceleración de la gravedad, $\text{m s}^{-2}$
$h$	espesor uniforme con una fuente puntual localizada en el centro, m
$h_{min}$	espesor mínimo del charco, m
$h_r$	escala de la rugosidad del suelo, m
$k_s$	conductividad térmica de la superficie, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$L$	diámetro del charco, m
$M_{pool}$	masa del charco, kg
$N_p$	número de perturbaciones escalón
$Nu$	número de Nusselt
$MW$	peso molecular del líquido, $\text{kg kmol}^{-1}$
$P_a$	presión atmosférica, bar
$Pr$	número de Prandtl
$P_{vap}$	presión de vaporización, bar
$Q_{evap}$	calor de evaporación, W
$Q_{cond}$	calor de conducción, W
$Q_{conv}$	calor de convección, W
$Q_{rad}$	calor de radiación solar, W
$Q_{sol}$	calor de disolución, W
$Q_{spill}$	calor de líquido derramado, W
$R$	constante universal de los gases, $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$r$	radio del charco, m
$Re$	número de Reynolds
$S$	tasa de descarga del líquido volátil, $\text{kg s}^{-1}$
$S_0$	descarga inicial del líquido volátil, $\text{kg s}^{-1}$
$Sc$	número de Schmidt
$t$	tiempo del derrame, s
$T_a$	temperatura atmosférica, K
$T_{pool}$	temperatura del charco, K
$T_{spill}$	temperatura del líquido en la descarga, K
$T_{surf}$	temperatura de la superficie, K
$U$	velocidad radial, $\text{m s}^{-1}$
$u$	velocidad del aire, $\text{m s}^{-1}$
$x_s$	factor de rugosidad
$z$	coordenada vertical por encima de la superficie en el modelo de conducción de calor, m

### Símbolos griegos

$\alpha_s$	difusividad térmica, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Delta H_{vap}$	entalpía de vaporización, $\text{J kg}^{-1}$
$\varepsilon$	emisividad
$\phi_2(\varepsilon)$	función de la resistencia
$\lambda$	longitud de onda del modelo de flujo senoidal de la descarga, $\text{kg s}^{-1}$
$\lambda_a$	conductividad térmica del aire, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\rho_L$	densidad del líquido, $\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{L,ref}$	densidad del líquido a la temperatura de referencia, K
$\sigma$	constante de Stefan-Boltzmann, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
$\omega$	factor acéntrico

### Referencias

- Brambilla, S. y Manca, D. (2009). Accidents Involving Liquids: A Step ahead in Modeling Pool Spreading, Evaporation and Burning. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1265-1280.
- Cavanaugh, II T.A., Siegell, J.H. y Steinberg, K.W. (1994). Simulation of Vapor Emissions from Liquid Spills. *Journal of Hazardous Materials* 38, 41-63.
- DNV. (2007). *Theory Manual*, Version 6.5.
- Fleisher, M. T. (1980). *SPILLS, an Evaporation/ Air Dispersion Model for Chemical Spills on Land*. Shell Dev. Center, Westhollow Res. Center, Houston, Texas.
- García-Pech, E.I. (2010). *Programa de Cómputo para la Determinación de Mapas de isoconcentraciones a partir de Modelos Gaussianos de Dispersión Atmosférica en Escenarios Típicos de Emisión*. Tesis de Licenciatura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- Kawamura, P.I. y Mackay, D. (1987). The Evaporation of Volatile Liquids. *Journal of Hazardous Materials* 15, 343-364.
- Khandan, N. N. (2001). *Modeling Tools for Environmental Engineers and Scientists*, Editorial CRC Press, United States of America, USA.

- Mackay, D. y Matsugu S.R. (1973) Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbons Spill on Land and Water. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 31, 434-439.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. y O'Connell, J.P. (2000). *The Properties of Gases and Liquids*. McGrawHill Professional, Quinta edición, EUA.
- Raj, P.K. (1981). Models for Cryogenic Liquid Spill Behavior on Land and Water. *Journal of Hazardous Materials* 5, 111-130.
- Reijnhart, R., Piepers, J. y Toneman, H.L. (1980). Vapor Cloud Dispersion and the Evaporation of Volatile Liquids in Atmospheric Wind Fields I. Theoretical Mode. *Atmospheric Environment* 14, 751-758.
- Reinke, H.P. y Brosseau, M.L. (1997) Development of Model to Predict Air Contaminant Concentrations Following Indoor Spills of Volatile Liquids. *Behalf of British Occupational Hygiene Society* 41, 415-435.
- Thoman, D.C., Davis, M.W. y O'Kula, K.R. (2005). *A Comparison of EPIcode and ALOHA Calculations for Pool Evaporation and Chemical Atmospheric Transport and Dispersion*. Washington Safety Management Solutions LLC. U.S. Department of Energy.
- Stilver, W. y Mackay, D. (1984). Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures. *Environmental Science and Technology* 18, 833-840.
- Webber, D.M. *Model for Pool Spreading, Evaporation and Solution on Land and Water*, PVAP Verification Manual, in PHAST 6.0 Manual (2000).