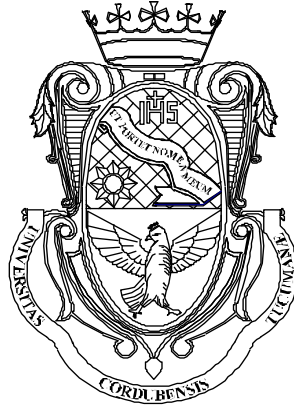


UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



**Caracterización y Análisis del
Desplazamiento de Fluidos No Miscibles en
Medios Porosos**

Autor: Ing. Marcos A. Montoro

Director: Dr. Ing. Franco M. Francisca

Marzo de 2011

Caracterización y Análisis del Desplazamiento de Fluidos No Miscible en Medios Poros

por

Ing. Marcos A. Montoro

Dr. Ing. Franco M. Francisca

Director

COMISIÓN ASESORA:

Dr. Ing. Franco M. Francisca
(Universidad Nacional de Córdoba)

Dr. Ing. Juan Carlos Santamarina
(Georgia Institute of Technology, Estados Unidos)

Dr. Carlos Primo De Pauli
(INFIQ)

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba, para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina

Diciembre de 2010

*Amor a mi patria
Amor a la libertad
Dignidad personal
Cumplimiento del deber
Devoción a la ciencia
Devoción al trabajo
Respeto a la justicia y a mis semejantes
Afecto a los míos, parientes, discípulos y amigos
E. A. Housay (1943)*

*A mis Padres
Miriam y Ángel
A mi Hermano
Marcelo*

AGRADECIMIENTOS

Finalmente llegó el tan ansiado momento de escribir los agradecimientos de mi tesis doctoral. Al ser la última sección de la tesis que se escribe (a pesar de ser la primera página) este momento tiene un montón de significados, desde lo intelectual, afectivo y personal. En primer lugar esto indica el final de un largo camino que comencé a recorrer a principios del año 2006. Camino lleno de buenos recuerdos, de alegrías, de sueños hechos realidad, logros y porque no también alguna que otra frustración por no alcanzar un resultado esperado, pero sin lugar a duda con un balance más que positivo. En segundo lugar este momento también marca el inicio de un nuevo camino personal, profesional y académico que con ansias espero empezar a recorrer. Por esto y por muchas cosas se hace muy difícil escribir esta sección, hay mucho por agradecer y también son muchas las personas a las cuales les debo mi agradecimiento.

En primer lugar quiero dar gracias a Dios por todas las posibilidades que me brindó en esta vida, por mi familia, por permitirme soñar y por hacer que muchos de esos sueños se vuelvan realidad.

Quiero agradecer desde lo más profundo de mi corazón a mis padres Miriam y Ángel y a mi hermano Marcelo por su amor y apoyo en todas las etapas de mi vida, por enseñarme con su ejemplo diario que el camino correcto es el del esfuerzo, el trabajo duro, la dedicación el amor y la honestidad.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Franco Francisca, mi director de tesis, por su confianza, apoyo incondicional, guía permanente y su paciencia durante todos estos años. Debo agradecerle por sus consejos, tanto académicos y profesionales como personales que sin duda han contribuido en mi crecimiento como investigador, como profesional y como persona. Gracias por ser un generador incansable de proyectos e ideas! También deseo reconocer su firme compromiso con la docencia e investigación científica.

Quiero agradecer especialmente a Dante Fratta, mi “*advisor*” en la Universidad de Wisconsin (EEUU) por todo su apoyo y ayuda tanto personal como académica durante mi estadía en Madison.

Quiero darles las gracias a los miembros de mi comisión asesora de tesis doctoral, Profesores Juan Carlos Santamarina y Carlos De Pauli por su tiempo y consejos durante la realización del

trabajo. También quiero agradecer a los miembros del tribunal evaluador, Profesores Ángel Menéndez, Ariel Di Rado y Marcelo Zeballos por sus comentarios y sugerencias.

Les debo mi agradecimiento a los profesores Emilio Redolfi, Ricardo Rocca, Roberto Terzariol y Luis Godoy por haber confiado en mí desde el primer día en que tome la decisión de realizar mis estudios de postgrado. Les quiero agradecer la confianza que en mí depositaron, su ayuda y consejos para sortear los diferentes escollos administrativos durante el desarrollo de esta carrera como así también su generosidad como docentes.

Mil gracias a Magalí Carro Pérez y Daniel Glatstein, mis compañeros del grupo de Investigación de Medios porosos y Aguas Subterráneas, por su generosidad y paciencia durante estos años, por su invaluable ayuda durante la realización de esta investigación, por la gran amistad que se generó, por las ganas de trabajar y de hacer, que sin dudas generaron que las cosas fueran más simples. Quiero agradecer también al resto de mis compañeros del grupo de investigación, Germán Van de Velde, Gustavo Pesca Pinto y Diego López, a los amigos que en algún momento pasaron por el grupo y que sin duda dejaron una marca imborrable más allá de la amistad que todavía perdura: Pablo Nieva y Pedro Arrúa. A mis compañeros de cursos y laboratorio Leticia Tarrab, Rodrigo Molina, Pedro Covassi, Julio Capdevila, Horacio Herrero y Agustín Adami junto a los cuales he compartido muchas horas de trabajo, ensayos experimentales, lectura de papers, solución de prácticos y sin duda de aprendizaje mutuo. Gracias por tantos buenos momentos compartidos y por su ayuda desinteresada durante todo este tiempo.

Quiero agradecer a los profesores del área de Geotecnia Víctor Rinaldi, Juan Clariá, Ernesto Abril, Enrique Quintana Crespo, Gabriela Goio, Marcelo Zeballos y a los docentes de los cursos de posgrado de la Carrera de Doctorado José Inaudi, Fernando Flores, Marcelo García y Pedro Arduino.

Todo mi agradecimiento para mis compañeros y amigos de la Universidad de Wisconsin (Madison, EEUU): Andrés Tascón, Vonmarie Martínez Chalusant, Özlem Bozyurt, Ali Ebrahimi, Xin Liu, Crystal Smith, Andrew Keene, Ali Soleimanbeigi, Erica Hagen, Kongrat Nokkaew y Eun Jongwan gracias a quienes el trabajo y la vida lejos de casa fue más simple. Sobre todo quiero agradecerle a Andrés por su amistad y soporte que fueron fundamentales durante mi estadía en Madison. Gracias a todos por los buenos momentos compartidos.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por las becas de posgrado que me permitieron financiar mis estudios doctorales y a Fulbright y la Fundación Bunge y Born por la beca con la que pude realizar una estadía en la Universidad de Wisconsin en Madison para completar una serie de experimentos.

Finalmente quiero agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Pcia. de Córdoba, Agencia Nacional de Promoción Científica y Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba por el soporte financiero al grupo de Investigación en Medios Porosos y Aguas Subterráneas mediante los cuales se pudieron llevar a cabo los trabajos de investigación relacionados con esta tesis.

Marcos A. Montoro

Marzo de 2011.

Caracterización y Análisis del Desplazamiento No

Miscible en Medios Porosos

RESUMEN

En esta tesis se presenta un estudio de la interacción entre líquidos contaminantes y el suelo. Se analiza la influencia de las propiedades físicas del medio poroso y químicas de los líquidos, en la permeabilidad y el desplazamiento de fluidos no miscibles. Se utilizan mediciones complementarias de permitividad dieléctrica y análisis digital de imágenes para evaluar el avance del frente de desplazamiento, presencia de ganglios y saturación residual cuando se desplaza un hidrocarburo por agua dentro de los poros del suelo. Los resultados obtenidos permitieron cuantificar la influencia del tamaño de partículas, mineralogía, superficie específica, mojabilidad y presencia de heterogeneidades en el patrón de desplazamiento y saturación residual.

Analysis and Characterization of Immiscible Displacement in Porous Media

ABSTRACT

This Thesis analyzes mechanisms of particle-fluid interaction relevant for the displacement of liquids in soil pores. Relevant physicochemical properties of wet and contaminated soils are considered for the analysis of hydraulic conductivity and the displacement of hydrocarbons by water. The presence of ganglia, monitoring of advancing front and residual saturation of oil in the soil is evaluated by complementary digital image analysis and dielectric permittivity measurements. Obtained results allow quantifying the effect of heterogeneities, particle size, mineralogy, specific surface and wettability on flow paths and hydrocarbon residual saturation.

Caracterização e Análise de Deslocamento de Líquidos Imiscíveis em Meios Porosos

RESUMO

Esta dissertação apresenta um estudo da interação entre os líquidos contaminantes e as partículas do solo. Analisa-se a influência das propriedades químicas dos líquidos e físicas dos solos na permeabilidade e no deslocamento de fluidos imiscíveis. Emprega-se um método de análise digital de imagem para avaliar o progresso do frente do deslocamento, presença de gânglios e saturação de óleo residual durante o fluxo imiscível. Esta técnica é complementada por medidas de permitividade dielétrica. Os resultados foram utilizados para quantificar a influência do tamanho das partículas, mineralogia, molhabilidade superficial e a presença de heterogeneidades no padrão de deslocamento e de saturação de óleo residual.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN	vi
ABSTRACT	viii
RESUMO	ix
ÍNDICE	x
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEO DEL PROBLEMA	1
1.2 OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO.....	5
1.3 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO.....	7
1.4 LIMITACIONES DEL TRABAJO.....	9
CAPÍTULO 2	10
INTERACCIÓN Y FLUJO EN SUELOS: ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	10
2.1 INTRODUCCIÓN	10
2.2 INTERACCIÓN FLUIDO–PARTÍCULA	11
2.2.1 Propiedades de los fluidos.....	11
2.2.2 Propiedades de los medios porosos.....	15
2.2.3 Composición química y características mineralógicas de las partículas finas	16
2.2.4 Características de las partículas gruesas	17
2.2.5 Mecanismos de interacción fluido – partícula.	19
2.2.6 Doble capa difusa.....	20
2.2.7 Capacidad de intercambio catiónico	24
2.2.8 Influencia del pH.....	27
2.2.9 Fuerzas de interacción entre partículas	27
2.3 ESTRUCTURA DE LOS SUELOS.....	29
2.4 FLUJO EN MEDIOS POROSOS	32
2.4.1 Permeabilidad	32
2.4.2 Modelos para la predicción de la permeabilidad intrínseca	34
2.4.3 Factores que afectan a la conductividad hidráulica y a la permeabilidad	39
2.5 LÍMITES DE CONSISTENCIA Y RESISTENCIA AL CORTE.....	46
2.5.1 Efecto de la mineralogía	46
2.5.2 Límites de consistencia y permeabilidad	49
2.5.3 Resistencia al corte y propiedades reológicas.....	51
2.6 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES.....	56
CAPÍTULO 3	59
DESPLAZAMIENTO NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS: ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	59
3.1 INTRODUCCIÓN	59
3.2 FLUJO NO MISCIBLE EN MEDIOS POROSOS	59

3.2.1 Descripción macroscópica del flujo no miscible	59
3.2.2 Curvas características de presión capilar	62
3.2.3 Curvas de permeabilidad relativa.....	67
3.2.4 Solución de las ecuaciones de flujo no miscible.....	71
3.2.5 Números adimensionales	74
3.3 FACTORES QUE AFECTAN EL DESPLAZAMIENTO NO MISCIBLE	76
3.4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL FLUJO NO MISCIBLE	85
3.4.1 Análisis digital de imágenes aplicado al monitoreo de flujo	86
3.5 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES.....	89
CAPÍTULO 4	92
DETECCIÓN DE FLUIDOS ORGÁNICOS EN SUELOS MEDIANTE MEDICIONES DIELÉCTRICAS: ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	92
4.1 INTRODUCCIÓN	92
4.2 PROPAGACIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS.....	93
4.3 PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA.....	95
4.3.1 Respuesta espectral	97
4.3.2 Permitividad dieléctrica de fluidos	100
4.4 PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA DE SUELOS	104
4.4.1 Permitividad dieléctrica en suelos secos.....	104
4.4.2 Permitividad dieléctrica en suelos húmedos	105
4.5 PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA DE SUELOS CONTAMINADOS CON FLUIDOS ORGÁNICOS	109
4.6 MODELOS DE MEZCLAS	112
4.7 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA EN SUELOS.....	116
4.8 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	122
CAPÍTULO 5	125
DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS	125
5.1 INTRODUCCIÓN	125
5.2 SUELOS ESTUDIADOS.....	125
5.3 FLUIDOS UTILIZADOS	129
5.4 ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA	130
5.4.1 Armado de las muestras	131
5.4.2 Ensayos de conductividad hidráulica.....	133
5.4.3 Determinación de la conductividad eléctrica del fluido recuperado.....	135
5.5 ENSAYOS DE VISCOSIDAD.....	136
5.6 ENSAYOS DE DESPLAZAMIENTO	138
5.6.1 Celda plana transparente	138
5.6.2 Armado de la muestra	139
5.6.3 Procedimiento de Ensayo.....	139
5.6.4 Monitoreo mediante imágenes	140
5.6.5 Ensayos realizados	141
5.7 ANÁLISIS DIGITAL DE IMÁGENES	143
5.7.1 Curvas de calibración.....	143
5.7.2 Procesamientos aplicados	145
5.8 MEDICIÓN DE LA PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA.....	147
5.8.1 Reflectómetro en el dominio de la frecuencia (FDR)	147
5.9 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES.....	149

CAPÍTULO 6	151
INTERACCIÓN FLUIDO–PARTÍCULA EN EL DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS EN MEDIOS GRANULARES	151
6.1 INTRODUCCIÓN	151
6.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	152
6.2.1 Ensayos de límites de Atterberg.....	152
6.2.2 Ensayos de viscosidad dinámica	154
6.2.3 Ensayos de conductividad hidráulica	159
6.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	166
6.3.1 Efecto de las propiedades del fluido en los límites de Atterberg.....	166
6.3.2 Viscosidad de las suspensiones de partículas y propiedades reológicas	169
6.3.3 Efecto de la interacción fluido – partícula en la permeabilidad.....	176
6.3.4 Conductividad hidráulica y viscosidad relativa	184
6.4 CONCLUSIONES	185
CAPÍTULO 7	188
DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLE EN MEDIOS POROSOS GRANULARES.....	188
7.1 INTRODUCCIÓN	188
7.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	189
7.2.1 Medios porosos granulares homogéneos	189
7.2.2 Medios porosos granulares con presencia de partículas finas.....	192
7.2.3 Medios porosos granulares anisótropos con presencia de estratos con partículas de suelos finos	193
7.2.4 Medios porosos granulares con afinidad mineral – fluido modificada	194
7.2.5 Medios porosos granulares con anisotropía en la afinidad mineral – fluido.....	195
7.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	196
7.3.1 Análisis digital de imágenes	196
7.3.2 Desplazamiento en medios poroso granulares homogéneos.....	199
7.3.3 Desplazamiento en medios porosos granulares heterogéneos.....	206
7.3.4 Análisis digital de imágenes de secciones transversales.....	210
7.3.5 Influencia de la presencia de partículas finas.....	217
7.3.6 Influencia de la afinidad mineral - agua.....	220
7.3.7 Análisis del desplazamiento con números adimensionales.....	222
7.3.8 Permeabilidad relativa.....	226
7.4 CONCLUSIONES	230
CAPÍTULO 8	233
DETECCIÓN DE FLUIDOS NO MISCIBLES CON AGUA Y ANOMALÍAS EN SUELOS MEDIANTE MEDICIÓN DE PERMITIVIDAD DIELECTRICA	233
8.1 INTRODUCCIÓN	233
8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	233
8.2.1 Permitividad dieléctrica en función de la longitud de penetración del sensor	233
8.2.2 Permitividad dieléctrica de mezclas de arena-agua y arena-contaminante orgánico.	235
8.2.3 Permitividad dieléctrica de suspensiones de partículas en destilada y fluidos orgánicos... ..	238
8.2.4 Permitividad dieléctrica de suelos con presencia simultánea de agua y contaminantes orgánicos simultáneamente.	239
8.2.5 Permitividad dieléctrica en muestras remediadas mediante flujo no miscible.....	241
8.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	241

8.3.1 Ajuste modelos de medios efectivos a mezclas de arena y agua o fluidos orgánicos.....	241
8.3.2 Ajuste modelos de mezcla para suspensiones de suelos finos en agua destilada o contaminantes orgánicos.....	248
8.3.3 Detección y cuantificación de orgánicos.....	250
8.3.4 Monitoreo de la remediación de suelos.....	252
8.3.5 Detección de interfaces.....	258
8.3.6 Efecto de la presencia de partículas finas.....	260
8.3.7 Efecto de la afinidad mineral - agua.....	261
8.4 CONCLUSIONES.....	262
CAPÍTULO 9.....	266
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS.....	266
9.1 CONCLUSIONES.....	266
9.2 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS.....	274
APÉNDICE A.....	275
A.1 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y ELÉCTRICA EN MUESTRAS DE ARENA.....	275
A.2 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y ELÉCTRICA EN MUESTRAS DE ARENA CON LIMO.....	276
A.3 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y ELÉCTRICA EN MUESTRAS DE ARENA CON ZEOLITA.....	279
A.4 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y ELÉCTRICA EN MUESTRAS DE ARENA CON BENTONITA.....	282
APÉNDICE B.....	284
B.1 VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE LIMO.....	284
B.2 VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE ZEOLITA.....	285
B.3 VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE BENTONITA.....	286
APÉNDICE C.....	288
C.1 CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA EN FUNCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	288
APÉNDICE D.....	292
D.1 PARÁMETROS DE AJUSTE DE LOS MODELOS DE CURVAS DE PERMEABILIDAD RELATIVA.....	292
D.2 ERRORES DE AJUSTE DE LOS MODELOS DE PERMEABILIDAD RELATIVA.....	292
APÉNDICE E.....	296
LISTA DE SÍMBOLOS.....	296
APÉNDICE F.....	303
LISTA DE FIGURAS.....	303
APÉNDICE G.....	311
LISTA DE TABLAS.....	311

REFERENCIAS..... 313

**Caracterización y Análisis del
Desplazamiento de Fluidos No Miscible
en Medios Porosos**

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Planteo del Problema

Muchos de los nuevos productos químicos fabricados por el hombre como también algunas sustancias naturales son contaminantes poderosos cuando entran en contacto de forma inadecuada con el medio ambiente (Suthersan 1997). A estos contaminantes se los puede clasificar en dos grandes grupos, como compuestos orgánicos o inorgánicos (Suthersan 1997). Entre las sustancias orgánicas contaminantes se encuentran los hidrocarburos, aromáticos, oxigenados y con elementos específicos (tales como nitrógeno, fósforo, azufre, cloro, etc.), microorganismos y residuos patógenos (Francisca, 2001).

Los productos orgánicos pueden ser clasificados en dos grupos: como productos orgánicos naturales y productos orgánicos sintéticos (Schwille, 1984). Los primeros provienen del petróleo y sus derivados, en tanto, que los segundos son el resultado de procesos de producción industrial (detergentes, solventes, lubricantes, plásticos, insecticidas, desengrasadores, etc). Por otro lado, los compuestos inorgánicos tales como los metales y cationes, no metales y aniones y radionucleidos, generalmente provienen de residuos de procesos industriales, residuos de la actividad minera, etc. (Fetter 1993).

La contaminación de suelos con hidrocarburos más livianos que el agua es muy común en áreas industriales y urbanas de muchas ciudades alrededor del mundo (Fetter 1993).

Para septiembre de 2003 la EPA confirmó 459.637 pérdidas de tanques de almacenamiento enterrados en los Estados Unidos (USEPA 2006). Se estima que el costo de recuperación de los sitios contaminados en Estados Unidos puede ascender hasta 200.000 millones de dólares (Sharma y Reddy 2004). Argentina no es ajena a problemas de este tipo, son numerosas las situaciones de derrames de hidrocarburos en forma accidental reportadas, y más numerosas aún las de pequeña magnitud que no

toman estado público. Entre los problemas más graves que sufrió el país se encuentra un derrame de 400 000 litros de hidrocarburos en la provincia de San Luis afectando 154 Km² (ver “El diario de la República, Lunes 28 de diciembre de 2009”).

Muchos de los compuestos orgánicos no son miscibles con agua formando una fase fluida diferente cuando están en contacto con ella. De acuerdo a la densidad relativa de estos compuestos con el agua, los mismos pueden ser más livianos que el agua y se los denomina como LNAPL por sus siglas en inglés (*Light Non – Aqueous Phase Liquids*), mientras que si son más densos que el agua se los denomina DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids*). Los fluidos orgánicos no miscibles en general tienen muy baja solubilidad en agua, pero a pesar de su baja solubilidad, la escasa que presentan es suficiente para sobrepasar los límites permitidos por las normativas (Sharma y Reddy 2004).

Debido a esta baja solubilidad y a la escasa movilidad una vez que estos compuestos forman ganglios atrapados en los poros del suelo se constituyen como una fuente de contaminación permanente y a largo plazo del agua subterránea. En Argentina el porcentaje de la población rural abastecido de agua de bebida a partir de fuentes subterráneas es aproximadamente el 80% (Francisca y Carro Pérez 2009).

Cuando se produce un derrame de contaminantes se requiere la realización de tres etapas para lograr una remediación exitosa del sitio afectado.

La primera etapa es la caracterización del sitio problema, esto requiere determinar las características físico – químicas de interés, delimitar la zona afectada (geometría del derrame) y cubicar la cantidad de suelo y agua subterránea afectada. Esto en general requiere un arduo trabajo de campo y de laboratorio.

La segunda etapa incluye la realización de una evaluación de riesgo y diseño de la estrategia y sistema de remediación.

Finalmente la tercera etapa implica la ejecución de la remediación (Rowe 2001).

Cuando se produce un derrame y contaminación con un hidrocarburo liviano, el fluido vertido se desplaza verticalmente debido a las fuerzas de gravedad. Durante la migración en la zona no saturada parte del mismo queda atrapado debido a efectos capilares formando ganglios y aumentando la saturación residual del contaminante. El desplazamiento vertical continúa hasta que el contaminante encuentra un estrato menos

permeable o el nivel freático donde flotará por ser menos denso que el agua. En este último caso, el contaminante se desplazará lateralmente de acuerdo al gradiente del nivel freático (Figura 1.1).

En el caso de los fluidos más densos que el agua se produciría el desplazamiento vertical aún por debajo del nivel freático. Estos fluidos tenderían a acumularse sólo en estratos menos permeables. En ambos casos, al entrar en contacto el contaminante con el agua, los componentes solubles de la fase contaminante se van disolviendo con el tiempo.

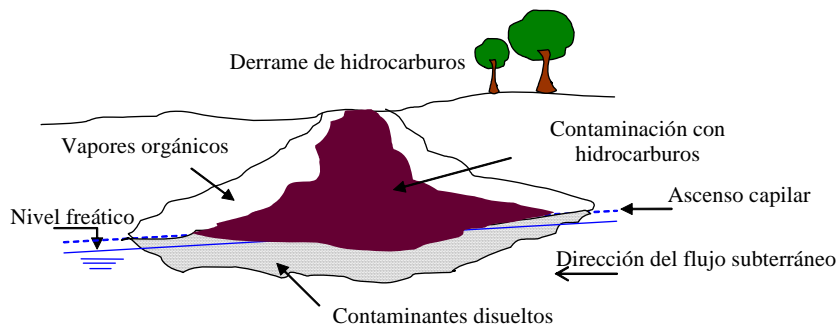


Figura 1.1: Derrame de fluidos no miscibles menos densos que el agua (Mercer y Cohen 1990).

La distribución final de los NAPLs en el subsuelo depende de muchos factores entre los que se incluyen propiedades de los medios porosos tales como tamaño y distribución de tamaño de granos, presencia de materia orgánica, porosidad, presencia de diferentes estratos. Por otro lado entre las propiedades relevantes de los fluidos se encuentra la densidad, la viscosidad, la tensión interfacial, ángulo de contacto, solubilidad, volatilidad, afinidad entre los minerales que componen el suelo y los fluidos, etc. (Shing y Yortsos 1999). Muchas de estas propiedades tienen relevancia en fenómenos que ocurren a escala de poro y los mismos gobiernan el comportamiento macroscópico (Francisca y Arduino 2007).

En este momento existe mucho trabajo experimental realizado, tendiente a caracterizar la geometría del derrame en medios porosos de diferentes características y para diferentes situaciones de flujo como también se cuentan con diferentes alternativas para modelar computacionalmente los derrames (Dullien 1992, Hughes y Blunt 2000, Chen *et al.* 2006, Page *et al.* 2007, Brusseau *et al.* 2008, Pantazidou y Liu 2008). El problema más importante de la mayoría de los trabajos experimentales disponibles es que los

mismos emplean medios porosos artificiales y casi no se cuenta con resultados obtenidos en materiales naturales factibles de encontrar en campo (Bernardiner 1998, Theodoropoulou *et al.* 2005, Culligan *et al.* 2006, Tsakiroglou *et al.* 2007). En forma complementaria también se han desarrollado métodos de exploración en campo para poder caracterizar en forma lo más acabada posible la situación presente luego de un derrame. Es así que se cuentan con métodos directos y métodos no destructivos basados en técnicas geofísicas (Kirsch 2006). Entre los métodos geofísicos los basados en la determinación de propagación de ondas electromagnéticas son de gran utilidad en aplicaciones tanto de campo como de laboratorio (Benson y Bosscher 1999, Rinaldi y Francisca 1999, Knight 2001).

Una vez caracterizado el sitio se debe proceder al diseño de la recuperación del mismo. Uno de los métodos más simples y empleados es el de inyección de agua desde un pozo y captura del agua y el contaminante arrastrado en otro pozo. Este método es conocido como “*pump and treat*” (Suthersan 1997). El principal requerimiento para el proyecto de una remediación de un sitio contaminado mediante este tipo de métodos es una alta eficiencia en la recuperación en áreas relativamente pequeñas (Mercer y Cohen, 1990).

El mayor desafío de este tipo de problemas es la complejidad que representa el desplazamiento no miscible dentro de los poros del suelo debido a la interacción entre las fases fluidas entre sí y entre las fases fluidas y las partículas que componen el suelo.

El bombeo es efectivo en acuíferos con alta conductividad hidráulica. Este método ha sido empleado con cierta eficacia en acuíferos de conductividad hidráulica media y en donde el movimiento de los contaminantes puede ocurrir a lo largo de fracturas (Sharma y Reddy 2004). La experiencia indica que aun una estratificación relativamente simple del medio poroso con menos de un orden de magnitud de diferencia entre las conductividades hidráulicas de cada una de las capas genera importantes dificultades en la aplicación de técnicas de remediación in situ (Hayden *et al.* 2006). Este sistema no es aplicable en caso de contaminación con sustancias que presenten alta saturación residual, contaminantes que pueden ser fuertemente adsorbidos en las partículas del suelo, estratos de baja conductividad hidráulica (menor a 10^{-5} cm/s) y en caso de suelos heterogéneos (Sharma y Reddy, 2004).

Debido a estas complejidades y a la presencia de contaminación en sitios de muy variadas características geotécnicas resulta de fundamental interés profundizar la

comprensión de los fenómenos de interacción fluido-partícula que ocurren a escala de poros y resultan determinante en la formación y/o desplazamiento de ganglios de contaminantes. Entre las variables de mayor interés que no han sido exploradas en profundidad hasta el momento se encuentra el efecto de la presencia de altos contenidos de partículas finas en los medios porosos. Sumado a esto tampoco se conocen trabajos que indaguen sobre la influencia de los diferentes tipos de partículas finas en el desplazamiento no miscible.

Debido a la complejidad característica de las propiedades geotécnicas del terreno se requiere mayor estudio del efecto de las heterogeneidades y anisotropía en la movilización de ganglios a fines de optimizar los esfuerzos en el diseño de los sistemas de recuperación.

En general los sistemas del tipo bombeo y tratamiento son costosos de construir y caros de operar y mantener por períodos de tiempo largos como los requeridos generalmente en problemas de recuperación de sitios contaminados. Existen antecedentes de trabajos de remediación que se prolongaron por más de 9 años y cuyos costos superan los u\$s 20 millones (Suthersan 1997).

En los últimos años se han realizado muchos estudios sobre el desplazamiento no miscible en medios porosos, sin embargo no se conocen trabajos que reporten el efecto tanto de la presencia de partículas finas como de la anisotropía en la distribución del tamaño de granos en la saturación residual del fluido orgánico y en la distribución de sus ganglios. Por otro lado tampoco se conoce el efecto de la anisotropía en la afinidad de los granos del suelo por las distintas fases fluidas presentes en los poros.

Finalmente, no se conocen estudios que permitan comprender los cambios en las propiedades hidráulicas del suelo luego de que el mismo haya estado en contacto con los contaminantes. Esto es de fundamental importancia para considerar las propiedades geotécnicas del sitio luego de que se realice la remediación.

1.2 Objetivos del Presente Estudio

En este trabajo se plantea estudiar el desplazamiento no miscible de fluidos orgánicos más livianos que el agua en medios granulares con diferentes características

considerando los efectos de la interacción de las partículas con las diferentes fases fluidas. Los objetivos específicos del trabajo se pueden resumir en los siguientes:

Entre los objetivos planteados respecto a las metodologías experimentales a utilizar en esta investigación se propone calibrar un método de análisis digital de imágenes para el estudio de patrones de flujo y determinación de distribución de la contaminación en las muestras estudiadas. Esta técnica, si bien ha sido ampliamente estudiada y aplicada presenta el desafío que la misma nunca fue aplicada para el estudio de flujo en muestras de suelos naturales y/o con altos contenidos de partículas finas. Asimismo en general esta técnica nunca fue probada en muestras con espesores importantes. A su vez se plantea realizar mediciones complementarias de permitividad dieléctrica utilizando un sensor cuyo principio de funcionamiento es la reflectometría en el dominio de la frecuencia. En cuanto a los objetivos planteados respecto al estudio de los fenómenos de interacción fluido – partícula, se propone cuantificar el efecto de la interacción entre partículas de suelos finos con fluidos orgánicos y soluciones inorgánicas. Para ello se propone estudiar el efecto por un lado mediante determinaciones tradicionales de límites de consistencia y por otro lado mediante estudios de las propiedades reológicas de suspensiones de las partículas de interés en los distintos fluidos. En la actualidad los estudios reológicos no son de amplia difusión en el campo de la geotecnia y geotecnia ambiental. Para estos estudios se pretende avanzar en el entendimiento de la interacción fluido-partícula y su efecto en la conductividad hidráulica y permeabilidad de suelos arenosos con diferentes contenidos de partículas finas cuando son permeados con distintos fluidos orgánicos y soluciones de cloruro de calcio.

A partir de la consideración del efecto de interacción fluido – partícula se propone determinar la aplicabilidad de la viscosidad relativa de fluidos para la predicción de la conductividad hidráulica de muestras de suelos cuando se conoce la misma determinada con un líquido diferente.

Para el estudio del desplazamiento no miscible se plantea determinar el efecto del tamaño de granos y el número de volúmenes porales de flujo en el tamaño y distribución espacial del contaminante atrapado en los poros del suelo. Si bien aspectos similares fueron analizados con anterioridad, los estudios a los cuales se tuvo acceso utilizan medios porosos compuestos por un red artificial de poros construidos en placas de diferentes materiales acrílicos o vidrio, pero ninguno reporta resultados en medios porosos naturales. También se propone como objetivo estudiar la influencia de la

presencia de finos y la afinidad mineral agua en la distribución de contaminantes luego de un proceso de desplazamiento no miscible en muestras homogéneas y heterogéneas. Existen numerosos estudios del efecto de este tipo de factores a partir de simulaciones numéricas, sin embargo no se conocen investigaciones experimentales con las cuales se puedan realizar comparaciones con los resultados ya presentados en la literatura internacional.

1.3 Organización del Trabajo

En el Capítulo 2 se presenta una revisión de los mecanismos de interacción fluido partícula y sus efectos en los límites de consistencia, propiedades de los suelos. También se presentan los aspectos más relevantes relativos al flujo de fluidos en medios porosos. En este capítulo se hace énfasis en el desplazamiento de una sola fase fluida en el medio poroso, se analiza los efectos de los distintos factores relevantes en la determinación de la conductividad hidráulica de los suelos y los efectos en la permeabilidad de los mismos.

En el Capítulo 3 se presenta una revisión del estado actual del conocimiento de los procesos de desplazamiento no miscible en medios porosos. Se discuten los diferentes tipos de fuerzas que intervienen en el proceso, se introducen las leyes que describen el fenómeno, se revisan distintos modelos disponibles para la representación de la permeabilidad relativa de las fases fluidas, se presentan las variables que afectan el fenómeno y se resumen las diferentes alternativas experimentales disponibles para el estudio de estos problemas.

En el Capítulo 4 se hace una breve revisión de propagación de ondas electromagnéticas. Se presentan los posibles mecanismos de relajación y resonancia susceptible de ocurrir en diferentes materiales, se analiza el comportamiento de suelos secos, húmedos y con presencia de contaminantes frente a la propagación de ondas electromagnéticas. Se presentan los modelos de medios efectivos más conocidos disponibles para cuantificar el contenido relativo de cada fase en una mezcla a partir del conocimiento de la permitividad dieléctrica y se presentan los métodos de medición de permitividad dieléctrica más comunes.

En el Capítulo 5 se describen los materiales estudiados en este trabajo (suelos y fluidos) y se presentan las principales propiedades de interés de los mismos. Se detallan todos los procedimientos de medición empleados y los pasos requeridos para la realización de los diferentes tipos de experimentos. Se presentan las correlaciones obtenidas para determinar el contenido de agua y contaminantes orgánicos a partir del análisis digital de las imágenes.

En el Capítulo 6 se presentan y discuten los principales resultados de límites de consistencia y propiedades reológicas de suspensiones. Se analizan los efectos de interacción fluido partícula a partir de los límites de consistencia obtenido y de las mediciones de viscosidad realizadas. Se presentan y analizan los resultados de conductividad hidráulica de arena con diferentes contenidos de limo, zeolita o bentonita. Se analiza el efecto de la estructura de las partículas en la permeabilidad del suelo. Se estudian cuáles son los modelos de permeabilidad que mejor ajustan las observaciones experimentales y se analiza la aplicación del concepto de viscosidad relativa para la predicción de la conductividad hidráulica de distintas muestras de suelo.

En el Capítulo 7 se presentan los principales resultados de desplazamiento no miscibles. Se analiza la influencia de la granulometría de las arenas en la eficiencia del desplazamiento, se incorpora en la consideración el efecto de la viscosidad del fluido y la dirección de la fuerza gravitatoria. Se estudia el efecto de la presencia de estratos y lentes con presencia de partículas finas o con diferente mojabilidad. Se analiza el efecto del contenido de partículas finas y el tipo de partículas en la eficiencia obtenida en el desplazamiento.

En el Capítulo 8 se presentan mediciones de permitividad dieléctrica realizadas en las diferentes muestras, con presencia de distintas cantidades de agua o contaminante y con presencia simultánea de agua y contaminante en diferentes proporciones. Se muestra la aplicación de modelos de mezcla para la determinación de la cantidad de contaminante orgánico presente en la muestra y se analizan situaciones de retención de contaminantes en distintos sectores de muestras heterogéneas a partir de la aplicación de estos modelos. Finalmente, se evalúa la posibilidad de detección de interfases o cambios de material a partir de mediciones de permitividad con el reflectómetro en el dominio de la frecuencia.

Finalmente, en el Capítulo 9 se remarcan las principales conclusiones a las que se han arribado en este trabajo y se presentan las recomendaciones para futuras investigaciones dentro de la temática abordada en esta tesis.

1.4 Limitaciones del trabajo

En esta investigación se evalúa el efecto de la interacción fluido – partícula en la conductividad hidráulica de suelos. Las interpretaciones que se realizan se soportan en idealizaciones de la microestructura factibles de ocurrir por las condiciones físicas y químicas generadas en los ensayos y confirmadas mediante interpretaciones de resultados de ensayos reológicos y de límites de consistencia.

El método de monitoreo de desplazamiento no miscible propuesto mediante análisis de imágenes presenta como límite de resolución el tamaño de píxeles obtenidos el cual es de 0,17 milímetro de lado en tanto que el tamaño medio de granos es del orden de 0,4 milímetros. Esto indica que para las resoluciones obtenidas se pueden identificar granos individuales pero no se pueden observar poros en forma aislada. Por lo tanto el análisis realizado se basa en observaciones a nivel de mesoescala. A su vez, debido al espesor de muestra y la naturaleza opaca de los minerales del suelo, los resultados obtenidos a partir del análisis digital de imágenes son representativos de los fenómenos que ocurren a nivel local y no necesariamente representan lo que ocurre en el seno de las muestras, lo cual se evalúa a partir de imágenes tomadas en secciones transversales y con mediciones de permitividad dieléctrica. Estas últimas constituyen mediciones que capturan lo que ocurre dentro de la muestra ya que las mismas son mediciones volumétricas.

Finalmente, los resultados y análisis de los ensayos de desplazamiento no miscible se limitan a situaciones de flujo en donde el desplazamiento está gobernado por fuerzas capilares.

CAPÍTULO 2

Interacción y Flujo en Suelos: Estado Actual del Conocimiento

2.1 Introducción

El flujo de fluidos y la estructura de los suelos y medios porosos están controlados por las características fisicoquímicas de las fases líquida y sólida que constituyen el medio, y por los mecanismos de interacción entre los mismos (Fetter 1993, Santamarina *et al.*, 2001, Mitchell y Soga 2005).

El flujo de agua se puede describir a partir de la aplicación de la ley de Darcy, la cuál requiere de la determinación de la conductividad hidráulica del medio poroso. La conductividad hidráulica depende tanto de las características del fluido permeante como de las propiedades de la estructura porosa. Para lograr independencia de las propiedades del fluido se define la permeabilidad intrínseca como una propiedad únicamente del medio poroso. Cualquier cambio en la estructura del medio poroso se refleja en un cambio en el valor de la permeabilidad intrínseca.

La interacción de las partículas del suelo con el fluido intersticial conduce a la formación de diferentes estructuras dependiendo de las características del líquido. Estos efectos se pueden detectar a partir de los límites de Atterberg y de las propiedades reológicas de suspensiones de partículas en fluidos con diferentes propiedades fisicoquímicas.

En este Capítulo se revisan las principales propiedades de los fluidos y los suelos relevantes para el estudio del flujo de líquidos como así también los mecanismos de interacción fluido – partícula más importantes.

Se realiza una síntesis de las principales formulaciones disponibles para predecir la conductividad hidráulica y/o permeabilidad de suelos a partir de diferentes propiedades de los mismos. Se pone énfasis en tratar de analizar la aplicabilidad y los límites de uso

de la relación de viscosidades entre dos fluidos, para, a partir de ésta, predecir la conductividad del medio poroso con diferentes sustancias.

Se resumen los principales factores que afectan la conductividad hidráulica y la permeabilidad intrínseca de los medios porosos analizando la influencia de cada uno, lo cual permite cuantificar el efecto de la interacción fluido-partícula en los procesos de flujo.

Finalmente, se presentan los límites de consistencia y su empleo para la determinación tanto de la mineralogía de un suelo fino como su potencialidad para cuantificar el efecto de interacción fluido-partícula y las propiedades reológicas de suspensiones de partículas en diferentes fluidos.

2.2 Interacción Fluido-Partícula

2.2.1 Propiedades de los fluidos

La naturaleza y tipo de fluido que se encuentra rodeando las partículas de un suelo son de fundamental importancia ya que las interacciones resultantes son diferentes para el caso de agua, soluciones electrolíticas y fluidos orgánicos. En los poros de los suelos se pueden encontrar agua y fluidos contaminantes de diferente naturaleza química, ya sea en forma natural o como consecuencia de actividades antrópicas (Fetter 1993; Suthersan 1997; Santamarina *et al.* 2001; Bidner 2001).

Desde el punto de vista de los fenómenos de interacción fluido-partícula las propiedades químicas y eléctricas de las moléculas de los fluidos son de fundamental importancia (Shaw 1992). Los fluidos se pueden clasificar de acuerdo a su naturaleza química en dos grandes grupos: como fluidos inorgánicos (*e.g.* agua) y como fluidos orgánicos (*e.g.* petróleo).

Los efectos de interacción líquido - partícula se deben a las propiedades de la molécula de agua. La misma está formada por un átomo de oxígeno (con diferencial de carga negativa) y dos de hidrógeno (con carga positiva), unidos por medio de enlaces covalentes. Los átomos de hidrógeno se encuentran orientados de manera que forman un ángulo de aproximadamente 109° entre ellos (Figura 2.1). Este ángulo satisface la condición de mínimo potencial (Mortimer 1983) y constituye a la molécula de agua

como un dipolo eléctrico debido a la asimetría de diferenciales de cargas eléctricas que posee.

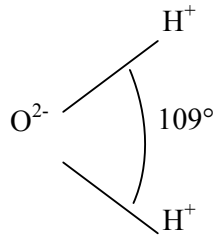


Figura 2.1: Molécula de agua

Por las características de dipolo eléctrico que posee la molécula de agua, la misma puede rotar frente a un campo eléctrico determinado. La permitividad dieléctrica es el parámetro físico que permite medir la facilidad con la cual la misma puede orientarse y seguir un campo eléctrico de frecuencia variable (von Hippel 1988). En presencia de iones, las moléculas rodean los mismos orientando hacia ellos los átomos de oxígeno (para el caso de cationes), o los de hidrógenos (en caso aniones). El número de moléculas de agua atraídas por un catión depende del tamaño y la carga eléctrica del mismo (Freeze y Cherry 1979). En la Figura 2.2 se muestra en forma esquemática el mecanismo de hidratación de cloruro de sodio (NaCl) puesto en solución acuosa.

El tamaño de la molécula de agua, cuando se encuentra en estado líquido, es similar a la de un átomo de oxígeno, aproximadamente $2,8 \text{ \AA}$ (Lambe y Whitman 1969, Santamarina *et al.* 2001).

En estado líquido y sólido, el oxígeno de una molécula de agua atrae los hidrógenos de otra, con lo cual el átomo de hidrógeno termina siendo compartido por dos moléculas resultando un enlace del tipo puente hidrógeno (Mitchell y Soga 2005).

Para expresar la cantidad de iones en solución en agua se pueden emplear distintas unidades de concentración. En este trabajo se empleará como unidad de concentración el mol/m^3 para mantener la coherencia con el Sistema Internacional de unidades.

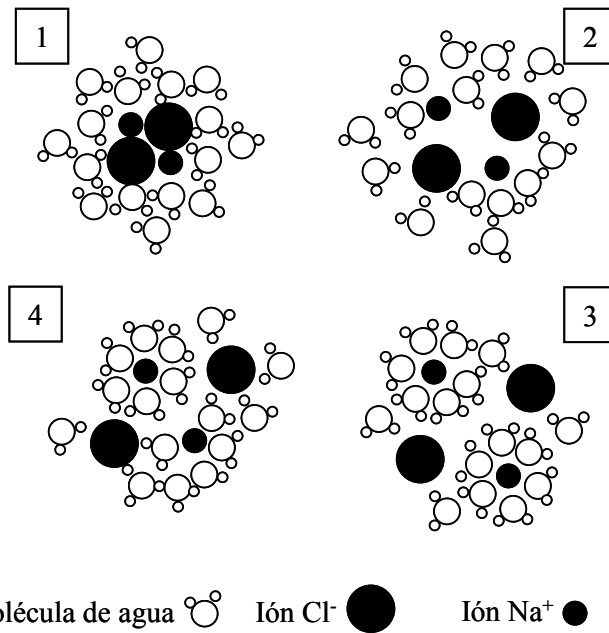


Figura 2.2: Pasos para la hidratación de dos moléculas de cloruro de sodio (Santamarina *et al.*, 2001). **(1)** Molécula de NaCl rodeada por moléculas de agua. **(2)** El campo eléctrico generado por los iones de Na⁺ generan la rotación de las moléculas de agua para que orienten los átomos de oxígeno en tanto que los iones de Cl⁻ atraen a los átomos de hidrógeno. **(3)** Las moléculas de agua con contribución de la agitación térmica contribuyen a la separación gradual de los iones de Na⁺ de los de Cl⁻. **(4)** Las moléculas de agua rodean completamente los iones en cuestión separándolos.

En muchas situaciones en donde en el agua hay presente más de una especie iónica en forma simultánea, resulta necesario poder caracterizar o representar la abundancia relativa de cada especie. Desde el punto de vista de la calidad de las aguas subterráneas, en general se tienen en cuenta dos parámetros, uno es la relación de adsorción de sodio (SAR, Ecuación (2.1)) que tienen en cuenta la abundancia relativa de los iones de sodio frente a los iones de calcio y magnesio en una muestra de agua y otro es la relación entre la concentración de iones monovalentes respecto de la concentración de iones divalentes (RMD, Ecuación (2.2)).

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]}{2}}} \quad (2.1)$$

$$\text{RMD} = \frac{M_M}{\sqrt{M_D}} \quad (2.2)$$

En donde los corchetes indican concentración de la especie química correspondiente, M_M y M_D son la molaridad de todos los iones monovalentes y divalentes respectivamente.

Los iones hidratados no son eléctricamente neutros, por lo que en presencia de un campo eléctrico los cationes se movilizan hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. La velocidad que alcanza un ión (v_i) cuando es sometido a un campo eléctrico unitario (E) permite definir la movilidad iónica (u_i) como (Weast 1988):

$$u_i = \frac{v_i}{E} \quad (2.3)$$

La conductividad eléctrica σ (S/m) de una solución en términos de la movilidad iónica de cada una de las especies presentes se puede determinar de acuerdo a la ecuación (2.4) (Santamarina *et al.* 2001).

$$\sigma = F \sum c_i z_i u_i \quad (2.4)$$

En donde c_i es la concentración, z_i es la valencia, u_i es la movilidad iónica, el subíndice i representa la especie iónica y $F = 9,6485 \times 10^4$ C/mol es la constante de Faraday.

En esta Tesis se consideran como compuestos orgánicos a aquellos que contienen en su estructura átomos de carbono e hidrógeno, es decir en general se trata de hidrocarburos y sus derivados. Estos compuestos pueden ser de origen natural o artificial. Hoy en día se conocen más de un millón de compuestos de carbono, esto se debe a la capacidad del átomo de carbono para formar cuatro enlaces covalentes sencillos muy estables, aunque también tiene capacidad para formar enlaces múltiples con otros átomos de carbono u otros elementos lo que le permite formar moléculas con cadenas largas (Rowe 2001, Sharma y Reddy 2004). Esta gran variedad de compuestos implica gran diversidad en las características físico-químicas de los mismos.

En esta investigación se consideran sólo compuestos orgánicos no miscibles con agua denominados en la literatura como NAPLs. Propiedades físicas y químicas de compuestos orgánicos contaminantes comunes se pueden encontrar en Mercer y Cohen (1990) y en CRC (2008).

Un caso particular de compuestos orgánicos son los productos derivados de la destilación del petróleo, los que en general son menos densos que el agua, no miscibles con ella y algo volátiles (Mercer y Cohen 1990, Newell *et al.* 1995). Las propiedades de estos compuestos dependen del proceso de fabricación y de las características del petróleo que les dio origen (Suthersan 1997).

La polarizabilidad de los fluidos orgánicos es una propiedad importante en los mecanismos de interacción con las partículas del suelo. La misma está relacionada a la estructura química y tamaño de las moléculas orgánicas. Tanto los compuestos no polares como aquellos formados por cadenas largas presentan baja permitividad dieléctrica (Adamson y Gast 1997).

La solubilidad en agua es una propiedad importante de las sustancias orgánicas, la cual puede variar desde compuestos completamente solubles en agua hasta compuestos que son insolubles. A mayor solubilidad de la sustancia, más importante son los eventuales efectos que pueden tener en el ambiente. La mayoría de este tipo de compuestos presenta solubilidad muy baja en agua, pero aún en pequeñas concentraciones es posible sobrepasar los límites permisibles y en caso de que este tipo de contaminantes permanezca ocluido en los suelos se constituyen como una fuente de contaminación a largo plazo de los acuíferos (Mercer y Cohen 1990).

2.2.2 Propiedades de los medios porosos

Los medios porosos se encuentran formados por una matriz sólida con vacíos dispersos en la misma, estos vacíos pueden estar ocluidos o interconectados entre sí (Dullien 1992). Desde el punto de vista de la ingeniería civil, la geotecnia ambiental y la ingeniería de reservorios, los medios porosos de interés lo constituyen los suelos y las rocas.

Los suelos y rocas pueden estar formados por diferentes cantidades de minerales de arcilla, minerales no arcillosos, materia orgánica y sales precipitadas. Los minerales en forma cristalina son la fracción más importante que conforma un suelo, sin embargo pequeñas proporciones de la fracción arcillosa y materia orgánica, debido a su gran superficie específica y reactividad superficial, afectan en forma significativa las propiedades del mismo (Sposito 2008).

La mineralogía de las partículas es el factor principal que controla el tamaño y la forma de la partícula como así también tiene influencia en la permeabilidad, resistencia y transmisión de los esfuerzos en el suelo (Lambe y Whitman 1969, Holtz y Kovacz 1981).

Para una clara comprensión de los distintos mecanismos de interacción fluido-partícula y los fenómenos emergentes a macro-escala, resulta necesario estudiar las

características físico-químicas y mineralógicas de las fracciones finas que componen los suelos.

2.2.3 Composición química y características mineralógicas de las partículas finas

Por su composición química la mayoría de los minerales arcillosos son aluminosilicatos (Holtz y Kovacs 1981). Estos minerales se presentan en partículas de pequeños tamaños, usualmente menores a 2 μm .

La estructura de estos minerales se origina mediante la combinación de dos unidades estructurales simples, el tetraedro de silicio y los octaedros de aluminio (Gibbsita) o magnesio (Brucita). Las diferentes formas de asociación de estas unidades dan origen a las diversas clases de minerales arcillosos cada uno con propiedades específicas (Mitchell y Soga, 2005). En la Figura 2.3 se muestran las diferentes estructuras posibles para la formación de los principales grupos de arcillas comúnmente encontrados.

Existen cinco tipos posibles de enlaces entre las láminas que componen este tipo de minerales (Mitchell y Soga 2005). Las láminas eléctricamente neutras se unen entre sí mediante fuerzas de van der Waals. Cuando una lámina presenta oxígenos y está enfrentada a otra que presenta oxidrilos, o se enfrentan dos láminas que presentan oxidrilos se producen enlaces tipo puente hidrógeno. Otra posibilidad es la presencia de moléculas de agua entre dos láminas neutras, produciendo enlaces tipo puente hidrógeno entre ellas. La presencia de cationes, necesarios para garantizar la electroneutralidad del sistema, actúa como enlace entre dos capas. Cuando la densidad de carga superficial es moderada, las láminas adsorben moléculas polares y cationes resultando esto en un enlace débil.

Una característica importante de los minerales arcillosos es el desbalance en la carga eléctrica, resultando partículas con carga eléctrica neta. Este desbalance se debe a la sustitución isomorfa, en donde algunos espacios son ocupados por cationes diferentes a los correspondientes en la estructura ideal, por ejemplo, se puede encontrar un átomo de aluminio en lugar de un átomo de silicio, un átomo de hierro (Fe^{+3}) en lugar de uno de magnesio, etc. Esta sustitución se puede producir en la formación original del mineral o en posteriores alteraciones (Holtz y Kovacs 1981). Un punto a destacar es que la sustitución isomorfa sólo se da entre átomos cuyos estados de oxidación difieren sólo en una unidad y de tamaño iónico similar de forma de no alterar de manera importante la estructura cristalina (Sharma y Reddy 2004).

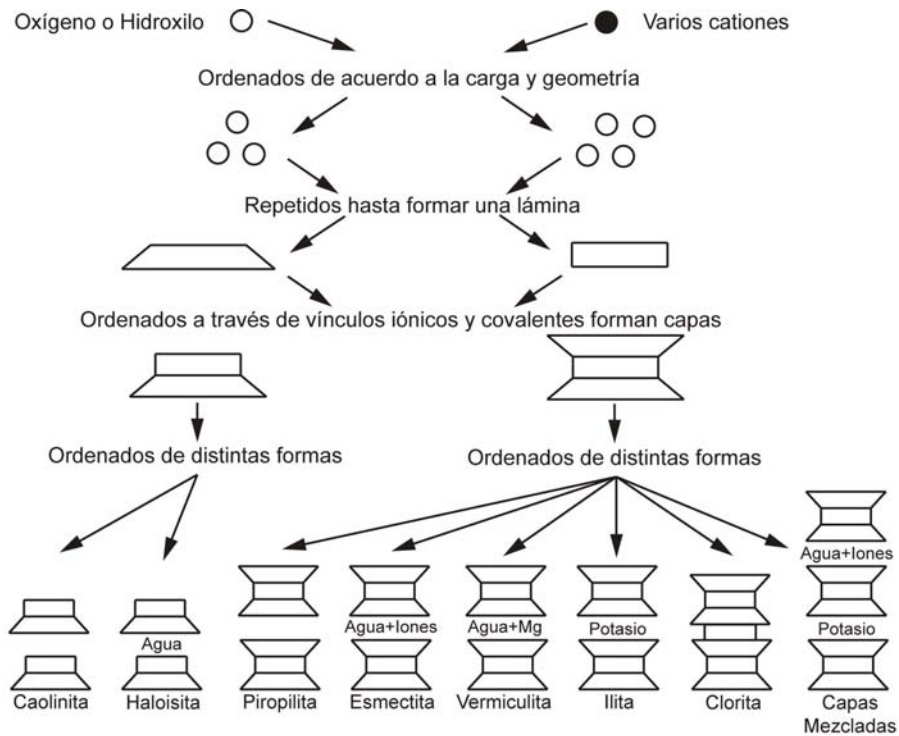


Figura 2.3: Minerales arcillosos (Mitchell y Soga 2005).

2.2.4 Características de las partículas gruesas

Las partículas son consideradas gruesas cuando su tamaño supera los 2 micrones. Desde el punto de vista de la interacción con el fluido son consideradas inertes. Cuando el contenido de partículas finas en las muestras es escaso (menor al 7%) las propiedades físicas de las partículas gruesas de relevancia en los problemas de flujo y de resistencia son su tamaño, forma y textura superficial. Cuando el contenido de partículas de tamaño inferior a 2 micrones es superior al 7% esta fracción es la que gobierna el comportamiento hidromecánico de la muestra de suelo y carece de sentido investigar las propiedades de la fracción gruesa (Martin y Lambe 1956,).

El cuarzo es el mineral más abundante en los suelos debido a su alta resistencia al intemperismo. También se pueden encontrar pequeñas cantidades de feldespato, mica y carbonatos (Santamarina *et al.* 2001).

Las características de una partícula reflejan su origen mineralógico, revelan los mecanismos de formación intervinientes y afectan el comportamiento del conjunto de partículas. La composición mineralógica de las partículas define la dureza, la resistencia a los agentes químicos y la presencia de algún plano de clivaje (González de Vallejo *et*

al. 2004). Las principales propiedades de las partículas individuales son su tamaño, forma, superficie específica y densidad.

El tamaño se define como una dimensión característica de las partículas la cuál varía de acuerdo al método empleado para su determinación. Usualmente en los suelos considerados como gruesos (granos con tamaños mayores a 74 μm) se adopta como tamaño característico la abertura de un tamiz de malla cuadrada, en tanto que para las partículas de suelos considerados como finos, el tamaño característico es el conocido como diámetro de Stokes, que resulta de determinar la velocidad de sedimentación de las partículas.

Más que el tamaño de cada una de las partículas en forma individual, interesa la composición en tamaños o curva de distribución granulométrica. Entre los parámetros de interés en problemas de flujo en suelos, resulta de importancia conocer el diámetro de partículas para el cual el 50% de las partículas de las muestras tiene un diámetro inferior (d_{50}). Otro tamaño de importancia es el correspondiente al cual el 10% de la muestra tiene un tamaño inferior (d_{10}), conocido como diámetro efectivo y de gran importancia en estudios de permeabilidad en suelos. Otros parámetros de interés de la distribución del tamaño de granos en problemas de flujo son el coeficiente de curvatura (C_c) y el coeficiente de uniformidad (C_u) definidos en las ecuaciones (2.5) y (2.6) respectivamente.

$$C_c = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2.5)$$

$$C_u = \frac{d_{30}^2}{d_{60}d_{10}} \quad (2.6)$$

En donde d_{60} y d_{30} se definen en forma análoga al diámetro efectivo. Al tener estos coeficientes valores más próximos a uno, indica que la muestra posee sólo un pequeño rango de tamaño de granos, lo que permite la presencia de poros mayores.

Un aspecto importante en los mecanismos de interacción fluido-partícula es la superficie específica o relación entre el área superficial respecto a la masa de una partícula. Para el caso de partículas esféricas, la superficie específica se puede determinar de la siguiente manera;

$$S_s = \frac{6}{d\rho_w G_s} \quad (2.7)$$

En donde S_s es la superficie específica, d es el diámetro de la partícula, ρ_w es la densidad del agua y G_s es la gravedad específica del material que compone los granos sólidos. De acuerdo a ecuaciones deducidas para otras formas de partículas (prismas, láminas, etc.) se demuestra que la menor dimensión de la partícula es la que controla el valor de la superficie específica (Santamarina *et al.* 2002a).

La magnitud de la superficie específica es de amplia importancia en el estudio de fenómenos de interacción debido a que la naturaleza de las fuerzas eléctricas que intervienen es superficial. El comportamiento final del suelo depende de la magnitud relativa entre las fuerzas eléctricas que se desarrollan en la superficie de cada partícula y el peso de la misma. El valor de la superficie específica varía en un amplio rango, desde menos de 0,01 m²/gr para arenas hasta el orden de 800 m²/gr para el caso de montmorillonitas.

2.2.5 Mecanismos de interacción fluido – partícula.

Los efectos de interacción fluido–partícula son gobernados por fuerzas de origen eléctrico y las mismas tienen relevancia en suelos con partículas de tamaño inferior a 10 μm (Santamarina *et al.* 2001).

La carga neta negativa de las partículas de arcilla y las características polares de la molécula de agua permiten la existencia de una interacción entre estas dos sustancias. Según Mitchell y Soga (2005) los posibles mecanismos de interacción suelo–agua son la unión puente hidrógeno, la hidratación de iones de intercambio presentes en la estructura de los minerales de arcilla, atracción entre partículas por ósmosis, atracción entre superficies con cargas eléctricas y dipolos eléctricos y atracción debida a fuerzas de London:

- a) Interacción debida a enlaces tipo puente–hidrógeno: por las características de los minerales de arcilla, las superficies de las partículas presentan oxígenos u oxidrilos. Debido a ello la generación de enlaces tipo puente–hidrógeno es muy sencilla, ya que los átomos de oxígeno atraen a los átomos de hidrógeno de la molécula de agua, o bien los átomos de hidrógeno de los grupos oxidrilos atraen a los átomos de oxígeno de la molécula de agua.
- b) Hidratación de iones de intercambio: es común que entre capas estructurales básicas haya cationes presentes para balancear las cargas negativas. En presencia de agua estos cationes pueden ser hidratados, esto genera la ubicación de las

moléculas de agua en la zona próxima a las partículas donde se encuentran los iones de intercambio.

- c) Atracción por ósmosis: debido a la carga negativa propia de las caras de las partículas arcillosas, la concentración de cationes aumenta en las proximidades de éstas. Por las diferencias en la concentración de cationes se produce un proceso de difusión para balancear la concentración de iones en donde las moléculas de agua tienden a difundirse hacia las partículas lo que genera un fenómeno osmótico.
- d) Atracción entre superficies cargadas y dipolos: las moléculas de agua pueden ser asemejadas a dipolos eléctricos, por lo que en presencia del campo eléctrico generado por las partículas de arcillas, éstas tenderán a rotar orientando los polos positivos hacia la superficie de las partículas. Este alineamiento disminuye a medida que aumenta la distancia a las caras de las partículas de arcilla.
- e) Atracción por fuerzas de London: se debe a las fluctuaciones de la nube de electrones de los átomos generando dipolos inducidos por carga y desplazamientos inducidos de moléculas, lo que puede generar atracciones entre dipolos, aunque las fuerzas pueden ser muy débiles.

2.2.6 Doble capa difusa

Debido a la presencia de cargas eléctricas negativas no balanceadas en las caras de las partículas de arcillas, las mismas atraen los átomos de hidrógeno de las moléculas de aguas presentes en los poros del suelo orientando las mismas y los posibles cationes que se encuentren presentes para lograr el equilibrio eléctrico del sistema (Sposito 2008).

Debido a esto en las proximidades de las partículas se genera una distribución de concentración de iones y una variación de potencial eléctrico particular. Las moléculas de agua pueden estar en contacto directo a través de sus átomos de hidrógeno con la partícula, en tanto que los cationes pueden estar en contacto directo con la partícula presentando una hidratación parcial o bien se pueden encontrar totalmente hidratados y en contacto con la partícula por intermedio de las moléculas de agua que lo hidratan (Sposito 2008). La orientación de las moléculas de agua con los hidrógenos alineados hacia las partículas disminuye a medida que aumenta la distancia al mineral. Estas moléculas de agua fuertemente orientadas por los campos eléctricos de las partículas forman lo que se conoce como agua adsorbida (Lambe y Whitman 1969). Las

características físicas del agua adsorbida son intermedias entre las del agua en estado líquido y las del agua en estado sólido (Santamarina *et al.*, 2001, Mitchell y Soga 2005).

La región vecina a las partículas cargadas afectadas por el campo eléctrico de las mismas se denomina doble capa difusa ya que se asume que la misma está compuesta por dos capas. Una primera capa es la denominada de Stern, delimitada por la superficie de la partícula y una superficie denominada plano de Helmholtz. Esta superficie encierra los iones que se encuentran adsorbidos por la superficie mineral y las moléculas de agua fuertemente adheridas a la misma y en general se extiende hasta una distancia de aproximadamente dos monocapas moleculares de agua (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

A cierta distancia desde la superficie de la partícula se ubica un plano denominado plano de corte que separa la región ocupada por iones y moléculas de agua que si bien no están en contacto directo con la superficie de las partículas se encuentran inmovilizados por efecto del campo eléctrico de la misma (Adamson y Gast 1997). Al potencial eléctrico correspondiente al plano de corte se lo denomina “potencial zeta” (Shaw 1992) y es de gran interés en la descripción de fenómenos coloidales (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

La distribución de cargas en la capa adsorbida no se puede determinar a priori ya que resulta del potencial eléctrico creado por las partículas cargadas, las fuerzas que este campo eléctrico realiza sobre los iones, las fuerzas de interacción entre iones y el efecto de la agitación térmica.

La formulación matemática clásica para describir la doble capa difusa asume las siguientes simplificaciones (Mitchell y Soga 2005):

- a) Los iones en la doble capa son considerados como cargas puntuales y no existe interacción alguna entre ellos.
- b) La carga eléctrica en la superficie de las partículas está distribuida en forma uniforme.
- c) La superficie de la partícula es plana y las dimensiones son mucho mayores que el espesor.
- d) La permitividad del medio es una propiedad independiente de la posición.

Asumiendo que la distribución de concentración en las proximidades de las partículas se puede describir mediante una distribución de Boltzman y el cambio en el potencial eléctrico con la distribución del exceso de carga eléctrica, se puede definir como espesor de la doble capa difusa a la distancia desde la superficie cargada para la cuál se produce un decaimiento del potencial de $1/e$ donde e es la base de los logaritmos naturales (Lambe y Whitman 1969, Santamarina *et al.* 2001, Mitchell y Soga 2005). Esta longitud se la denomina como longitud de Debye-Hückel. En la ecuación (2.8) se muestra la expresión que adquiere esta longitud considerando la presencia de una única especie iónica, potencial eléctrico en la superficie de las partículas bajo y forma plana para las partículas.

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 R \kappa' T}{2F^2 c_0 z^2}} \quad (2.8)$$

En donde $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m es la permitividad del vacío y κ' es la permitividad real relativa del fluido, c_0 es la concentración de la solución en el campo lejano (sin el efecto de la presencia del campo eléctrico debido a las cargas de las partículas), $R = 8,314$ J/(K mol) es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday y z es la valencia de la especie iónica.

En la Figura 2.4a se muestra la variación de la concentración de aniones y cationes en las proximidades de la partícula, mientras que en la Figura 2.4b se muestra la variación del potencial eléctrico con la distancia a la partícula, la posición de la capa de Stern y el espesor de la doble capa.

La ecuación (2.8) es válida sólo para especies iónicas con estado de oxidación unitario tanto del anión como del catión, a este tipo de sales se las denomina 1:1 (e.g. NaCl). Observe que el espesor de la doble capa varía en forma inversamente proporcional al estado de oxidación del catión. Por lo tanto, manteniendo constante las demás variables, el espesor para el caso de cationes divalentes resulta igual a la mitad del correspondiente a cationes monovalentes. Sin embargo existen sales en las que el catión tiene diferente estado de oxidación que el anión. Para el caso en que el estado de oxidación del catión sea 2 y la del anión sea 1, la sal se denomina 2:1 y así sucesivamente. En la Tabla 2.1 se indican las expresiones para la determinación del espesor de la doble capa para diferentes tipos de sales, se incluye una generalización de la ecuación para determinar el

espesor de doble capa para cualquier tipo de sales y una generalización para el caso de que haya presente más de un tipo de sales en solución en el fluido que ocupa los poros.

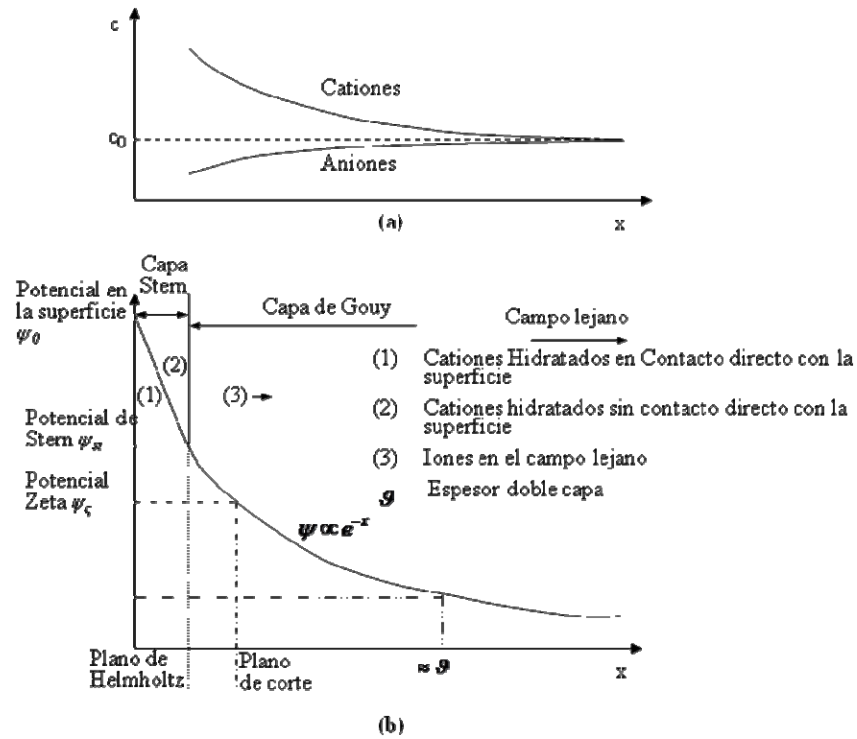


Figura 2.4: Doble capa difusa. **a)** Variación del Potencial. **b)** Variación de las concentraciones (Santamarina *et al.* 2001).

Tabla 2.1: Espesores de Doble Capa para diferentes tipos de sales (Israelachvili 1992, Shaw 1992, Hiemenz y Rajagopalan 1997).

Tipo de Electrolito	Espesor de Doble Capa [m]
1:1	$\frac{0,304 \times 10^{-10}}{\sqrt{c_0}}$
1:2 o 2:1	$\frac{0,176 \times 10^{-10}}{\sqrt{c_0}}$
2:2	$\frac{0,152 \times 10^{-10}}{\sqrt{c_0}}$
Electrolitos asimétricos	$9,642 \times 10^{-9} \left(\frac{1}{c_0 z^2} \right)^{1/2}$
Más de una especie iónica	$\sqrt{\frac{\kappa' k_B T}{2000 e^2 N_A I}}$

En donde N_A es el número de Avogadro, k_B es la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e I es la fuerza iónica de la solución y está dada por la ecuación (2.9)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2.9)$$

En donde m_i es la molalidad de la especie iónica i y z_i es el estado de oxidación de la especie iónica i .

En cuanto a la concentración iónica, afecta el espesor de la doble capa en forma inversa a su raíz cuadrada, lo que implica que un cambio de 100 veces en la concentración sólo se refleja en una magnitud de 10 en el cambio de espesor. En cuanto a los tamaños de los iones, a mayor radio de ión hidratado, mayor será el espesor de doble capa.

La doble capa varía en forma proporcional a la raíz cuadrada de la constante dieléctrica del fluido, por lo que el cambio de un fluido por otro con menor constante dieléctrica implica una disminución de espesor. Respecto a la temperatura, si bien, de acuerdo a la ecuación (2.8), el espesor varía en forma proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura, el cambio en la temperatura implica también cambio en el valor de la constante dieléctrica, por lo tanto, se debe considerar el cambio en el producto de estas dos variables (Mitchell y Soga 2005).

El espesor de la doble capa para partículas esféricas es de interés para el estudio de fenómenos coloidales, si bien en este caso no es posible obtener una solución explícita para la ecuación de Poisson – Boltzmann existen algunas aproximaciones para casos de potenciales eléctricos bajos y algunas soluciones numéricas (Adamson y Gast 1997, Wang *et al.* 2001, Hiemenz y Rajagopalan 1997).

2.2.7 Capacidad de intercambio catiónico

Las partículas de arcilla adsorben cationes para satisfacer la electroneutralidad del sistema. Estos cationes se encuentran fuertemente atraídos entre las caras de unidades estructurales básicas, en las superficies de las partículas y los bordes de las mismas. Frente a cambios de las condiciones fisicoquímicas del entorno de las partículas pueden ocurrir reacciones de intercambio, las que implican el reemplazo de los iones adsorbidos por iones de otro tipo (Mitchell y Soga 2005). La capacidad de intercambio catiónico se define como la cantidad de cationes que pueden ser adsorbidos en forma reversible por las partículas de arcillas. Usualmente se lo expresa en miliequivalentes (meq) por cada 100 gr de arcilla seca (Muhamad 2004).

Sposito (2008) describe tres mecanismos de adsorción de cationes en silicatos, los cuales están ilustrados en la Figura 2.5. En la superficie de silicatos tipo 2:1 el plano formado por átomos de oxígenos se caracteriza por la presencia de cavidades de forma hexagonal entre los átomos. El diámetro de estas cavidades es de $0,26 \times 10^{-9}$ m. La actividad de esta cavidad depende de la distribución de cargas en la estructura de la lámina de sílice. Si el desbalance de carga en las vecindades de la cavidad es bajo o no existe, la cavidad puede actuar como donante de electrones y formar compuestos. Estos compuestos pueden ser fácilmente removidos. En cambio, si existe un fuerte desbalance con una carga neta negativa, los compuestos formados en la cavidad son fuertemente retenidos y de difícil intercambio (Sposito 2008).

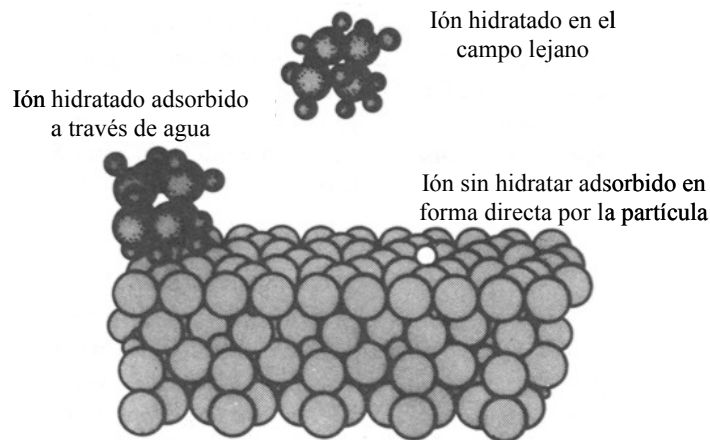
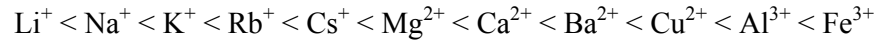


Figura 2.5: Mecanismos de adsorción de cationes (Sposito 2008).

Otra posibilidad de adsorción es la atracción entre el catión y el mineral pero con una molécula de agua intermedia entre ambos, finalmente el tercer mecanismo es el de cationes hidratados en los cuales las moléculas de agua que lo rodean no se encuentran en contacto con la partícula mineral. La capacidad de intercambio catiónica viene dada principalmente por estos últimos dos mecanismos (Mitchell y Soga 2005).

Los cationes de intercambio se hidratan cuando el agua entra en contacto con ellos y pueden ser desplazados por otros cationes que estén en la solución que ingresa a los poros del suelo. La capacidad de un catión para reemplazar a otro depende del estado de oxidación del ión, la abundancia relativa de los diferentes tipos de iones en la solución y en la superficie mineral y el tamaño del ión hidratado. Cationes de estados de oxidación altos reemplazan a aquellos de estados de oxidación más bajos, aquellos iones

hidratados con menor radio (o mayor radio iónico) reemplazan a los de mayor tamaño hidratado (o menores radios iónicos) (Freeze y Cherry 1979). La serie de reemplazo se conoce como serie liotrópica y tiene el siguiente orden (Fetter 1993):

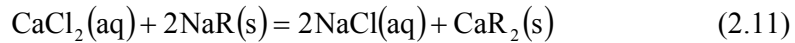


El intercambio catiónico puede ser visto como una reacción química clásica, considerando la superficie sólida como un anión de la siguiente manera (Adamson y Gast 1997, Sposito 2008):



En donde R representa la superficie mineral, A y B son los iones de intercambio.

En el caso particular que los iones de intercambio presentes en el suelo fueran sodio (Na^+) y los iones presentes en la solución que ingresa al medio poroso fueran calcio (Ca^{2+}), la reacción química tendría la siguiente forma:



En donde “aq” hace referencia al estado en solución acuosa del compuesto y “s” al estado adsorbido sobre la superficie mineral.

Este mismo fenómeno se puede explicar a través de la termodinámica química con el objeto de determinar el sentido de la reacción de intercambio utilizando el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_B), el cuál se define de la siguiente forma (Mortimer 1983):

$$\Delta G_B = \Delta H - T\Delta S_T \quad (2.12)$$

En donde ΔH es el cambio en la entalpía de la reacción y ΔS_T es el cambio en la entropía del sistema. Por definición, un cambio total negativo en la energía libre implica que la reacción es espontánea, un cambio nulo indica que el sistema se encuentra en equilibrio y si el cambio resulta positivo, la reacción no será espontánea.

Se debe notar que un cambio en la temperatura puede afectar la espontaneidad con que se produce la reacción. Para una reacción el cambio en la energía libre se puede calcular de acuerdo a la ecuación (2.13) (Mortimer 1983):

$$\Delta G_B^0 = \sum_{\text{productos}} G_B^0 - \sum_{\text{reactivos}} G_B^0 \quad (2.13)$$

En donde G_B^0 es la energía libre de Gibbs en condiciones normales (298 K y 101.3 KPa). De acuerdo a Sposito (2008) las energías libres estándares de los elementos

intervinientes en la ecuación (2.11) son: G_B^0 (NaR(s)) = -15958,5 KJ/mol , G_B^0 (CaR2(s)) = -31954 KJ/mol, G_B^0 (N(aq)) = -261,9 KJ/mol y G_B^0 (Ca(aq)) = -553,5 KJ/mol. Por lo tanto, el cambio neto de la energía libre resulta $\Delta G_B^0 = -7,3$ KJ/mol .

Este análisis permite justificar porqué los cationes de sodio adsorbidos en las partículas son reemplazados por calcio, cuando las partículas entran en contacto con una solución que contenga este último catión.

2.2.8 Influencia del pH

La carga superficial de las partículas se deben al desbalance de cargas eléctricas producidos por la sustitución isomorfa de algunos átomos y por la interacción de las partículas con los fluidos que la rodean (Sposito 2008).

Ya se indicó en la sección anterior que el desbalance de carga se puede balancear por adsorción de cationes, sin embargo también se puede balancear por adsorción de protones de (H)⁺ o grupo oxidrilos (OH)⁻. La disponibilidad de protones u oxidrilos depende del pH del fluido que ocupa los poros del suelo. A mayor adsorción de protones aumenta la tendencia de la partícula a presentar cargas positivas en la superficie en tanto que a mayor adsorción de oxidrilos aumenta la electronegatividad de la superficie de las partículas. La ecuación de balance eléctrico se puede escribir de acuerdo a la expresión (2.14) (Sposito 2008).

$$\Delta q_e + \sigma_0 + \sigma_H = 0 \quad (2.14)$$

En donde Δq_e es la carga neta que puede ser adsorbida, σ_0 es la carga estructural de la partícula y σ_H es la carga neta por la adsorción de protones.

A partir de la ecuación (2.14) se puede definir el punto de carga cero (PZC) como el pH para el cuál el potencial de Stern es nulo en tanto que el punto isoeléctrico es el pH para el cuál el potencial zeta (potencial del plano de corte) es nulo (Santamarina *et al.* 2001).

2.2.9 Fuerzas de interacción entre partículas

La presencia de cargas eléctricas no balanceadas en las partículas de minerales arcillosos y el desarrollo de las dobles capas eléctricas generan fuerzas que afectan la interacción y acomodamiento de las partículas de suelos y condicionan la microestructura del suelo (Santamarina *et al.* 2002b, Mitchell y Soga 2005).

Las principales fuerzas de interacción entre partículas finas son las de origen eléctrico, existiendo fuerzas de repulsión por interacción entre dobles capas difusas y fuerzas de atracción por efecto de las nubes de electrones que rodean los átomos conocidas como fuerzas de van der Waals (Santamarina *et al.* 2001).

Las fuerzas de van der Waals tienen tres componentes, por un lado las fuerzas de interacción de Keesom (interacción dipolo permanente – dipolo permanente), interacciones de Debye (interacción dipolo permanente – dipolo inducido) e interacciones de London (interacción dipolo inducido – dipolo inducido). Las fuerzas de van der Waals entre partículas son siempre de atracción y tienen influencia para partículas separadas entre 0,2 nm y 10 nm (Israelachvili 1992, Hiemenz y Rajagopalan 1997).

Las fuerzas debidas a la componente de interacción de London son más importante en moléculas no polares en donde se deben inducir los dipolos en tanto que las fuerzas debida a la interacción de Keeson son importantes en sustancias con moléculas polares tales como el agua, representando más del 80% de la magnitud de las fuerzas resultantes de van der Waals (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

El cálculo de las mismas depende de la forma de la partícula y del fluido que ocupa los poros. Esta fuerza de atracción depende de una constante conocida como constante de Hamaker (A_h). En la Tabla 2.2 se dan las expresiones para el cálculo de estas fuerzas.

Tabla 2.2: Expresión de las Fuerzas de Van der Waals para distintas geometrías de partículas (Israelachvili, 1992).

Expresión	Geometría
$Att = -\frac{A_h}{6\pi x^3}$	Partículas Planas Paralelas
$Att = -\frac{A_h}{6\pi x^2} \frac{r_1 r_2}{(R_1 + R_2)}$	Partículas Esféricas
$Att = -\frac{A_h}{6x^2} r$	Partícula esférica y Partícula Plana

Nota: x : distancia desde la partícula, R : radio de la partícula, A_h : constante de Hamaker

La constante de Hamaker (A_h) puede ser obtenida a partir de la permitividad dieléctrica del medio (Adamson y Gast 1997), o a partir de propiedades termodinámicas o propiedades de los materiales tales como la tensión superficial (Hiemenz y Rajagopalan 1997). En general el valor de la constante de Hamaker toma valores entre 10^{-20} a 10^{-19} J.

Por otro lado, las fuerzas de repulsión vienen dadas por la interacción entre los campos eléctricos negativos generados por las partículas y los iones presentes en las dobles capas. Estas fuerzas dependen tanto de la separación entre las partículas como de los espesores de las dobles capas (Hiemenz y Rajagopalan 1997, Mitchell y Soga 2005). El valor de las mismas viene dada por la ecuación (2.15) para separaciones entre partículas superiores a dos veces el espesor de la doble capa y por la ecuación (2.16) para separaciones entre partículas inferiores a dos veces el espesor de la doble capa (Santamarina *et al.* 2001).

$$R_{DL} = 64(RTc_0)e^{-r/\rho} \quad (2.15)$$

$$R_{DL} = 2(RTc_0) \left(\frac{2\pi^2 \rho^2}{r^2} - 1 \right) \quad (2.16)$$

Las fuerzas de interacción entre dos partículas se determinan mediante la teoría DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey - Overbeek) y combinan tanto la repulsión debido a la doble capa como la atracción debido a las fuerzas de van der Waals. En la Figura 2.6 se muestra la magnitud de esta fuerza en relación a la separación entre partículas y la concentración de electrolitos.

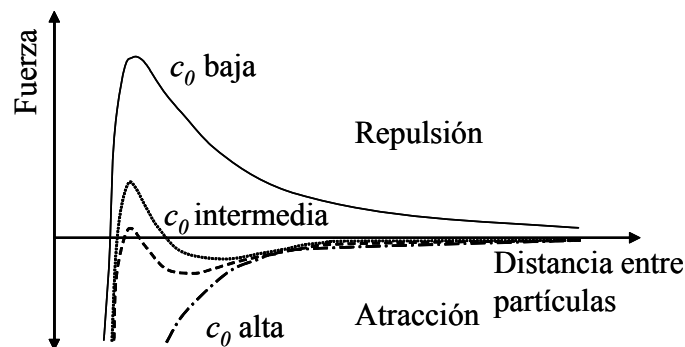


Figura 2.6: Fuerzas de interacción entre partículas .

2.3 Estructura de los Suelos

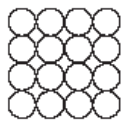
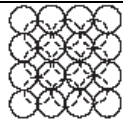
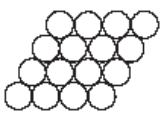
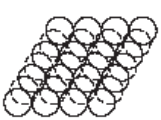
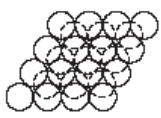
El espacio poral es el aspecto más relevante de la microestructura de los suelos para el estudio del flujo de fluidos y contaminantes, en tanto que la cantidad de contactos entre partículas define aspectos de la resistencia mecánica de los suelos (Seed *et al.* 1960). El espacio poral dependerá del tamaño de las partículas, por lo que por un lado se tiene la

microestructura debida a las partículas gruesas y la microestructura debida a las partículas finas.

Para el estudio de las microestructuras formadas por partículas gruesas, se puede asumir que las mismas son de forma esférica. Muchos trabajos teóricos tratan el problema considerando diferentes acomodamientos de esferas de igual tamaño, lo que conduce a diferentes densidades del medio poroso y en consecuencia a diferentes porosidades (Vuković y Soro 1992; Mitchell y Soga 2005).

En la Tabla 2.3 se muestran las características de los diferentes acomodamientos de esferas posibles. El arreglo más denso entre esferas de igual tamaño es el cúbico con esferas centradas en las caras. En el caso de combinación de más de un tamaño se logran mezclas más densas debido a que las esferas de menor diámetro se acomodan en los espacios vacíos dejados por las de mayor diámetro.

Tabla 2.3: Propiedades de los arreglos regulares de esferas de igual tamaño (Modificado de Santamarina *et al.*, 2001).

Arreglo Geométrico	Nº Coordinación	Espaciamiento entre capas	Porosidad n	Relación Vacíos e	Densidad de empaquetamiento $1 - n$	
Cúbico Simple (CS)		6	d_g	0.476	0.908	0.524
Cúbico – Tetraédrico (CT)		8	d_g	0.395	0.652	0.605
Tetragonal – Esfenoidal (TS)		10	$d_g / \sqrt{3}$	0.302	0.432	0.698
Cúbica Centrada en la Cara (CCC)		12	$d_g / \sqrt{2}$	0.260	0.351	0.740
Tetraédrica (T)		12	$d_g \sqrt{2/3}$	0.260	0.351	0.740

Las partículas finas se orientan y acomodan entre sí formando diferentes tipos de arreglos espaciales dependiendo de la magnitud relativa entre las fuerzas de atracción, repulsión y las condiciones del entorno, como el pH y el estado de oxidación de los

iones presentes en la solución de electrolitos. Como consecuencia de esto, se desarrollan interacciones partícula – partícula y entre agregados de partículas.

La interacción entre partículas incluye asociaciones borde – cara, borde – borde, cara – cara y caras desplazadas. En el caso de contacto cara – borde se dice que la estructura es floculada y se caracteriza por la presencia de grandes poros entre las partículas y los agregados lo que hace que la conductividad hidráulica del medio sea importante como así también la resistencia al corte de la masa de suelo. Para el caso de un arreglo cara – cara se dice que la estructura del suelo es dispersa, los poros resultantes son de pequeño tamaño y se traduce en medios con muy bajas conductividades hidráulicas y menores resistencias al corte. En la Tabla 2.4 se presentan en forma esquemática los arreglos considerados.

Tabla 2.4: Formas de asociación de las partículas finas. (Modificado de Santamarina *et al.*, 2001)

Floculado	Borde - Cara		
	Borde – Borde		
Disperso	Cara – Cara		
	Cara – Cara desplazada		

Los resultados de la interacción y la asociación de partículas suelen ser representados en gráficos donde se indica la concentración salina en abscisas (que controla las fuerzas de repulsión) en función del pH. De acuerdo a la concentración y al estado de oxidación de las especies presentes, el aumento de las fuerzas de repulsión favorece estructuras dispersas, en tanto que el aumento de las fuerzas de atracción favorece la formación de estructuras floculadas. Para que éstas últimas se den se deben tener altas concentraciones salinas y estados de oxidación lo más altos posible. A su vez para una misma concentración de electrolitos se pueden tener distintos tipos de microestructuras variando el pH de la solución que está en contacto con las partículas. En la Figura 2.7 se muestra un ejemplo típico para el caso de la montmorillonita (Santamarina *et al.* 2001).

La presencia de partículas tanto finas como gruesas en un mismo suelo generan estructuras particulares, en donde las partículas finas pueden desempeñar diferentes roles, como el de puente entre partículas gruesas, agente cementante, etc. En la Figura 2.8 se muestran esquemas de diferentes posibilidades en la estructura de un suelo cuando éste tiene presente alguna fracción de partículas arcillosas en su composición.

La sustitución del agua en los poros del suelo por una sustancia orgánica modifica la estructura del mismo debido a que en general la permitividad dieléctrica de los compuestos orgánicos son mucho menores que la del agua, con lo que disminuyen las interacciones de repulsión y atracción, lo que favorece la generación de estructuras floculadas en el suelo (Gnanapragasam *et al.* 1995, Kaya y Fang 2005).

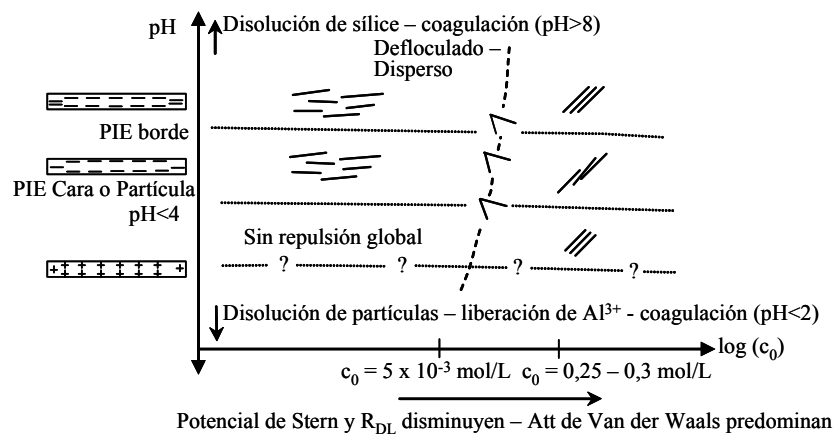


Figura 2.7: Asociación entre partículas (Santamarina *et al.*, 2001).

2.4 Flujo en Medios Porosos

2.4.1 Permeabilidad

El flujo de un fluido en suelos y medios porosos en general es descrito a través de la ley de Darcy (Ecuación (2.17) que relaciona la velocidad de flujo (v) con el gradiente hidráulico (i_h) a través de la conductividad hidráulica del medio poroso (k).

$$v = ki_h = k \frac{\partial H}{\partial x} \quad (2.17)$$

En donde H es la energía potencial hidráulica y x es longitud que atraviesa el flujo en el medio porosos. Notar que la conductividad hidráulica tiene dimensiones de velocidad

[m/s] y físicamente representa la velocidad de flujo cuando el gradiente hidráulico es unitario.

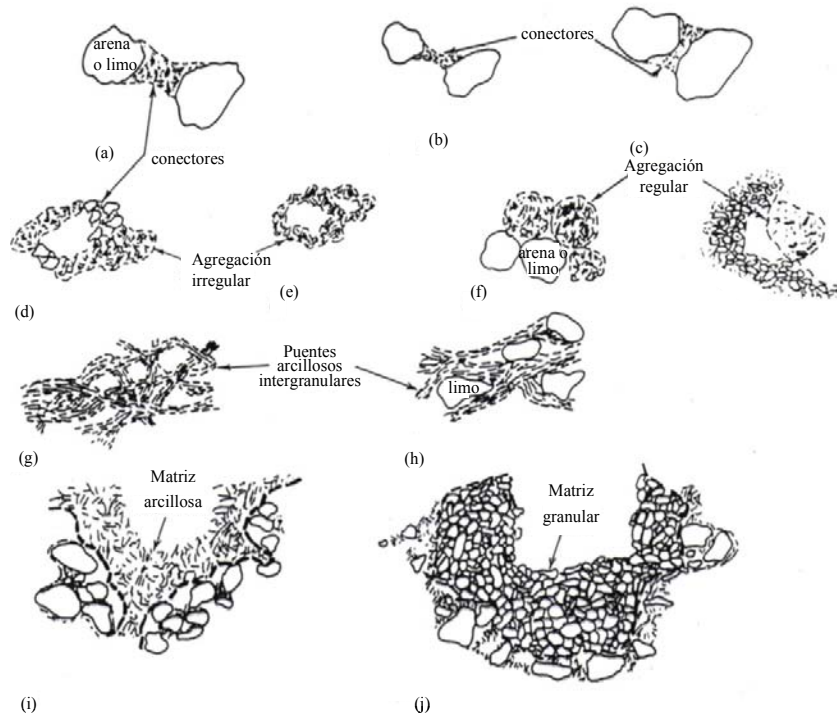


Figura 2.8: Representación esquemática de la estructura de las partículas: **a)** conectores, **b)** conectores, **c)** conectores irregulares, **d)** agregados irregulares mediante ensamble con conectores, **e)** agregados irregulares formando estructura tipo panal de abeja, **f)** agregados regulares interactuando con la matriz de partículas, **g)** entretejidos de partículas de arcillas, **h)** granos gruesos entretejidos por partículas de arcillas, **i)** matriz formada por partículas de arcilla, **j)** matriz formada por granos gruesos (Mitchell y Soga 2005).

Los principales factores que afectan la conductividad hidráulica de los suelos son el tamaño de partículas y su distribución (granulometría), la composición mineralógica, la relación de vacíos, el grado de saturación de la fase fluida, la microestructura del suelo y la química del fluido poral (Shackelford y Benson 1995). En general, la conductividad hidráulica del suelo decrece cuando disminuye el tamaño de partículas, la graduación del suelo es mejor, aumenta el porcentaje de la fracción fina, aumenta la actividad de la fracción arcillosa, disminuye la relación de vacíos o disminuye el grado de saturación (Fredlund y Rahardjo 1993, Mitchell y Soga 2005).

Para lograr independencia de las propiedades del fluido se define a la permeabilidad intrínseca como una propiedad del medio poroso (Lambe y Whitman 1969; Freeze y Cherry 1979; Corey 1986; Dullien 1992; Shackelford y Benson 1995; Jarsjö *et al.* 1997;

Bidner 2001, Das 2008). La permeabilidad intrínseca (K) tiene dimensiones de m^2 y está relacionada con la conductividad hidráulica (k) de la siguiente forma:

$$k = \frac{K\rho g}{\mu} \quad (2.18)$$

En donde g es la magnitud del campo gravitatorio, ρ es la densidad del fluido y μ es la viscosidad dinámica del fluido. Se debe notar que por la definición de permeabilidad intrínseca, sólo se está independizando de las propiedades físicas del fluido y no de las posibles interacciones que el mismo puede tener con las partículas. Aringhieri y Giachetti (2001), Kaya y Fang (2005), Mitchell y Soga (2005) y Schmitz (2006) aclaran que el uso de esta definición es inadecuado cuando se estudia la conductividad hidráulica de suelos con fluidos de distinta naturaleza química (diferentes concentraciones de iones, diferentes constantes dieléctricas, etc.) salvo que el estudio se haga sobre la misma muestra en la que el cambio de fluido no modifique la microestructura de la misma.

Una definición relacionada con la anterior, pero en este caso sobre el fluido, es la viscosidad relativa (R_v), la cual es la relación entre las viscosidades cinemáticas de dos fluidos diferentes (Fetter 1993, Weaver *et al.* 1997), también denominada movilidad relativa en la literatura relacionada a la ingeniería de reservorios (Donaldson *et al.* 1985, Lenormand *et al.* 1988):

$$R_v = \frac{\mu_w \rho_i}{\mu_i \rho_w} \quad (2.19)$$

La practicidad de este concepto radica en el hecho de que por un lado se lo emplea para relacionar las propiedades sólo entre dos NAPLs diferentes entre sí (Jarsjö *et al.* 1997, Bidner 2001), por otro lado esta relación de viscosidades define la estabilidad del frente de desplazamiento entre dos fluidos de diferentes viscosidades y la posibilidad de ocurrencia de “*fingerling*” (Lenormand *et al.* 1988, Fetter 1993), finalmente también se la utiliza para conocer la conductividad hidráulica de un medio poroso respecto de un fluido distinto de agua cuando se conoce la conductividad hidráulica del medio con agua (Fetter 1993, Jarsjö *et al.* 1997).

2.4.2 Modelos para la predicción de la permeabilidad intrínseca

La determinación precisa de la conductividad hidráulica de los suelos es un aspecto fundamental de todos los trabajos geotécnicos y geoambientales, ya que puede haber un

cambio de hasta 10 órdenes de magnitud entre la conductividad hidráulica de suelos gruesos respecto de la de suelos finos (Das 2008).

La conductividad de los suelos puede ser determinada por varios métodos, entre ellos existen ensayos de campo y de laboratorio. La determinación en campo es compleja por la heterogeneidad inherente de los depósitos de suelos (presencia de fallas, canalículos debido a plantas y animales, etc.). Sin embargo, la determinación en laboratorio también es complicada, en principio por la representatividad de la muestra que se ensaya y luego por los errores experimentales en que se incurre con el uso de los diferentes equipos disponibles y por los tiempos de ensayos necesarios para suelos de baja permeabilidad (Daniel *et al.* 1985).

Debido a la importancia de conocer la magnitud de la permeabilidad de los suelos y las complejidades que tiene aparejadas su determinación se ha puesto mucho empeño en tratar de lograr relaciones que permitan predecir la permeabilidad en función de otras propiedades de los suelos y los medios porosos de mayor facilidad de determinación por ejemplo a partir de tamaños de partículas, distribución granulométrica, límites de Atterberg, etc. (Vuković y Soro 1992, Nagaraj *et al.* 1993, Francisca *et al.* 1998, Boadu 2000, Schaap y Lebron 2001, Sridharan y Nagaraj 2005, Lee *et al.* 2005, Dolinar 2009).

Los modelos disponibles para la predicción de la permeabilidad intrínseca se pueden agrupar en tres grandes grupos de acuerdo al enfoque que se ha empleado en su construcción. Por un lado se tienen los modelos fenomenológicos, derivados a partir de los principios de flujo y ajustados o calibrados mediante resultados experimentales, otro grupo basado en formulaciones a partir de flujo en capilares y un tercer grupo formulado en base a consideraciones estadísticas (Dullien 1992).

De los tres grupos de modelos, los más difundidos y utilizados son los que pertenecen al grupo de modelos fenomenológicos. En general todos los modelos de este grupo tienen una forma similar a la de la Ecuación (2.20).

$$K = C\varphi(n)d_e^2 \quad (2.20)$$

En donde $\varphi(n)$ es la función de porosidad n del medio, d_e es el diámetro del tubo o poro modelado, pero que en la práctica se lo asume como algún diámetro de partícula representativo del medio; C es un coeficiente que depende de la estructura del medio, de la forma de los granos, de la composición mineralógica de los mismos, del coeficiente de uniformidad y del grado de compactación (Vuković y Soro 1992).

Uno de los modelos fenomenológicos más difundidos y de mayor aplicación en la mecánica de suelos es la ecuación de Kozeny – Carman (Corey 1986, Das 2008). Esta ecuación fue derivada a partir de considerar un flujo laminar del tipo de Hagen – Poiseuille en un conducto circular (ecuación 2.21).

$$K = \frac{1}{C_s S_s^2 T^2} \frac{e^3}{1+e} \quad (2.21)$$

En donde C_s es un factor de forma del poro que adquiere un valor de 12 para el formado por láminas planas paralelas y de 32 para el caso de poros circulares o con forma de coronas circulares (Corey 1986), S_s es la superficie específica del medio, T es la tortuosidad de los caminos de flujo y e es la relación de vacíos del medio poroso.

Existe un cierto acuerdo en establecer que la ecuación de Kozeny–Carman es aplicable sólo a suelos finos, con tamaños de granos mayores a los correspondientes a una arena fina o un limo grueso (Lambe y Whitman 1969, Freeze y Cherry 1979, Mitchell y Soga 2005). El motivo principal de la falla de esta ecuación en suelos finos es la falta de uniformidad en el tamaño de los poros y las estructuras de doble porosidad típicas de suelos con altos contenidos de finos (Mitchell y Soga 2005). Sin embargo se puede mejorar la aproximación de esta ecuación realizando una correcta evaluación de la superficie específica y del tamaño efectivo de los granos (Schaap y Lebron 2001, Chapuis y Aubertin 2003).

En las Tablas 2.5 se incluyen los modelos de predicción de permeabilidad de mayor aceptación, basados en aspectos fenomenológicos. Asumiendo dos medios granulares con tamaño de grano en el rango de tamaños de arenas con diferentes estructuras (cúbica simple uno y tetraédrica otro, ver Tabla 2.3), el modelo de Kozeny es el que predice los mayores valores de permeabilidad en tanto que el modelo de USBR es el que predice los menores valores de permeabilidad cuando el tamaño de partículas es menor a 2 mm y el Krüger para tamaños de granos superiores a 2 mm, al disminuir la porosidad del medio el modelo que predice la mayor permeabilidad pasa a ser el de Beyer en tanto que el que predice la menor permeabilidad para todos los tamaños de grano es el de Krüger (Montoro 2008).

En las ecuaciones (2.22) a (2.25) se indican las diferentes definiciones de diámetro de grano efectivo adoptadas por los distintos modelos presentados.

Tabla 2.5: Modelos para el cálculo de la permeabilidad del medio poroso (Recopilado de Freeze y Cherry 1979, Dullien 1992, Vuković y Soro 1992, Boadu 2000)

Autor	Fórmula	Valor del Coeficiente C	Diámetro de Grano d_e	Rango de Aplicación
Hazen (1892)	$K = C\phi(n)d_e^2$	6×10^{-4}	$d_e = d_{10}$	$0,1 \text{ mm} < d_e < 3 \text{ mm}$
Slichter (1898)	$K = C_s n^{3,287} d_e^2$	1×10^{-2}	$d_e = d_{10}$	$0,01 \text{ mm} < d_e < 5 \text{ mm}$
Terzaghi (1925)	$K = C \left(\frac{n-0,13}{\sqrt[3]{1-n}} \right)^2 d_e^2$	$10,7 \times 10^{-3} > C > 6,1 \times 10^{-3}$	$d_e = d_{10}$	-
Zunker (1930)	$K = C \frac{n}{1-n} d_e^2$	$0,7 \times 10^{-4} > C > 2,4 \times 10^{-3}$	Ecuación (2.22)	Arenas Finas y Medias
Krumbein y Monk (1942)	$K = (760d_e^2) \exp(-1,31\sigma_\psi)$	-	$d_e =$ diámetro correspondiente a la media geométrica	-
Sauerbrei	$K = C \frac{n^3}{(1-n)^2} \Xi d_e^2$	$3,75 \times 10^{-3}$	$d_e = d_{17}$	Arenas y arenas arcillosas $d < 0,5 \text{ mm}$
Krüeger (1953)	$K = C \frac{n}{(1-n)^2} d_e^2$	$4,35 \times 10^{-5}$	Ecuación (2.23)	Arenas Medias $C_u > 5$
Kozeny (1953)	$K = C \frac{n^3}{(1-n)^2} d_e^2$	$8,3 \times 10^{-3}$	Ecuación (2.24)	-

Tabla 2.5 (cont.): Modelos para el cálculo de la permeabilidad del medio poroso (Recopilado de Freeze y Cherry 1979, Dullien 1992, Vuković y Soro 1992, Boadu 2000)

Autor	Fórmula	Valor del Coeficiente C	Diámetro de Grano d_e	Rango de Aplicación
Fair – Hatch (1959)	$K = \frac{n^3}{(1-n)^2} \frac{1}{\chi \left(\frac{\delta}{100} \sum \frac{f}{d_m} \right)^2}$	-	-	Arenas
Beyer (1964)	$K = Cd_e^2$	$6 \times 10^{-4} \cdot \log \left(\frac{500 \cdot d_{10}}{d_{60}} \right)$	$d_e = d_{10}$	0,06 mm < $d_e < 0,6$ mm $1 < C_u < 20$
Zamarin	$K = C \frac{n^3}{(1-n)^2} d_e^2$	$8,3 \times 10^{-3}$	Ecuación (2.25)	-
USBR	$K = Cd_e^{2,3}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$d_e = d_{20}$	Arenas Medias $C_u < 5$
Boadu (2000)	$\ln K = B_0 + B_1 p + B_2 n + B_3 E_k + B_4 \lambda_B + B_5 \rho$	-	-	-

Nota: En donde Ξ es una corrección por temperatura, C es un coeficiente que tiene en cuenta la estructura del medio poroso, la forma y mineralogía de los granos, el coeficiente de uniformidad y grado de compactación de los mismos, ι es un factor que tiene en cuenta el empaquetamiento de la estructura granular (generalmente aceptado igual a 5), δ es un factor de forma de los granos, el cual se encontró experimentalmente que varía entre 6 para granos esféricos a 7,7 para granos angulares (Freeze y Cherry, 1979), f es el porcentaje de suelo retenido entre dos tamices adyacentes y d_m es el promedio geométrico entre dos tamices adyacentes. B_i son coeficientes ajustados por análisis de correlación, p es el porcentaje de finos, E_k es la entropía de la muestra, λ_B es la dimensión fractal de la distribución de tamaño de granos y σ_ψ es el desvío de la distribución ψ ($\psi = \log_2(d)$).

$$\frac{1}{d_e} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta g_1}{d_1} + \sum \Delta g_i \frac{d_i^g - d_i^d}{d_i^g \cdot d_i^d \cdot (\ln d_i^g - \ln d_i^d)} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{d_e} = \sum \Delta g_i \cdot \frac{2}{d_i^g + d_i^d} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{d_e} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta g_1}{d_1} + \sum \Delta g_i \frac{d_i^g + d_i^d}{2 \cdot d_i^g \cdot d_i^d} \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{d_e} = \frac{3}{2} \frac{\Delta g_1}{d_1} + \sum \Delta g_i \frac{\ln d_i^g - \ln d_i^d}{d_i^g - d_i^d} \quad (2.25)$$

En donde Δg_i es el peso de las distintas fracciones de tamaño contenidas en la muestra, d_i es el tamaño medio del diámetro de grano de la fracción correspondiente, d_i^g es el diámetro máximo de la fracción correspondiente, d_i^d es el diámetro mínimo de la fracción correspondiente, Δg_1 es el peso de la fracción más fina determinada y d_1 es el diámetro de la fracción más fina considerada.

2.4.3 Factores que afectan a la conductividad hidráulica y a la permeabilidad

Existen numerosos factores que afectan la determinación experimental de la conductividad hidráulica y/o permeabilidad, por un lado se encuentran los factores que intervienen en el procedimiento empleado para realizar la mediciones como así también en la técnica operativa empleada, por otro lado las propiedades físico – químicas de los fluidos con los que se permea el suelo y las propiedades físicas del medio poroso. Los factores más relevantes se analizan a continuación..

Dentro del grupo de factores relacionados con el procedimiento experimental y la técnica operativa empleada para la determinación de la conductividad hidráulica del suelo se encuentran el tipo de permeámetro utilizado, el gradiente hidráulico, la prehidratación de las partículas que componen el medio poroso y el tiempo durante el cuál se realiza el permeado. Entre los factores relacionados a las propiedades del fluido se encuentra la viscosidad relativa, concentración de electrolitos, estado de oxidación y tamaño de ión hidratado de la especie en solución en el fluido permeante, presencia de múltiples especies iónicas en solución, y el pH de la solución. Por su parte, entre las propiedades del medio poroso más relevantes se debe mencionar la relación de vacíos, el grado de saturación y el tipo de ión de intercambio de las partículas que componen el medio.

Factores relativos al procedimiento de medición:

En cuanto a los dispositivos de laboratorio empleados para la determinación de la conductividad hidráulica existen dos grandes tipos de permeámetros, los de pared rígida y los de pared flexible (Daniel *et al.* 1985). Ambos son ampliamente utilizados en investigaciones geotécnicas e hidrogeológicas. Entre las ventajas comparativas que se le atribuyen al permeámetro de pared flexible sobre el de pared rígida se incluye la seguridad de que con el primero se evita el flujo preferencial en el contacto muestra pared. Otra de las ventajas que se les atribuye es la posibilidad del control y cambio del estado tensional durante el ensayo (Schmitz 2006).

Entre las desventajas que se señalan de los permeámetros de pared flexible es el posible ataque al que se puede ver sometida la membrana cuando se realizan ensayos con sustancias químicas (Daniel *et al.* 1985). Otra desventaja es la falta de representatividad de los resultados cuando se trabaja con fluidos orgánicos o soluciones con altas concentraciones que pueden generar contracciones en las muestras y la aparición de fisuras, ya que el confinamiento puede cerrar las mismas (Kodikara *et al.* 2002, Schmitz 2006).

La mayoría de los resultados experimentales publicados fueron obtenidos mediante ensayos realizados en permeámetros de pared flexible (Gnanapragasam *et al.* 1995, Ruhl y Daniel 1997, Stern y Shackelford 1998, Jo *et al.* 2001, Kolstad *et al.* 2004, Lee y Shackelford 2005, Jo *et al.* 2005). Sin embargo, en todos los casos se remarca que se ha empleado una presión de confinamiento exterior baja, típicamente 35 KPa, lo cual afecta muy poco el estado tensional de las muestras. Sin embargo en algunos casos para bentonitas se reportan valores de conductividad hidráulica más bajas determinadas en permeámetros de pared rígida respecto a los determinados en los de pared flexible debido a la imposibilidad de cambio de volumen que tiene la muestra en esos tipos de moldes cuando el fluido que ocupa los poros favorece la hidratación e hinchamiento de las partículas (Muhamad 2004).

El gradiente hidráulico es representativo de las pérdidas de energía que sufre el flujo en su paso por el medio poroso. La ley de Darcy indica que la conductividad hidráulica es una constante sin importar el gradiente hidráulico, sin embargo en muchos trabajos se reportan desvíos respecto de esta ley, sobre todo cuando se trata de suelos muy finos o suelos muy gruesos (Mitchell y Younger 1967, Corey 1986, Das 2008). En el caso de

los suelos finos se hipotetizó la posibilidad de existencia de un gradiente hidráulico umbral que debía ser superado para que existiera flujo en la muestra (Mitchell *et al.* 1965).

Las variaciones de la conductividad hidráulica con el gradiente en casos de suelos gruesos se justifican por la posibilidad de desarrollo de turbulencias cuando la velocidad del flujo es alta (Zeng y Grigg 2006, Das 2008).

En caso de los suelos de granos finos, las desviaciones respecto de la ley de Darcy se justifican a partir de comportamiento no newtoniano del fluido que ocupa los poros debido al efecto del campo eléctrico generado por las partículas (Mitchell y Soga 2005). Por otro lado cuando las velocidades de flujo son extremadamente bajas se posibilita el desarrollo de colonias bacterianas que ocupan los poros del suelo disminuyendo la permeabilidad del mismo, o bien puede ocurrir precipitación de sustancias cuando se emplean fluidos con sales y/o con presencia de diferentes contaminantes (Rockhold *et al.* 2002, Francisca y Glatstein 2010). En casos de muestras de suelos con presencia de múltiples tamaños de partículas pueden ocurrir situaciones de migración de finos que obstruyan poros, impidiendo de esta forma las posibilidades de flujo.

La norma ASTM D 5084 (2007) recomienda un gradiente máximo de 30 para suelos de baja conductividad hidráulica ($k < 10^{-9}$ m/s), para evitar algún riesgo de fractura hidráulica de las muestras. Sin embargo, en las investigaciones sobre conductividad hidráulica de suelos poco permeables se suelen encontrar resultados determinados con gradientes que varían entre 50 y 600 (Ruhl y Daniel 1997, Gleason *et al.* 1997, Jo *et al.* 2001, Kolstad *et al.* 2004, Schenning 2004, Muhammad 2004, Lee y Shackelford 2005, Jo *et al.* 2005).

Francisca *et al.* (1998) estudiaron el efecto de pequeños cambios del gradiente hidráulico (entre 1 y 20) en la conductividad de muestras de limos compactados, encontraron que la misma disminuye con el aumento del gradiente. Similar tendencia reporta Muhammad (2004) pero para variaciones del gradiente hidráulico entre 400 y 3200. En todos los casos las diferencias en la conductividad hidráulica no superan el 25%.

La prehidratación de las muestras y el fluido utilizado para prehidratarlas son de relevancia en caso de suelos de partículas finas dado que el espesor de las dobles capas controla las posibles estructuras que pueden formar las partículas. La permeabilidad

varía entre 1 y 4 órdenes de magnitud entre muestras prehidratadas con soluciones de alta concentración de iones y muestras prehidratadas con agua destilada debido a la mayor tendencia de formación de estructuras floculadas (Luckham y Rossi 1999, Gleason *et al.* 1997).

Por su parte, el tiempo de permeado de las muestras no afecta en forma importante la microestructura que forman las partículas de suelo pero es de fundamental importancia cuando el fluido permeante tiene características particulares que fomentan la precipitación de ciertas especies iónicas o bien el desarrollo de colonias bacterianas (Jo *et al.* 2005, Francisca y Glatstein 2010).

Efecto de los factores propios del suelo en la conductividad hidráulica:

La relación de vacíos de los medios porosos es la propiedad más importante que determina la conductividad hidráulica de los mismos ya que es representativa del espacio disponible para que se desarrolle el flujo. En general a mayor relación de vacíos se esperan mayores valores de permeabilidad (Das 2008). En el Apartado 2.4.2 se presentaron modelos típicos empleados para la predicción de la permeabilidad de un medio poroso, en la mayoría de estos modelos se requiere de una función para representar la relación de vacíos del medio. A partir de un análisis de sensibilidad se puede determinar para valores extremos de relación de vacíos de suelos naturales cambios en la permeabilidad de 864 veces considerando el modelo de Sauerbrei y de 14 veces empleando el modelo de Terzaghi (Montoro 2008). Muhammad (2004) y Schenning (2004) reportan hasta dos órdenes de magnitud de diferencia en las conductividades hidráulicas en muestras de bentonitas y bentonitas tratadas para cambios de hasta 5 veces en la relación de vacíos.

Por otro lado resulta de fundamental interés la estructura porosa, ya que la distribución e interconectividad de los poros resulta determinante en la magnitud de la conductividad hidráulica (Al-Raoush y Willson 2005). A partir de simulaciones numéricas sobre reconstrucciones de medios porosos naturales Narsilio *et al.* (2010) determinó la distribución de velocidades dentro de los poros demostrando que la interconectividad de los mismos es de crucial importancia en la magnitud de la conductividad hidráulica. Por otro lado Jang *et al.* (2011) indican que la conductividad hidráulica disminuye a medida que aumenta la varianza de la distribución del tamaño de poros.

El grado de saturación del medio poroso es una variable muy relevante en el valor de la conductividad hidráulica del medio poroso, no así de su permeabilidad, ya que como la misma es una propiedad del medio poroso el grado de saturación del medio respecto a la fase fluida no implica cambios en la permeabilidad aunque sí existen variaciones en la conductividad hidráulica (Bear 1972, Dullien 1992). El desplazamiento de una fase fluida en un medio no saturado es un caso particular de flujo multifase en el cuál la segunda fase fluida es aire. La formulación de esta situación es similar al estudio del flujo multifase, por ello se la trata en el Capítulo 3 dedicado al análisis del flujo simultáneo de más de una fase fluida.

Respecto de los iones de intercambio, los cationes de intercambio presentes en la estructura de las arcillas pueden ser de diferentes especies y dependen de los factores físicos y químicos imperantes en el ambiente durante la formación del mineral arcilloso (Mitchell y Soga 2005).

El sodio y el calcio son los cationes de intercambio más comunes encontrados en las montmorillonitas (Lambe y Whitman 1969, Holtz y Kovacs 1981). De acuerdo a la serie liotrópica los cationes de sodio son más fácilmente intercambiables que los de calcio. A su vez, cuando el catión de intercambio es el calcio, se logran menores espesores de doble capa, por lo que las montmorillonitas cálcicas son más permeables que las sódicas (Shackelford y Benson 1995).

Gleason *et al.* (1997) indica que las montmorillonitas cálcicas tienen una permeabilidad un orden de magnitud superior a las sódicas cuando son ensayadas con agua destilada. Si bien las montmorillonitas cálcicas presentan un aumento en la permeabilidad cuando se reemplaza el agua de los poros por un electrolito, el cambio de magnitud es menor que el registrado para muestras de montmorillonitas sódicas.

Palomino (2003) y Santamarina *et al.* (2001) indican la posibilidad de formación de diferentes estructuras entre partículas finas dependiendo del pH de las muestras de suelos con el fluido poral y de la concentración de sales. Para pH ácidos se logra cambiar el signo de las cargas superficiales de las partículas minerales en tanto que para pH altos se aumenta la carga eléctrica negativa. El aumento de la permeabilidad a altos pH se debe al efecto del cambio hacia una microestructura floculada del suelo, para pH muy bajos se justifica el aumento por la posible disolución de minerales (Ruhl y Daniel 1997, Palomino 2003).

Efecto de los factores relativos a las propiedades de los fluidos permeantes:

La viscosidad dinámica y la densidad son las propiedades físicas de los fluidos más importantes que afectan el flujo. Estas dos propiedades dependen de la temperatura, por lo que el cambio en la temperatura afecta de forma indirecta en las determinaciones de conductividad hidráulica y/o permeabilidad intrínseca del medio poroso.

Cualquier cambio en la permeabilidad intrínseca de una muestra de suelo originado por un cambio en las propiedades del fluido permeante, se justifica por medio de un cambio en la estructura interna del medio poroso (Aringhieri y Giachetti 2001).

Para relacionar la conductividad hidráulica de un medio poroso determinada empleando dos fluidos diferentes se utiliza la viscosidad relativa entre los fluidos (Weaver *et al.* 1997). Cuando se utiliza este concepto entre dos fluidos de diferente naturaleza química (*e.g.* agua y NAPL) los resultados indican tendencias contrarias a las esperadas ya que se verifican incrementos en la conductividad hidráulica de las muestras en suelos finos cuando son puestos en contacto con fluidos orgánicos no polares más viscosos que el agua. Esta tendencia se justifica por la formación de estructuras floculadas entre las partículas (Francisca *et al.* 2010). Gnanapragasam *et al.* 1995 confirmó la formación de estructuras floculadas entre partículas de bentonita antes y luego del contacto con anilina por medio de análisis infrarrojos. Por otro lado Kaya y Fang (2005) obtienen resultados similares para suspensiones de diferentes arcillas en distintos fluidos orgánicos a partir de observaciones realizadas en microscopios.

Jarsjö *et al.* (1997) proponen determinar los límites de aplicación del uso de la viscosidad relativa, para lo cuál ensayan muestras de suelos con querosenes de distinta viscosidad y a distintas temperaturas, encontrando que para el caso de los suelos gruesos se registran diferencias del orden del 3%, mientras que para los suelos finos las discrepancias alcanzan un 18%. Estos resultados indican a priori un rango en el que el concepto de viscosidad relativa puede llegar a ser aplicado cuando ambos fluidos permeantes son orgánicos no miscibles con el agua.

Otra de las propiedades importantes de los fluidos es la concentración de electrolitos presentes en los mismos. De acuerdo a la ecuación (2.8) un incremento en la concentración implica una disminución en el espesor de las dobles capas de las partículas lo que genera mayor espacio poral disponible para el flujo y la modificación de las fuerzas entre partículas, disminuyendo las fuerzas repulsivas propiciando la

formación de estructuras floculadas y por lo tanto de mayor permeabilidad (Aringhieri y Giachetti 2001, Mitchell y Soga 2005).

Gleason *et al.* (1997), Petrov y Rowe (1997), Stern y Shackelford (1998), Jo *et al.* (2001), Lee y Shackelford (2005) reportan aumentos entre 2 y 5 órdenes de magnitud en la permeabilidad de muestras de bentonitas sódicas y arenas mezcladas con diferentes porcentajes de bentonita, cuando se cambia el fluido permeante por soluciones monoiónicas con concentraciones entre 0,25 M y 1 M. Sin embargo, los cambios en la permeabilidad son menos drásticos cuando las bentonitas contienen menos porcentaje de montmorillonita sódica (Lee y Shackelford 2005).

En la Figura 2.9 se muestra el cambio de permeabilidad de muestras de bentonita sódica para diferentes concentraciones de soluciones con distintas sales. A partir de esta figura también es posible determinar que además de la concentración de electrolitos resulta de interés el tipo de iones la especie iónica presente en la solución. Al aumentar el estado de oxidación de la especie iónica se produce una disminución del espesor de las dobles capas difusas (Ecuación 2.8) y en consecuencia aumenta la permeabilidad de las muestras. Los cambios son más importantes para especies iónicas con estado de oxidación +1 a +2 que respecto de los detectados por el cambio de estado de oxidación +2 a +3; en tanto que el tamaño del ión hidratado presenta pequeña influencia cuando se trata de especies iónicas monovalentes (Jo *et al.* 2001).

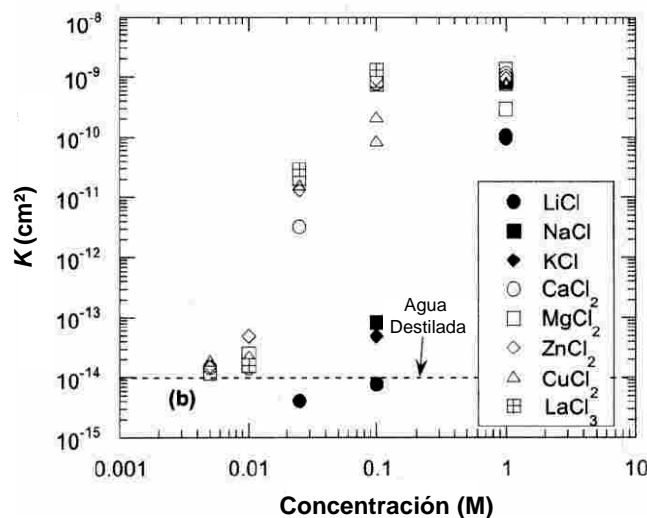


Figura 2.9: Efecto de la concentración de electrolitos en la permeabilidad (Jo *et al.*, 2001).

En la realidad se dan casos en donde existe presencia simultánea de más de una especie iónica en solución en el fluido en contacto con las partículas de suelo (Shackelford y Benson 1995). La tendencia general encontrada en los resultados reportados en la literatura son similares para el caso de una sola especie iónica, en todos los casos se verifica un incremento en la permeabilidad con el aumento de la concentración iónica (Kolstad *et al.* 2004, Muhammad 2004).

Cuando en el fluido que ocupa los poros de un suelo existen diferentes especies iónicas, de acuerdo a la serie liotrópica pueden ocurrir situaciones de adsorción preferencial de una especie respecto de otra (Sposito 2008). Esto indica que dos soluciones con igual cantidad de sales totales, pero una con mayor abundancia de cationes divalentes que la otra pueden generar resultados diferentes, lo que requiere considerar tanto la concentración total como la abundancia relativa de cada una de las especies presentes.

En la Figura 2.10a se muestra cómo cambia la permeabilidad en función de la fuerza iónica (Ecuación 2.9). Para una misma fuerza iónica se pueden presentar varios resultados de permeabilidad muy diferentes entre sí, esto se debe a que puede haber soluciones con diferente composición química, pero con igual fuerza iónica. En la Figura 2.10b se muestran los mismos datos pero representados en función de la relación de concentraciones entre iones monovalentes y divalentes en la solución. En este caso se aprecia una tendencia más clara del cambio en la permeabilidad de las muestras con el RMD para diferentes concentraciones en la solución (Kolstad *et al.* 2004, Ruhl y Daniel 1997).

2.5 Límites de Consistencia y Resistencia al Corte

2.5.1 Efecto de la mineralogía

Los límites de Atterberg son una herramienta fundamental para la identificación, clasificación y estudio de los suelos finos (Seed *et al.* 1964a). La importancia de estos límites fue remarcada por Terzaghi (1925) cuando resaltó: “el resultado de los ensayos simples (límites de Atterberg) depende precisamente de los mismos factores físicos que determinan la resistencia y permeabilidad de los suelos, aunque éstos en una forma más compleja” (Seed *et al.* 1964a, Mitchell y Soga 2005). A partir de esta observación es claro que tanto la resistencia al corte de los suelos como la conductividad hidráulica y/o

la permeabilidad intrínseca de los mismos tendrán relación con los valores de los límites de consistencia.

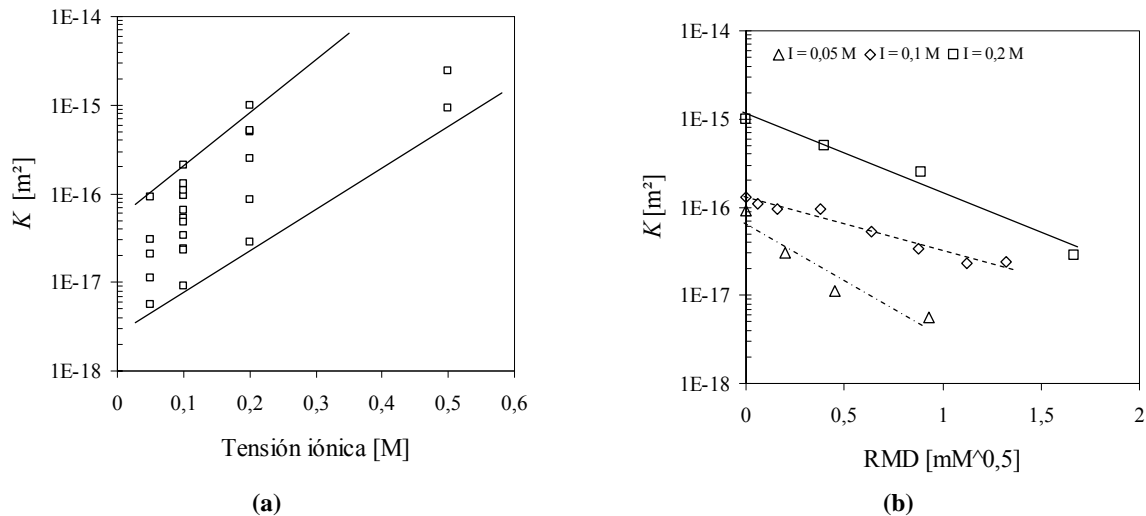


Figura 2.10: **a)** Efecto de la tensión iónica en la permeabilidad, **b)** Efecto de la relación de iones monovalentes a divalentes en la conductividad hidráulica (Datos de Kolstad *et al.*, 2004).

Por la definición de los límites, los mismos son valores de contenido de humedad de un suelo donde este contenido de humedad define cómo se comporta el material. El límite líquido es el valor de humedad más bajo para el cual la mezcla de suelo y agua puede ser considerada como un fluido viscoso. El límite plástico es el contenido de humedad más bajo para el cuál el suelo se comporta como plástico. El límite de contracción es el contenido de humedad para el cual una muestra de suelo no experimenta más cambios de dimensiones al seguir disminuyendo la cantidad de agua. El índice de plasticidad se define como la diferencia entre el límite líquido y el límite plástico y representa el rango de humedades para el cuál el suelo presenta un comportamiento plástico. Los valores de límite líquido y plástico son los más utilizados para clasificar los suelos.

Los límites de consistencia son un indicador de la importancia de la interacción entre las partículas minerales que componen el suelo con el fluido que ocupa los poros (Kaya y Fang 2000, Khamehchiyan *et al.* 2007). En este sentido la magnitud de los efectos de la interacción fluido – partícula dependen tanto de las propiedades del fluido como de la especie de minerales de arcillas presentes en las muestras del suelo (Seed *et al.* 1964b, Schmitz *et al.* 2004).

Los valores de los límites de consistencia dependen de la intensidad de las fuerzas de atracción y repulsión entre las partículas de los suelos, estas fuerzas a su vez dependen de la densidad de carga eléctrica superficial de las partículas y de los espesores de las dobles capas difusas que se forman (Santamarina *et al.* 2001, Lee *et al.* 2005). Debido a esto los valores del límite líquido y del límite plástico cambian cuando los mismos se determinan con fluidos de características diferentes al agua destilada.

En contacto con fluidos orgánicos no polares el límite líquido disminuye y los suelos finos pierden su plasticidad, de esta forma, se comportan de manera similar a los materiales granulares (Acar *et al.* 1985, Kaya y Fang 2000, Gnanapragasam *et al.* 1995, Khamehchiyan *et al.* 2007). Esto se justifica por el aumento en las fuerzas de atracción neta entre las partículas cuando el espacio poral es ocupado por un fluido de permitividad dieléctrica baja y moléculas no polares. Este aumento en las fuerzas de atracción favorece la formación de estructuras floculadas entre las partículas (Kaya y Fang 2005). En la Figura 2.11 se muestra el cambio en el valor del límite líquido cuando se emplean fluidos orgánicos con diferente permitividad dieléctrica.

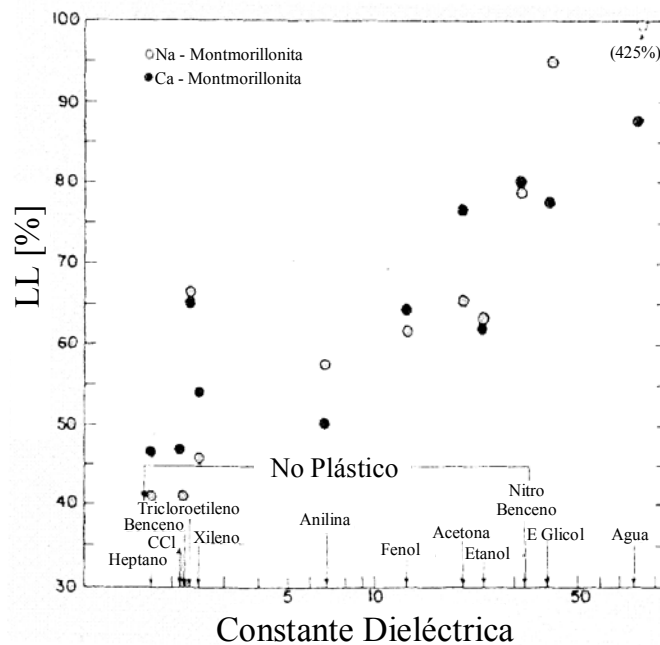


Figura 2.11: Cambio en el límite líquido con la variación de la permitividad dieléctrica del fluido orgánico (Acar *et al.* 1985).

La concentración iónica tiene efecto importante en la magnitud de los límites de consistencia (Gleason *et al.* 1997, Schmitz *et al.* 2004). En la Figura 2.12 se muestra la

variación del valor del límite líquido con la concentración y estado de oxidación de los iones en solución. El tipo de cationes presentes en la solución también tiene influencia en el valor del límite líquido. Al aumentar la concentración iónica o el estado de oxidación de las especies iónicas disminuye el límite líquido, debido al menor espesor de la doble capa (Gleason *et al.* 1997, Lee *et al.* 2005).

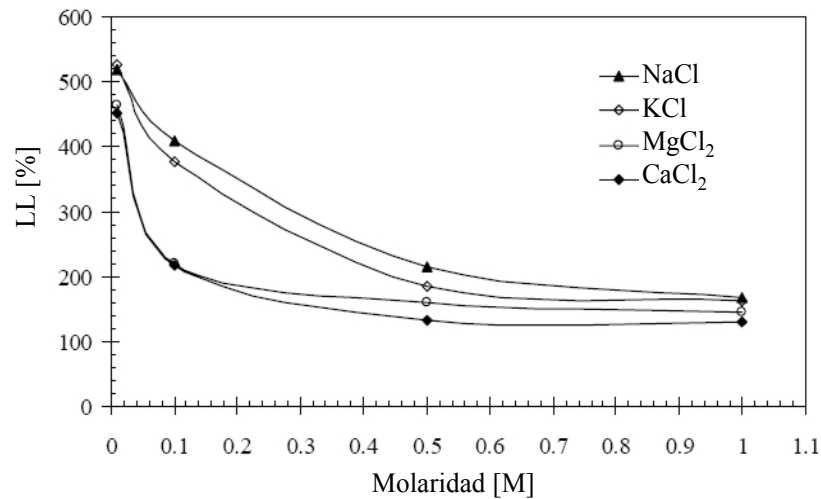


Figura 2.12: Efecto de la concentración y el estado de oxidación de los iones en el límite líquido para muestras de bentonita cálcica (Muhammad 2004).

2.5.2 Límites de consistencia y permeabilidad

Como la conductividad hidráulica y los límites de consistencia se encuentran afectados por los mismos factores, resulta de interés correlacionar ambas propiedades del suelo. La ventaja de lograr esto radica en la posibilidad de tener una estimación rápida y confiable de la permeabilidad a partir de la realización de un ensayo simple como es la determinación de límites de consistencia. En la Tabla 2.6 se incluyen algunas ecuaciones recopiladas de la literatura que permiten determinar la conductividad hidráulica en función de los límites de consistencia.

Lee *et al.* (2005) estudiaron la correlación entre el cambio del límite líquido y el cambio de conductividad hidráulica para diferentes concentraciones. Estos autores encontraron que existen tres regiones bien definidas. La primera región es para pequeñas concentraciones de iones en la que la conductividad hidráulica cambia mucho con muy poca variación del límite líquido. Este comportamiento se atribuye a que los cambios registrados se obtienen con ensayos de muy larga duración, en los que hay tiempo para que ocurran los mecanismos de difusión, lo cual no ocurre en los ensayos de límites de

consistencia. En la segunda región hay una reducción importante en el valor de los límites sin mayor variación de la conductividad. Finalmente, en la tercera región hay un aumento importante de la permeabilidad con la disminución del límite líquido. En la Figura 2.13 se muestra esquemáticamente este comportamiento. En absisas se representa el cambio en el límite líquido del suelo determinado con la solución iónica respecto del límite líquido determinado con agua en tanto que en ordenada se representa el logaritmo de la relación entre la conductividad hidráulica determinada con las soluciones respecto de la determinada con agua.

Tabla 2.6: Ecuaciones para la conductividad hidráulica en función de los límites de consistencia.

Ecuación	Limitaciones	Referencia
$\frac{e}{e_{LL}} = 2,28 + 0,233 \log k$	Arcillas normalmente consolidadas	Nagaraj <i>et al.</i> (1993)
$\frac{e}{e_{LL}} = 1,95 + 0,175 \log k$	Limos compactados, diferentes estados tensionales	Francisca <i>et al.</i> (1998)
$\frac{e}{e_{LL}} = 2,452 + 0,2335 \log k$	Limos compactados con solución de cloruro de sodio	Francisca <i>et al.</i> (1998)
$\log k = \frac{e - 0,0535(w_L) - 5,286}{0,0063(w_L) + 0,2516}$	Mezclas de arena - bentonita	Sivappulaiah <i>et al.</i> (2000)
$\frac{e}{e_{LL}} = 12,55[k(1+e)]^{0,109} - 0,372$	-	Morris (2003)
$k = \exp(-5,51 - 4 \ln(w_L - w_p)) e^{7,52 \exp(-0,25 I_L)}$	Condiciones similares a la de los experimentos	Berilgen <i>et al.</i> (2006)
$k = \frac{6,31 \times 10^{-7}}{(I_p - 8,74 p_a)^{3,03}} e^{2,66(I_p - 8,74 p_a)^{0,234}}$	Arcillas remodeladas, saturadas, sin sustancias orgánicas, para agua destilada a 20° C.	Dolinar (2009)

Nota: e_{LL} relación de vacíos del suelo para el límite líquido, w_L contenido de humedad del suelo para el límite líquido, w_p contenido de humedad del suelo para el límite plástico, I_p índice de plasticidad, I_L índice de liquidez, p_a contenido de arcilla de la muestra.

Sridharan y Nagaraj (2005) indican que la mejor correlación entre conductividad hidráulica y límites de consistencia se da para el caso del límite de contracción. Sin embargo, por la difícil determinación del mismo, es preferible el empleo de correlaciones con el límite líquido.

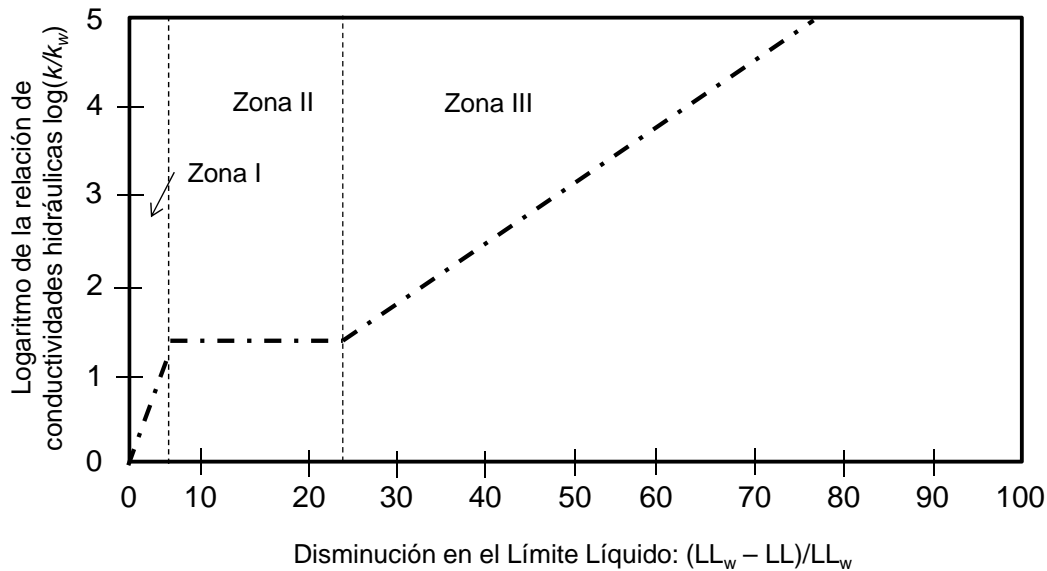


Figura 2.13: Variación de la conductividad hidráulica con el cambio en el límite líquido determinado para soluciones con diferentes concentraciones iónicas (Modificado de Lee *et al.* 2005).

2.5.3 Resistencia al corte y propiedades reológicas

La resistencia al corte de los suelos depende de variables similares a las que definen los límites de consistencia (Mitchell y Soga 2005), por ello resulta de interés poder correlacionar ambos parámetros. Por otro lado, dado que una consecuencia del efecto de la interacción entre el fluido que ocupa los poros y las partículas es la formación de diferentes estructuras resulta claro que la resistencia al corte de los suelos se verá afectada por estos fenómenos.

El límite líquido se define también como el contenido de humedad para el cual la muestra de suelo presenta una resistencia al corte no drenada de entre 1,7 a 2 KPa y una succión aproximada de 6 KPa (Seed *et al.* 1964b, Mitchell y Soga 2005). Esto implica una relación directa entre los fenómenos de interacción fluido – partícula y la resistencia al corte no drenada de los suelos. El límite líquido depende de la intensidad de las fuerzas atractivas netas entre las partículas y de la superficie específica de las mismas (Seed *et al.* 1964b).

Sharma y Bora (2003) presentaron una relación entre la resistencia al corte no drenado y el límite líquido (Ecuación 2.26) obtenida a partir de ensayos realizados utilizando el penetrómetro de cono.

$$\log \tau = \log \tau_{LL} + 2 \frac{\log w_P}{\log w_L} \times \log \frac{w_L}{w} \quad (2.26)$$

En donde τ es la resistencia al corte no drenada para un estado de humedad w , τ_{LL} es la resistencia al corte no drenada para una humedad igual a la del límite líquido, w_L es la humedad a la que se encuentra el límite líquido y w_P es la humedad a la que se encuentra el límite plástico.

En general se verifica un incremento en la resistencia al corte no drenado cuando aumenta la concentración de sales en el agua que ocupa los poros y cuando las sales presentes tienen estados de oxidación más altos (Gleason *et al.* 1997, Park *et al.* 2006). Lo mismo sucede cuando en el suelo se encuentran presentes sustancias orgánicas conformadas por moléculas polares (Gnanapragasam *et al.* 1995, Khamehchiyan *et al.* 2007). Estos cambios en la resistencia al corte no drenada se deben a la modificación de las fuerzas atractivas y repulsivas entre las partículas.

Las consecuencias del cambio en las fuerzas de van der Waals son más importantes en suelos sueltos y en suspensiones de partículas. La relación entre estos cambios y las fuerzas de cortes que soportan estas suspensiones son estudiadas dentro del campo de la reología de las suspensiones coloidales (Shaw 1992).

Desde el punto de vista de la reología de las suspensiones coloidales la propiedad de mayor relevancia a determinar es la viscosidad de la suspensión, ya que la misma es una medida indirecta de la resistencia al corte de la suspensión (Rockhold *et al.* 2002).

La viscosidad de los fluidos es una medida a la resistencia al flujo que oponen los mismos. La ley de Newton relaciona la viscosidad dinámica de los fluidos (μ) con las tensiones de cortes (τ) que se desarrollan entre láminas paralelas del fluido durante el flujo a una determinada velocidad (v). Esta ley está dada en la Ecuación (2.27).

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (2.27)$$

Si la viscosidad es constante con la velocidad se dice que el fluido presenta un comportamiento newtoniano. En caso de que la viscosidad del material varíe con la velocidad del flujo o presente un valor umbral que se deba superar para que se produzca el flujo se dice que el material es no newtoniano. En la Figura 2.14 se presenta un diagrama reológico con diferentes comportamientos característicos que se pueden encontrar en fluidos.

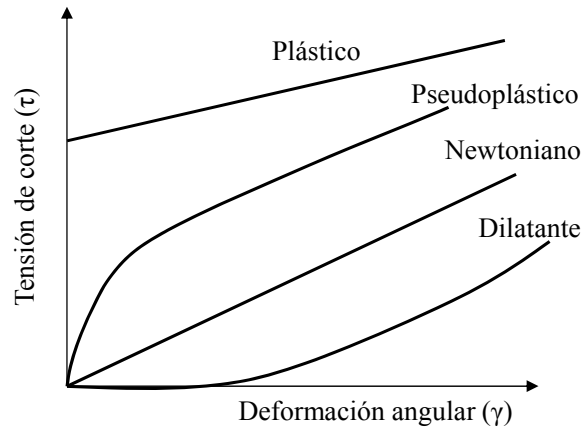


Figura 2.14: Diferentes comportamientos reológicos de los fluidos y suspensiones de partículas.

Cuando en los fluidos hay presencia de partículas sólidas de tamaños coloidales en suspensión se puede favorecer el comportamiento no newtoniano de la misma (Turian *et al.* 1997). Para describir la viscosidad de las suspensiones coloidales Einstein derivó una ecuación considerando partículas esféricas inertes, sin cargas eléctricas y muy baja concentración de partículas en la suspensión. La ecuación de Einstein es la que se muestra en la expresión (2.28).

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2,5\theta_p \quad (2.28)$$

En donde μ_0 es la viscosidad del fluido sin partículas en suspensión y θ_p es el contenido volumétrico de partículas en suspensión. En general esta ecuación representa bien los resultados experimentales para contenidos volumétricos de partículas inferiores a 0,2 (Viswanath *et al.* 2002). A medida que aumenta el contenido de partículas en la suspensión es más importante el comportamiento no newtoniano de la misma (Turian *et al.* 1997). Para situaciones de mayor contenido volumétrico de partículas en suspensión, se deben considerar términos de mayor orden en las ecuaciones derivadas por Einstein. Para este caso se llega a una expresión como la mostrada en la Ecuación (2.29) (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1\right)}{\theta_p} = 2,5 + \eta\theta_p \quad (2.29)$$

Para contenidos volumétricos de partículas muy altos se derivó una relación conocida como la ecuación de Krieger – Dougherty (Ecuación 2.30, Hiemenz y Rajagopalan 1997).

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\theta_p}{\theta_{p \max}} \right)^{-[\mu]\theta_{p \max}} \quad (2.30)$$

En donde $\theta_{p \max}$ es el contenido volumétrico de partículas máximo, en teoría este valor puede ser la unidad aunque en la práctica para el acomodamiento más denso posible este parámetro toma el valor de 0,72 (Hiemenz y Rajagopalan 1997), $[\mu]$ es la viscosidad intrínseca, y es el límite teórico de la viscosidad de Einstein para suspensiones con muy bajas concentraciones de partículas, también se la considera como un factor de forma (Amorós *et al.* 2010).

Estas ecuaciones no consideran el efecto de interacción entre las partículas cargadas y el fluido o entre las partículas mismas, esto se conoce como efecto electroviscoso. Estos efectos en general se los clasifica en tres categorías, el efecto electroviscoso primario que tiene que ver con flujo osmótico inducido por gradientes de concentraciones de iones y por interacción entre dobles capas, el efecto electroviscoso secundario tiene que ver con el efecto en la viscosidad por la interacción entre las partículas y el efecto electroviscoso terciario que tiene que ver con interacciones intramoleculares en las dobles capas difusas y se dan fundamentalmente en casos de interacción con polímeros (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

Amorós *et al.* (2010) propone considerar los efectos de interacción a partir de un contenido volumétrico de partículas modificado considerando el volumen involucrado por las dobles capas.

A partir del comportamiento reológico de suspensiones de partículas de bentonita en soluciones con diferentes pH se pueden detectar diferentes tipos de interacciones, para medios ácidos hay predominancia de fuerzas atractivas mientras que para medios básicos la interacción entre las partículas promueve la formación de estructuras del tipo de castillo de naipes con predominancia en este caso de las fuerzas de repulsión (Benna *et al.* 1999).

Se ha demostrado que las interacciones cara – cara entre partículas de bentonita son independientes del pH de la solución, mientras que las interacciones borde – borde y cara – borde entre las partículas dependen del pH y se vuelven más importantes para pH

inferiores al punto isoeléctrico. Para pH bajos se favorecen las estructuras del tipo floculadas con muchos contactos borde – borde y cara – borde, a medida que aumenta el pH se tiende a obtener estructuras de partículas más dispersas y esto se manifiesta en una disminución de la tensión de corte de la suspensión (Durán *et al.* 2000).

Existen diferentes modelos empíricos que permiten representar el comportamiento reológico de las suspensiones relacionando la tensión de corte y la velocidad de deformación. En la Tabla 2.7 se resumen los más empleados.

El modelo de Sisko es un modelo en donde se requieren ajustar 3 parámetros para representar el comportamiento de las suspensiones, este modelo incorpora tanto el comportamiento newtoniano como el no newtoniano (Kelessidis y Maglione 2006).

El modelo de Herschel – Bulkley también es un modelo que requiere de tres parámetros. Este modelo incorpora tanto el comportamiento newtoniano y el comportamiento tipo plástico de Bingham (Kelessidis y Maglione 2006).

Si bien existe mucho trabajo realizado en el estudio del comportamiento reológico de suspensiones de partículas de suelos finos como bentonita y caolinita y los efectos de la interacción con el fluido y entre partículas, no se conocen trabajos que consideren suspensiones de estas partículas en fluidos orgánicos.

Tabla 2.7: Modelos reológicos más empleados para la representación del comportamiento de suspensiones de partículas (Fuentes: Turian *et al.* 1997, Luckham y Rossi 1999, Kelessidis y Maglione 2006, Amorós *et al.* 2010)

Modelo	Ecuación	Observaciones
Bingham	$\tau = \tau_B + \mu_B \dot{\gamma}$	τ = tensión de corte τ_B = tensión de fluencia $\dot{\gamma}$ = velocidad de deformación.
Potencial	$\tau = A \dot{\gamma}^B$	A = parámetro de ajuste B = parámetro de ajuste
Sisko	$\tau = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^{n_s}$	a = parámetro de ajuste b = parámetro de ajuste n_s = parámetro de ajuste
Herschel – Bulkley	$\tau = \tau_{HB} + K_{HB} (\dot{\gamma})^{n_{HB}}$	τ_{HB} = tensión de fluencia K_{HB} = parámetro de ajuste del modelo n_{HB} = parámetro de ajuste del modelo
Robertson – Stiff	$\tau = K_{RS} (\dot{\gamma}_0 + \dot{\gamma})^{n_{RS}}$	K_{RS} = parámetro que representa la consistencia de la suspensión n_{RS} = índice que representa el comportamiento en flujo de la suspensión $\dot{\gamma}_0$ = factor de corrección de la tensión de corte.

2.6 Síntesis y Conclusiones

En este Capítulo se revisaron las principales propiedades fisicoquímicas tanto de los fluidos, electrolitos y compuestos orgánicos como de los medios porosos. Se presentó una síntesis de los principales conceptos relacionados a la interacción fluido–partícula y sus consecuencias tanto en la fábrica del suelo como en la adsorción de sales. Se revisaron las definiciones de conductividad hidráulica y permeabilidad intrínseca y se presentaron distintos modelos disponibles para su determinación. Se realizó un análisis de los principales factores que influyen en el cambio de conductividad y permeabilidad, y se analizó la posible interrelación entre propiedades del suelo afectadas o gobernadas por la interacción fluido–partícula. Las principales conclusiones que se pueden extraer son las siguientes:

- Existen gran cantidad de compuestos orgánicos con propiedades muy disímiles entre sí, en este trabajo son de interés las parafinas, las que tienen la particularidad de estar formadas por moléculas no polares, o hidrocarburos saturados. A diferencia con el agua, estas moléculas tienen muy baja posibilidad de orientarse en presencia de campos eléctricos.
- Los medios porosos están formados por partículas minerales, las que se dividen en partículas finas ($< 2 \mu\text{m}$) y partículas gruesas. En el caso de los minerales de arcilla las partículas poseen una carga eléctrica determinada en sus bordes y caras que resulta fundamental en el comportamiento. Pequeños porcentajes de estas partículas pueden controlar el comportamiento del suelo debido a la importancia relativa de las fuerzas eléctricas superficiales y mecanismos de interacción respecto de las fuerzas másicas.
- Las cargas eléctricas no balanceadas de las partículas finas permiten la formación de las dobles capas difusas cuando hay presencia de agua o electrolitos en el medio poroso. La formación de doble capa y la interacción entre las dobles capas de diferentes partículas de suelo constituyen el principal mecanismo de interacción fluido–partícula que afecta las propiedades de los suelos.
- Las principales fuerzas de interacción entre partículas son las atractivas de van der Waals y las repulsivas por efectos de las dobles capas. De acuerdo a su

magnitud, la concentración salina controla la estructura de partículas en suelos finos. Las principales formas en que se disponen las partículas finas son formando flóculos (lo que genera medios con mayor porosidad) o bien en forma dispersa.

- La adsorción y reemplazo de iones de las superficies minerales se debe a las cargas netas no balanceadas de las partículas y depende de los cationes de intercambio presentes en la estructura mineral y de los iones en solución.
- El factor más importante a determinar en problemas de flujo es la conductividad hidráulica o permeabilidad intrínseca del medio poroso.
- La permeabilidad intrínseca de los suelos es tradicionalmente considerada como una propiedad única del medio poroso sin importar las características químicas del fluido que ocupa los poros.
- La conductividad hidráulica está influenciada por la forma de determinación y por el gradiente hidráulico empleado. En suelos finos pueden ocurrir desviaciones respecto de la ley de Darcy para gradientes bajos, en tanto que en suelos gruesos las desviaciones pueden ocurrir para gradientes medios a altos.
- La conductividad hidráulica se encuentra influenciada tanto por propiedades del medio poroso como por propiedades de los fluidos.
- Los factores más importantes relativos al medio poroso que influyen la conductividad hidráulica son la relación de vacíos y la distribución de tamaño de poros.
- La permeabilidad de los medios porosos aumenta con el incremento en las concentraciones de electrolitos en solución y con el aumento del estado de oxidación de los mismos.
- No existe acuerdo en el uso y límite de aplicabilidad del concepto de viscosidad relativa para la predicción de la conductividad hidráulica de un suelo con un fluido diferente al agua. Se requieren en este momento mayores estudios que permitan valorar este fenómeno.
- Los límites de Atterberg proveen un medio simple para evaluar la mineralogía de una muestra de suelo fino y la magnitud de la interacción fluido-partícula. La

predicción de la conductividad hidráulica a partir de correlaciones con el límite líquido permite tener en cuenta de alguna manera los efectos de interacción.

- La viscosidad de suspensiones de partícula en diferentes fluidos es una medida de la resistencia al corte de la suspensión. Esta resistencia al corte depende de la velocidad de carga. Si es constante con la velocidad se dice que el material es newtoniano, caso contrario el material presenta comportamiento no newtoniano.
- La presencia de partículas en las suspensiones favorecen el comportamiento no newtoniano de las mismas.
- Existen modelos para describir la viscosidad relativa de las suspensiones en función del contenido volumétrico de partículas presentes en las mismas. Entre los más conocidos se encuentra el de Einstein para suspensiones con bajos contenidos de partículas y el de Krieger – Dougherty para suspensiones con altos contenidos de partículas.
- Las desviaciones entre las viscosidades relativas esperadas de acuerdo a los modelos y las medidas se adjudican a efectos electroviscosos de interacción entre las partículas entre sí y entre las partículas y las moléculas del fluido que las rodea. A estos efectos electroviscosos se los clasifican en primarios, secundarios y terciarios. En este trabajo son de interés los dos primeros ya que están relacionados a la formación de las dobles capas difusas, en tanto que el tercero tiene influencia en interacciones con polímeros.

CAPÍTULO 3

Desplazamiento No Miscibles en Medios Porosos:

Estado Actual del Conocimiento

3.1 Introducción

El desplazamiento de contaminantes no miscibles con agua (NAPLs) tiene lugar en medios porosos en situaciones de derrames accidentales de contaminantes y en situaciones de remediación de sitios contaminados.

Debido a la importancia de estos procesos de flujo en el éxito de los sistemas de remediación en este Capítulo se revisan los principales mecanismos involucrados en el desplazamiento. Se presentan y analizan las ecuaciones fundamentales que gobiernan el flujo. Se discute el efecto de las distintas variables que afectan la saturación de fluidos orgánicos, entre ellas el tamaño de poros, la heterogeneidad de tamaños de poros y la afinidad mineral – fluido.

Se discuten y presentan diferentes modelos disponibles para determinar y caracterizar las curvas de permeabilidad relativa para cada una de las fases fluidas.

Finalmente se discuten algunas técnicas experimentales empleadas en el estudio de flujo no miscible a escala de poros poniendo énfasis en las técnicas de análisis digital de imágenes obtenidas a partir de la transmisión y reflexión de luz en los medios porosos.

3.2 Flujo No Miscible en Medios Porosos

3.2.1 Descripción macroscópica del flujo no miscible

El flujo no miscible en medios porosos naturales ocurre en situaciones de derrames de contaminantes cuando éstos percolan a través del subsuelo y alcanzan el nivel freático.

En esta situación ocurre flujo no miscible de tres fases en forma simultánea en la

zona no saturada del perfil de suelos (aire, agua y fluidos orgánicos) y de dos fases en forma simultánea cuando el contaminante alcanza el nivel freático (agua y NAPL). Otra situación de flujo no miscible de interés en la ingeniería Geo – Ambiental es en situaciones de remediación de suelos contaminados con fluidos orgánicos mediante sistemas de bombeo y tratamiento. Un caso particular de flujo no miscible en medios porosos es cuando ocurre flujo de agua en la zona no saturada del perfil de suelos, en donde la misma desplaza el aire a medida que avanza.

Cuando en un medio poroso hay presencia simultánea de dos o más fases fluidas no miscibles entre sí, la distribución de las mismas en los poros depende de muchas variables. Estas variables son propiedades del medio poroso o de los fluidos presentes. Entre las propiedades del medio poroso se destacan la porosidad, la distribución de tamaños de poros, la afinidad de cada una de las fases fluidas con el material sólido que compone el medio. Por su parte las propiedades de los fluidos más importantes a considerar son la fracción volumétrica de cada una de las fases, la viscosidad, la tensión superficial y la densidad (Mercer y Cohen 1990, Newell *et al.* 1995, Weaver *et al.* 1997). Además se debe considerar que los patrones y condiciones de flujo están afectados por las posibles interacciones físico – químicas entre las fases fluidas como también por las posibles interacciones entre cada uno de los fluidos con las partículas (Fetter 1993, Francisca *et al.* 2003, Mitchell y Soga 2005, Chen *et al.* 2006).

En la Figura 3.1 se muestra una distribución típica de ganglios de un fluido orgánico no miscible en los poros de un medio saturado con agua. Las fases fluidas se encuentran separadas entre sí por medio de interfaces. De acuerdo a la afinidad entre los fluidos y el mineral, el fluido mojante tenderá a estar en contacto directo con la fase sólida ocupando los poros y sectores más pequeños del medio, en tanto que la fase no mojante ocupará los poros más grandes (Donaldson *et al.* 1985, Anderson 1987, Dullien 1992).

Como todo problema de flujo el desplazamiento no miscible se puede describir matemáticamente a partir de las ecuaciones de conservación de la masa, de la cantidad de movimiento y de energía (White 1991). El problema es que la resolución analítica de estas ecuaciones diferenciales para cualquier tipo de problemas de flujo con condiciones de borde e iniciales particulares es complicada debido a que las mismas no tienen un carácter matemático definido. De acuerdo a la magnitud relativa de cada uno de los

términos, las ecuaciones que describen el flujo pueden ser parabólicas, elípticas o hiperbólicas (Kundu y Cohen 2002). En el caso particular del flujo no miscible la solución es más compleja aún, ya que se deben considerar en forma simultánea las ecuaciones de conservación de masa de cada una de las fases no miscibles intervinientes, la cantidad de movimiento de cada una de estas fases, la conservación de energía y la interacción entre las fases (Brennen 2006).

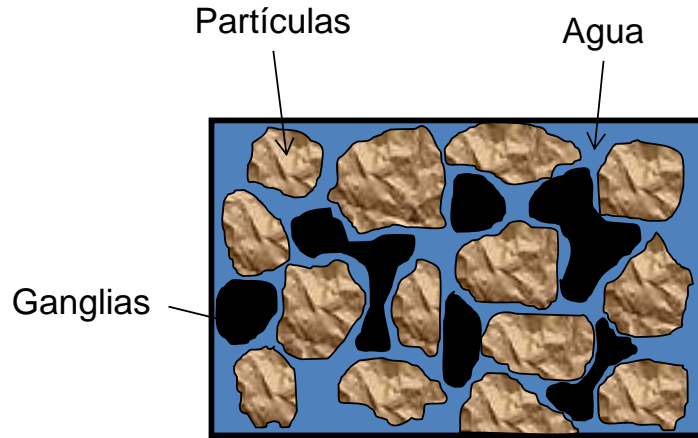


Figura 3.1: Distribución de ganglios en los poros de un medio.

La forma general del planteo de las ecuaciones de flujo para desplazamiento no miscible en medios porosos se realiza en forma macroscópica considerando valores promedios para las propiedades del medio poroso dentro del dominio del problema. La ecuación de conservación de la masa de cada una de las fases fluidas se puede escribir de la siguiente forma (Chen *et al.* 2006):

$$\frac{\partial(n\rho_N S_N)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_N v_N) + s_N \quad (3.1)$$

En donde n es la porosidad el medio ρ es la densidad del fluido, t es la coordenada temporal, S es la saturación del medio, v es la velocidad de flujo y s son las fuentes y sumideros dentro del volumen de control considerado para cada una de las fases fluidas N presentes.

La ecuación de flujo resulta de la aplicación de la ley de Darcy generalizada a cada una de las fases fluidas y se puede expresar de acuerdo a la ecuación (3.2) (Dullien 1992, Fredlund y Rahardjo 1993)

$$v_N = -\frac{1}{\mu_N} k_{rN} K (\nabla P_N - \rho_N g \nabla x) \quad (3.2)$$

En donde μ es la viscosidad dinámica del fluido K es la permeabilidad del medio poroso, k_{rN} es la permeabilidad relativa del medio poroso respecto de la fase fluida N , P es la presión, g es la aceleración de la gravedad y x es la coordenada de posición respecto del cual se determina el gradiente de potencial.

Whitaker (1986) presenta una derivación teórica de la ecuación (3.2) en la que se encuentran términos adicionales relacionados al arrastre por efectos viscosos que sufre una fase fluida por efecto del flujo de la otra fase fluida. De acuerdo a los análisis presentados por este autor, estos términos pueden ser despreciados por un lado en los casos que la relación entre la viscosidad del fluido desplazado a la del fluido desplazante sea similar a uno, por otro lado, se demuestra que la magnitud de estos términos es proporcional a la viscosidad de las fases fluidas, por lo que en caso de no considerar los términos extras en la ecuación (3.2) el arrastre viscoso queda enmascarado en el tensor de permeabilidad (Torres 1987).

En este tipo de problemas de flujo resulta de fundamental importancia determinar las curvas características de la presión capilar respecto de la saturación presente de cada una de las fases fluidas y las curvas de permeabilidad relativa del medio para cada uno de los fluidos presentes (Dullien 1992). En las secciones siguientes se presentan los principales aspectos relacionados a estas curvas.

Si bien desde el punto de vista práctico la descripción macroscópica del fenómeno es muy útil, la misma no representa los efectos que tienen lugar a escala de poros tales como la formación y distribución de ganglios, que son de fundamental importancia en el resultado emergente en la macroescala (Rinaldi y Francisca 2006, Francisca y Arduino 2007, Van Duijn *et al.* 2007).

3.2.2 Curvas características de presión capilar

Cuando en un medio poroso hay presencia simultánea de dos o más fases fluidas no miscibles entre sí, las mismas se encuentran separadas por medio de interfaces. La forma de estas interfaces depende de la magnitud de la tensión interfacial entre los fluidos y del ángulo de contacto del material sólido del medio con cada uno de los fluidos. La presencia de estas interfaces origina una discontinuidad en la magnitud de la

presión a la que está sometida cada una de las fases fluidas. La diferencia de presión entre cada una de las fases se denomina presión capilar y se determina por medio de la ecuación de Laplace (Mercer y Cohen 1990):

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (3.3)$$

En donde P_c es la presión capilar definida como la diferencia de presiones entre la fase no mojante (nw) y la fase mojante (w), γ es la tensión interfacial entre los fluidos, r es el radio del poro o capilar y θ es el ángulo de contacto entre el fluido mojante (*e.g.* agua) y la superficie sólida en presencia de un fluido no mojante (*e.g.* contaminante orgánico).

El ángulo de contacto θ mide la afinidad de un mineral a ser mojado por un fluido. Este ángulo depende de la tensión interfacial de cada una de las fases presentes y se lo puede determinar a partir de la ecuación de Young (Adamson y Gast 1997):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{nws} - \gamma_{ws}}{\gamma_{nww}} \quad (3.4)$$

En donde γ_{nws} es la tensión interfacial entre la superficie sólida y el fluido no mojante (*e.g.* aceite), γ_{ws} es la tensión interfacial entre la superficie sólida y el fluido mojante (*e.g.* agua), γ_{nww} es la tensión interfacial entre el fluido mojante y no mojante (Figura 3.2). Este ángulo varía en un rango entre 0° y 180° . Cuando el ángulo de una gota de agua en presencia de un hidrocarburo con la superficie mineral se encuentra entre 0° y 65° aproximadamente se dice que el mineral es mojable por agua o hidrofílico, si toma un valor entre 120° a 180° se dice que el mineral no es mojable por agua o hidrofóbico. En caso de que el valor del ángulo de contacto se encuentre entre 65° y 120° se dice que el mineral presenta mojabilidad neutra.

El ángulo de contacto tiene efecto importante en las curvas características de presión capilar. De acuerdo a la ecuación de Laplace (3.3) se puede observar que para medios hidrofílicos la presión capilar tiende a aumentar a medida que la saturación de la fase mojante disminuye ya que la poca cantidad de fase mojante que queda presente buscará estar en contacto con la fase sólida ocupando los poros y espacios más pequeños y formando menisco de radios cada vez más reducidos (Figura 3.3).

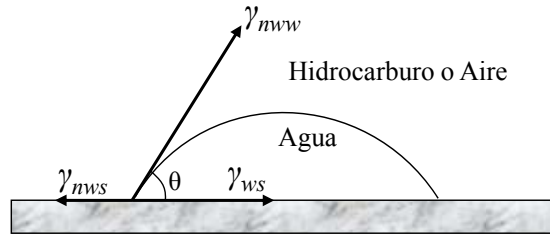
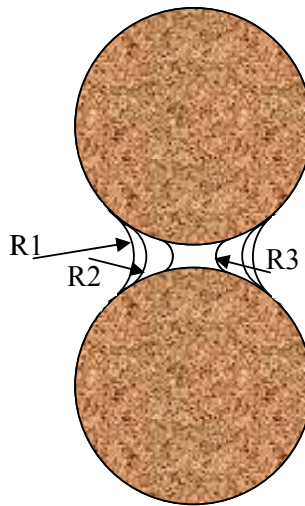


Figura 3.2: Ángulo de contacto entre dos fluidos y una lámina sólida (Francisca *et al.* 2003).



$$R_1 > R_2 > R_3$$

$$P_{e1} < P_{e2} < P_{e3}$$

$$S_1 > S_2 > S_3$$

Figura 3.3: Cambio en el radio de los meniscos con el cambio de contenido volumétrico de agua.

Las curvas características dependen además de la mojabilidad del medio, de la geometría de la estructura porosa, la saturación del medio y la historia de saturaciones previa (Anderson 1987). En la Figura 3.4 se muestra una curva característica típica para procesos de imbibición y drenaje. Uno de los puntos más importantes de las curvas características es la presión de entrada que se corresponde al valor de presión para el cuál comienza a disminuir la saturación del fluido desplazado y comienza a aumentar la del fluido desplazante (Corey 1986).

La histéresis en las curvas características en general se adjudica a la histéresis en el ángulo de contacto, al efecto tintero y al efecto de gota de lluvia (Corey 1986, Dullien

1992). En tanto que la histéresis en el ángulo de contacto se debe a la contaminación del fluido o la superficie y a la rugosidad de la superficie sólida (Adamson y Gast 1997).

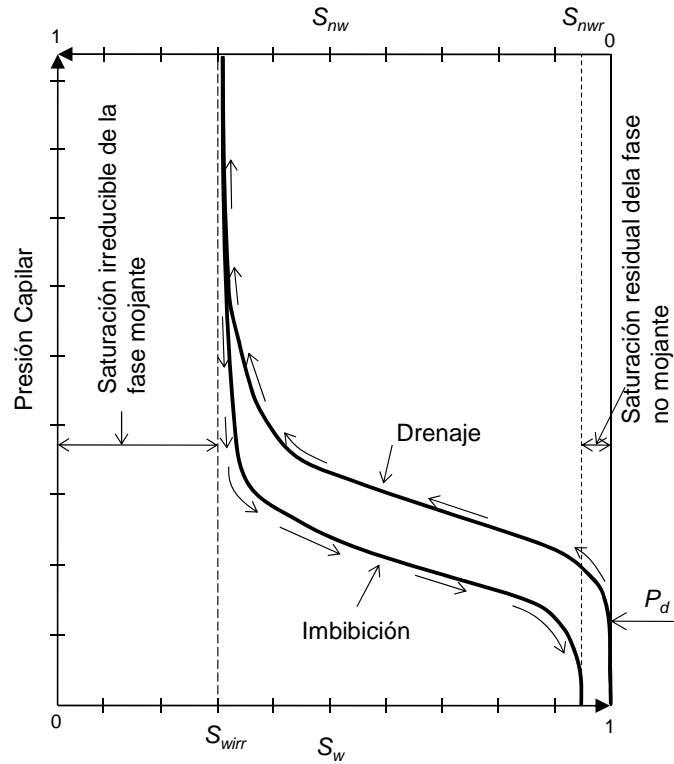


Figura 3.4: Curvas de presión capilar en función de la saturación de cada una de las fases fluidas típicas de un medio poroso (Fredlund y Rahardjo 1993).

Existen varios modelos matemáticos para representar las curvas características de los suelos. Entre los cuales se encuentran el de Brooks y Corey (ecuación 3.5), el de van Genuchten (ecuación 3.6) y el lognormal (ecuación 3.7) (Freeze y Cherry 1979, Corey 1986, Fetter 1993, Chen *et al.* 1999, Chen *et al.* 2006).

$$S_{eN} = \left(\frac{P_d}{P_c} \right)^\lambda \quad (3.5)$$

$$S_{eN} = \left[1 + (\alpha_{VG} |P_c|)^{nv} \right]^{-m} \quad (3.6)$$

$$S_{eN} = F_n \left[\frac{\ln P_m - \ln P_c}{\sigma_n} \right] \quad (3.7)$$

En donde, S_{eN} es la saturación efectiva de la fase N en el medio (ecuación 3.8), P_d es la presión de entrada del fluido no mojante al medio, λ es un parámetro que caracteriza la distribución de tamaño de poros del medio, m y n_{VG} (ecuación 3.9) son parámetros de ajuste del modelo de van Genuchten, α_{VG} es otro parámetro de ajuste del modelo de van Genuchten (ecuación 3.10), el mismo depende de forma inversamente proporcional a la presión de entrada del fluido al medio, F_n es la función de distribución normal (ecuación 3.11), P_m es la presión capilar asociada a la media geométrica del tamaño de poros, σ_n es el desvío estándar de la distribución de tamaños de poros, S_{rN} es la saturación residual de la fase N en el medio poroso, P_e es la presión de entrada de aire al medio.

$$S_{eN} = \frac{S_N - S_{rN}}{1 - S_{rN}} \quad (3.8)$$

$$n_{VG} = \frac{1}{1 - m} \quad (3.9)$$

$$\alpha_{VG} = \frac{1}{P_e} \cdot \left(2^{1/m} - 1\right)^{1-m} \quad (3.10)$$

$$F_n(x) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.11)$$

Existen diferentes procedimientos de laboratorio para la determinación experimental de las curvas características. Una revisión de los mismos se puede encontrar en Corey (1986) y Dullien (1992). En forma general los métodos se pueden clasificar como métodos en régimen permanente y métodos en régimen estacionario. Los modelos presentados en las ecuaciones (3.5) a (3.7) en general representan la presión capilar determinada con el sistema en régimen, es decir, para la situación en que las interfaces se encuentran en equilibrio. Los métodos dinámicos realizan determinaciones en estado transitorio. Hassanizadeh y Gray (1993a y 1993b) presentaron una relación entre la presión capilar en régimen y la presión capilar dinámica que permite ahorrar tiempos importantes durante los ensayos.

3.2.3 Curvas de permeabilidad relativa

Para un correcto empleo de la ley de Darcy generalizada (Ecuación 3.2) se requiere un detallado conocimiento tanto de la permeabilidad relativa del medio poroso respecto de cada uno de los fluidos presentes y como de su dependencia del grado saturación.

En la Figura 3.5 se muestra una curva de permeabilidad relativa tipo de un medio poroso para las fases mojantes y no mojantes. En absisas se representa la saturación de la fase mojante (creciente de izquierda a derecha) y de la fase no mojante (creciente de derecha a izquierda). En ordenadas se representan los valores de la permeabilidad relativa. La saturación mínima para el fluido mojante se denomina saturación irreducible (S_{irr}) mientras que la saturación mínima posible para el fluido no mojante se denomina saturación residual (S_r).

En la Figura 3.5 se pueden identificar tres zonas bien diferenciadas (Newell *et al.* 1995). En la zona I la saturación de la fase no mojante es alta y ésta fluye como una fase continua, la presencia de la fase mojante se restringe a la ocupación de los poros más pequeños, siendo la saturación de esta fase lo suficientemente baja como para que la misma forme una fase continua. En la zona II existe flujo simultáneo de ambas fases pero cada una ocupa una determinada proporción del espacio poral, la permeabilidad relativa de cada una de las fases se encuentra considerablemente disminuida debido a la presencia de la otra fase. En la zona III la fase no mojante se encuentra presente en forma discontinua atrapada en los poros formando ganglios.

Debido a la gran importancia de la permeabilidad relativa en los problemas de flujo no miscible, existen diferentes técnicas y procedimientos para determinarla en muestras de roca y suelos en laboratorio (Corey 1986, Dullien 1992, Fredlund y Rahardjo 1993). Alemán *et al.* (1989) determinó mediante simulaciones numéricas usando modelos de tubos capilares con diferentes distribuciones estadísticas de tamaños de poros que en procesos de drenaje para números capilares bajos no hay diferencia entre las permeabilidades relativas determinadas en estado transitorio respecto de las determinadas en estado estacionario. A pesar de esto, Schembre y Kovscek (2006) indican que las técnicas de medición de permeabilidad relativa en estado transitorio son más representativas de los fenómenos que ocurren en la práctica respecto de las técnicas de medición en régimen permanente debido a que las primeras están influenciadas por los efectos de la falta de equilibrio instantáneo en el flujo.

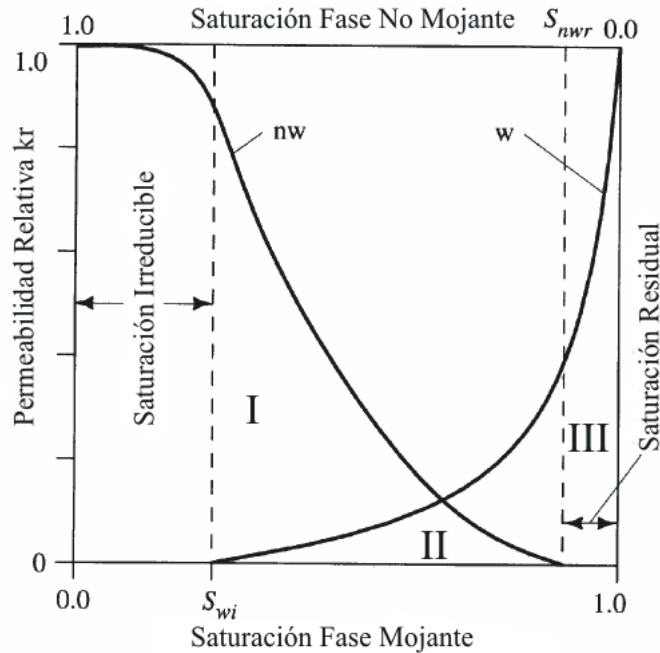


Figura 3.5: Curvas típicas de permeabilidad relativa (Newell *et al.* 1995).

También existen diferentes modelos matemáticos para representar estas curvas a partir de diferentes propiedades del medio poroso y los fluidos en cuestión. Al igual que para los modelos de permeabilidad presentados en el Capítulo 2, estos modelos también pueden ser clasificados como determinísticos o estadísticos (Dullien 1992). En la Tabla 3.1 se presenta una recopilación de los diferentes modelos de permeabilidad relativa presentados en la literatura. Se puede observar que los primeros cuatro modelos (Burdine, Mualem, Timmerman y Fatt – Dykstra) dependen en forma explícita de las presiones capilares. En consecuencia, dependiendo del modelo que se adopte para la curva característica se tendrán diferentes modelos para las permeabilidades relativas. En la Tabla 3.2 se muestran las combinaciones más utilizadas entre modelos de permeabilidades relativas y curvas características (Chen *et al.* 1999).

Oostrom y Lenhard (1996) indican que el modelo de Mualem – Brooks y Corey es el que mejor ajusta a los resultados que obtuvieron experimentalmente en columnas de suelo rellenas con arena en experimentos de imbibición de LNAPL. Estos autores además explican que el modelo de curva característica de Brooks y Corey representa mejor los resultados que el de Van Genuchten debido a que el primero considera que para que se produzca el desplazamiento de un fluido por otro se debe superar la presión capilar considerando la distribución de tamaño de poros, en tanto que el segundo no

considera la distribución de tamaño de poros y para que haya desplazamiento sólo basta con que la presión capilar sea levemente excedida.

Por su parte Demond *et al.* (1996) reporta diferencias de hasta 25% entre curvas de permeabilidad relativa predichas y medidas en laboratorio para el mismo medio poroso.

Tabla 3.1: Modelos de Curvas de Permeabilidad Relativa

Autor	Modelo
Burdine	$k_{rw} = S_{ew}^2 \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^2}} \quad k_{rmw} = (1 - S_{ew})^2 \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}$
Mualelm	$k_{rw} = S_{ew}^{\eta} \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c}} \quad k_{rmw} = (1 - S_{ew})^{\eta} \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c}}$
Timmerman	$k_{rw} = S_w \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^2}} \quad k_{rmw} = S_o \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^2}}$
Fatt-Dykstra	$k_{rw} = \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^3}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^3}} \quad k_{rmw} = (1 - S_{ew}) \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_{ew}}{P_c^3}}{\int_0^1 \frac{dS_{ew}}{P_c^3}}$
Fultcher – Ertekin	$k_{rw} = 0,6135 S_{we}^{[1,25875 - 0,070812 \ln(\mu_w / \mu_{nw} / \gamma)]}$ $k_{rmw} = 1,33874 S_{enw}^{[1,28610 - 0,09187 \ln \gamma]} \left(\frac{\mu_w}{\mu_o} \right)^{0,08528}$
Honarpur	$k_{rw} = 0,035388 \left(\frac{S_w - S_{wirr}}{1 - S_{wir} - S_{or}} \right) - 0,010874 \left(\frac{S_w - S_{wirr}}{1 - S_{wir} - S_{or}} \right)^{2,9} +$ $+ 0,56556 (S_w)^{3,6} (S_w - S_{wir})$ $k_{ro} = 0,76067 \left[\frac{\left[\frac{S_{nw}}{1 - S_{wir}} \right] - S_{nwr}}{1 - S_{nwr}} \right]^{1,8} \left[\frac{S_{nw} - S_{nwr}}{1 - S_{wir} - S_{nwr}} \right]^2 +$ $+ 2,6318n(1 - S_{nwr})(S_{nw} - S_{nwr})$
Naar – Henderson	$k_{rw} = S_{we}^4$ $k_{ro} = \frac{(1 - 2S_w + S_{wir})^{1,5}}{2(1 - S_{wir})^{1,5} - (1 - 2S_w + S_{wir})^{0,5}(1 - S_{wir})}$
Pirson	$k_{rw} = S_{we}^{0,5} S_w^3$ $k_{rmw} = \left(\frac{1 - S_w - S_{mw}}{1 - S_{wir} - S_{nwr}} \right)^2$
Corey	$k_{rw} = S_{ew}^4 \quad k_{rmw} = (1 - S_{ew}^2)(1 - S_{ew})^2$
Corey Modificado	$k_{ro} = \frac{1 - S_w - S_{nwr}}{1 - S_{nwr}} (1 - S_{ew}^2)(1 - S_{ew})^2$

Nota: Información Recopilada de Corey (1986), Dullien (1992), Fetter (1993), Siddiqui *et al.* (1997), Chen *et al.* (1999), Bidner (2001).

Tabla 3.2: Combinaciones usuales entre modelos de curvas de permeabilidad relativa y curvas características (Chen *et al.* 1999).

Modelo Permeabilidad Relativa	Ecuación Curva Característica	Ecuación Permeabilidad Relativa
Burdine	Brooks y Corey	$k_{rw} = S_{ew}^{3+\frac{2}{\lambda}}$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew})^2 \left(1 - S_{ew}^{1+\frac{2}{\lambda}} \right)$
Burdine	Van Genuchten	$k_{rw} = S_{ew}^2 \left[1 - \left(1 - S_{ew}^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew})^2 \left[1 - \left(1 - S_{ew}^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]$
Mualem	Brooks y Corey	$k_{rw} = S_{ew}^{\eta+2+\frac{2}{\lambda}}$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew})^\eta \left[1 - S_{ew}^{1+\frac{1}{\lambda}} \right]^2$
Mualem	Van Genuchten	$k_{rw} = S_{ew}^\eta \left[1 - \left(1 - S_{ew}^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew}^\eta) \left(1 - S_{ew}^{\frac{1}{m}} \right)^{2m}$
Mualem	Lognormal	$k_{rw} = S_{ew}^\eta \left\{ F_n \left[F_n^{-1} (S_{ew} + \sigma) \right] \right\}^2$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew})^\eta \left\{ 1 - F_n \left[F_n^{-1} (S_{ew}) + \sigma \right] \right\}^2$
Burdine	Brutsaert: $S_{eN} = \frac{\beta}{\beta + P_c^\gamma}$	$k_{rw} = S_{ew}^2 \left[1 - (1 - S_{ew})^{1-\frac{2}{\gamma}} \right]$ $k_{rmw} = (1 - S_{ew})^{3-\frac{2}{\gamma}}$
Mualem	Gardner: $S_{eN} = \left(1 + \frac{1}{2} \alpha_g P_c \right) e^{-\frac{1}{2} \alpha_g P_c}$	$k_{rw} = e^{-\alpha_g P_c}$ $k_{rm} = \left(1 - e^{-\frac{1}{2} \alpha_g P_c} \right)^2$
Timmerman	Brooks y Corey	$k_{rw} = S_{ew}^{\frac{7}{2} + \frac{1}{5\lambda}}$ $k_{rmw} = S_{emw} \left(S_{ew}^{1+\frac{2}{\lambda}} \right)^{2,5}$

Nota: S_e es la saturación efectiva del medio poroso, η es un parámetro que representa la tortuosidad del medio poroso, β es un parámetro de ajuste de Brutsaert, α_g es un parámetro de ajuste del modelo de Gardner.

Para el caso particular de nuestro país, Bidner (2001) presenta algunos modelos estadísticos de permeabilidad relativa para reservorios de diferentes cuencas petrolíferas de la República Argentina.

3.2.4 Solución de las ecuaciones de flujo no miscible

La solución analítica de las ecuaciones de flujo no miscible (3.1 y 3.2) es complicada por la complejidad que presentan estas ecuaciones debido a la interacción entre las fases y por los fenómenos que ocurren a escala de poros y son emergentes a macroescala y resultan en grandes complicaciones para poder capturarlos y representarlos con las soluciones.

La primera solución práctica y muy aceptada de las ecuaciones de flujo no miscible es la solución propuesta por Buckley y Leverett (Donaldson *et al.* 1985). Esta solución es una buena representación macroscópica del problema unidireccional. La solución se fundamenta en escribir la ecuación de balance de masa para poder monitorear en cada instante la posición de un plano con una saturación de agua determinada. Así, para cada instante de tiempo se puede determinar la posición de planos con diferentes saturaciones dentro de las muestras y relacionan este avance con el flujo fraccional de agua (relación entre el caudal de flujo de agua respecto del caudal de flujo total compuesto por los caudales de cada fase). La practicidad de esta solución radica en la simplificación de la aproximación de la función de flujo fraccional despreciando los efectos de las fuerzas capilares y gravitatorias. Esta función se aproxima mediante la siguiente ecuación (Bear 1972; Corey 1986; Dullien 1992)

$$f_w = \left(1 + \frac{k_{ro}\mu_w}{k_{rw}\mu_o} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

En donde k_{rw} y k_{ro} son la permeabilidad relativa del medio respecto al agua y al aceite respectivamente. De acuerdo a la ecuación (3.12) el uso eficiente de la aproximación de Buckley y Leverett requiere una determinación o representación precisa de las curvas de permeabilidad relativa. La ecuación (3.13) es la solución que permite determinar la posición de un plano con saturación de agua determinada (x_{sw}) en función del tiempo.

$$x_{sw} = \left(\frac{q_t}{n} t \right) \left(\frac{\partial f_w}{\partial S_w} \right) + x_0 \quad (3.13)$$

En donde x_0 es la constante de integración y corresponde a la posición del plano con saturación de agua S_w para el tiempo $t = 0$.

Existen otras aproximaciones para la función de flujo fraccional que incorporan el efecto de las fuerzas capilares y las gravitatorias, pero estas consideraciones requieren la determinación tanto de las curvas de permeabilidad relativa como las curvas características del medio (Okusu y Udell 1991).

También hay disponibles diferentes estrategias para resolver numéricamente las ecuaciones de flujo (3.1 y 3.2), entre las más importantes se pueden mencionar esquemas de diferencias finitas, elementos finitos y volúmenes finitos (Chen *et al.* 2006).

Muchos autores han propuesto diferentes alternativas y estrategias para considerar el efecto del atrapamiento de los contaminantes no miscibles y la formación de ganglios en la resolución de las ecuaciones macroscópicas de flujo. Kaluarachi y Parker (1992) realizan la integración numérica de las ecuaciones de flujo considerando las curvas de presión capilar en función de una saturación efectiva. Esta saturación efectiva tiene en cuenta tanto la saturación del contaminante como la saturación del mismo que es esperable se encuentre presente en el medio como fase ocluida.

Por otro lado, Valavanides *et al.* (1998) y Panfilov y Panfilova (2005) plantean una solución determinística al problema considerando la dinámica involucrada en el desplazamiento de interfaces y ganglios a escala de poros, de esta forma a partir de simulaciones numéricas en redes de poros obtienen relaciones constitutivas requeridas para las ecuaciones de flujo macroscópico, las cuáles consideran el atrapamiento del contaminante por parte de los poros del medio.

Recientemente Van Duijn *et al.* (2002 y 2007) presentaron una solución similar a la de Buckley y Leverett para un problema de medios porosos estratificados, teniendo en cuenta el efecto de formación de ganglios de contaminantes. Por medio de las simulaciones determinaron la concentración preferencial de ganglios del contaminante orgánico en la interfaz entre los distintos estratos de suelo.

Si bien estas ecuaciones intentan considerar los fenómenos que ocurren a escala de poros, ninguna los simula en forma directa. En forma analítica basta con resolver las ecuaciones de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento considerando la geometría de los poros del dominio de cálculo (Lenormand *et al.* 1988). Esta alternativa implica la simulación de una red de poros. Estos modelos buscan representar la

estructura de los medios porosos compuestos por una red de poros interconectadas entre sí. En la Figura 3.5a se muestra una representación esquemática de un medio poroso artificial en dos dimensiones, mientras que en la Figura 3.5b se muestra el modelo matemático de la red de poros idealizados.

Para definir la topología de la red de poros se requiere especificar la posición y dimensiones de cada uno de los poros y la longitud, dimensiones e interconectividad para los conductos que unen los poros (Dullien 1992).

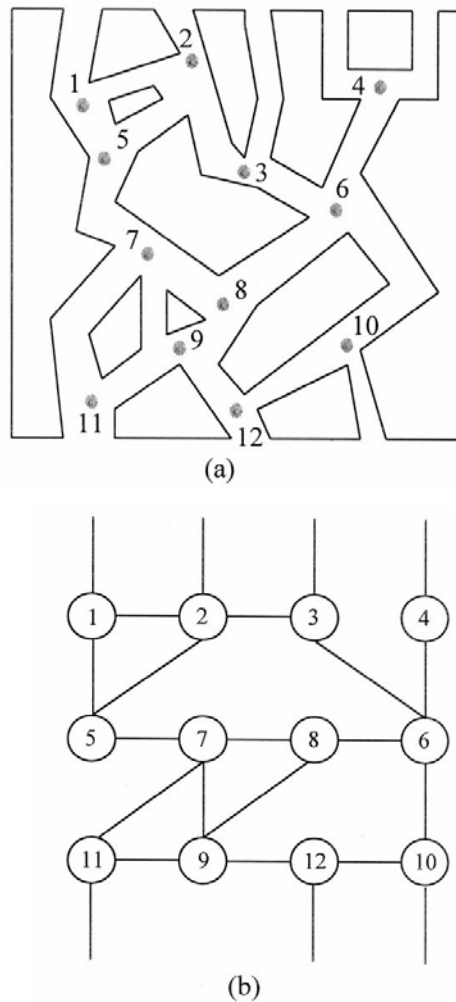


Figura 3.6: Representación simbólica de una red de poros en dos dimensiones (Dullien 1992).

Este tipo de modelos ha sido utilizado para estudiar la influencia de diferentes variables en el desplazamiento no miscible, tales como distribución de tamaño de poros,

correlación entre los tamaños de poros y mojabilidad (Bryant *et al.* 1993, Mani y Mohanty 1999, Arns *et al.* 2004, Al-Futaisi y Patzek 2004, Francisca y Arduino 2007).

Estos modelos también se aplicaron para estudiar detalladamente diferentes fenómenos que tienen lugar a escala de poros como el efecto dinámico en la determinación de la presión capilar (Diaz *et al.* 1987), histéresis en las curvas características (Ahrenholz *et al.* 2008), estimación de permeabilidades relativas (Blunt y King 1991, Karaman y Demiral 2004) y procesos de disolución de contaminante atrapado (Jia *et al.* 1999). En general se reportan resultados que guardan buena correspondencia con los experimentos realizados en laboratorio con modelos de redes de poros planos artificiales o compuestos por esferas de vidrio (Blunt 2001).

3.2.5 Números adimensionales

Las fuerzas más importantes que entran en juego en el desplazamiento no miscible y en los procesos de generación y desplazamiento de ganglios son las fuerzas capilares, viscosas y gravitatorias.

Existen diferentes grupos de cantidades adimensionales para cuantificar la importancia relativa de cada una de estas fuerzas en los diversos problemas de flujo. Desde el punto de vista del flujo de la mecánica de fluidos clásica las cantidades adimensionales más importantes son el número de Reynolds (Re_N) que relaciona las fuerzas inerciales con las viscosas (ecuación 3.14), el número de Froude (Fr_N) que relaciona las fuerzas inerciales con las gravitatorias (ecuación 3.15) y el número de Weber (We_N) que relaciona las fuerzas inerciales con las fuerzas capilares (ecuación 3.16) pueden ser utilizados para caracterizar el flujo no miscible en conductos capilares y poros del suelo (Corey 1986; Hilfer y Oren 1996).

$$Re_N = \frac{\rho_N q_N l}{\mu_N} \quad (3.14)$$

$$Fr_N = \sqrt{\frac{q_N^2}{gl}} \quad (3.15)$$

$$We_N = \frac{\rho_N q_N^2 l}{\gamma_{mww}} \quad (3.16)$$

En donde l es una dimensión característica del problema (e.g. diámetro de poro) y γ_{nw} es la tensión interfacial entre la fase mojanante y no mojanante.

Para el estudio particular del desplazamiento no miscible en medios porosos se pueden definir un grupo de cantidades específicas que permiten cuantificar la magnitud relativa entre las fuerzas capilares, viscosas y gravitatorias. Las cantidades adimensionales más empleadas para estos problemas son el número capilar, el número de adhesión y el número de atrapamiento (Pennell *et al.* 1996).

El número capilar es la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares y se lo puede definir a partir del número de Reynolds y de Froude (Ecuación 3.17).

$$N_C = \frac{We_N}{Re_N} = \frac{q_w \mu_w}{\gamma_{nw}} \quad (3.17)$$

En donde q es la velocidad de flujo. De acuerdo a la ecuación (3.17) el número capilar puede adoptar diferentes definiciones dependiendo de cómo se defina la velocidad de flujo y la viscosidad utilizada para el cálculo del número capilar, se pueden tener tres números capilares diferentes (Jeong 2005). Se lo puede calcular considerando q_w como la velocidad de poro (velocidad obtenida por la ley de Darcy dividida la porosidad del medio) y la viscosidad como la viscosidad dinámica del fluido, en este caso se lo denomina número capilar a escala de poros. Otra alternativa es considerar la velocidad como la velocidad macroscópica de Darcy y la viscosidad nuevamente como la viscosidad dinámica del fluido en cuestión denominándose número capilar newtoniano. La última alternativa es considerar la velocidad macroscópica de Darcy la viscosidad como una viscosidad aparente obtenida de la aplicación de la ley de Darcy generalizada, esta viscosidad se define en la ecuación (3.18), en este caso se lo denomina número capilar aparente (Jeong 2005).

$$\mu_{ap} = \frac{k_{rw} K \nabla (P + \rho g z)}{q_w} \quad (3.18)$$

Se debe aclarar que en la literatura consultada no hay acuerdo en la forma definitiva del número capilar, ya que algunos autores incluyen en el denominador del mismo el coseno del ángulo de contacto para tener en cuenta la mojabilidad del medio (e.g. Pennell *et al.* 1996, Jeong 2005), mientras que otros no consideran la afinidad mineral -

fluido (e.g. Lenormand *et al.* 1988, Vizika *et al.* 1994, Theodoropoulou *et al.* 2005, Gioia y Urciolo 2006). A los fines dimensionales no afecta la definición sin embargo se debe prestar atención a la definición que utiliza cada uno a la hora de contrastar resultados.

Los otros dos números importantes para el estudio del desplazamiento son el número de adhesión que relaciona las fuerzas gravitatorias con las fuerzas capilares (ecuación 3.19) y el número de atrapamiento (ecuación 3.20) que representa la relación de fuerzas que actúan para desplazar o mantener retenido un ganglio (Pennell *et al.* 1996).

$$N_B = \frac{\Delta\rho g k_{rw} K}{\gamma_{ow}} \quad (3.19)$$

$$N_T = |N_C + N_B| \quad (3.20)$$

Finalmente, otra cantidad adimensional utilizada en la literatura para describir y analizar los fenómenos de flujo no miscible es la movilidad relativa o viscosidad relativa definida como la relación entre las viscosidades cinemáticas del contaminante orgánico y el agua (Capítulo 2):

$$R_v = \frac{V_{NAPL}}{V_w} \quad (3.21)$$

Existe gran cantidad de otros grupos de números adimensionales que relacionan fuerzas de distintas naturalezas dos a dos en forma complementaria a los anteriores aunque su uso no es tan extendido (Hilfer y Oren 2006, Manthey *et al.* 2008).

3.3 Factores que Afectan el Desplazamiento No Miscible

Los factores que afectan el desplazamiento no miscible son numerosos. Los más comunes ya se nombraron y discutieron en la sección anterior y muchos de ellos intervienen en forma directa en las ecuaciones de flujo. Sin embargo existe un gran número de factores de importancia reconocida pero que no son tenidos en cuenta a la hora del análisis de los problemas de flujo debido a la complejidad que supone su inclusión.

Entre los principales factores que gobiernan el flujo se encuentran las fuerzas que lo movilizan o lo impiden. Las tres fuerzas más importantes son las fuerzas viscosas, gravitatorias y capilares. De acuerdo a la magnitud relativa de estas fuerzas se pueden establecer diferentes patrones de flujo dentro del medio poroso cuando un fluido que moja los granos es desplazado del medio por un fluido no mojante aunque en general el patrón de flujo depende de la magnitud relativa entre fuerzas viscosas y capilares (Vizika *et al.* 1994, Tsakiroglou *et al.* 2003)

Los tres frentes de flujo que se pueden presentar en estos casos son el de desplazamiento estable, “*fingering*” viscoso y “*fingering*” capilar (Lenormand *et al.* 1988, Lenormand 1990, Dullien 1992, Ewing y Berkowitz 1998, Zhang y Smith, 2002). Lenormand *et al.* (1988) presentó un diagrama obtenido a partir de simulaciones numéricas en modelos de redes de poros en procesos de drenaje de agua. Este diagrama delimita las zonas en donde se pueden producir los diferentes frentes de desplazamiento en función de los valores de la viscosidad relativa y del número capilar ya que son los parámetros que representan la interacción entre estas fuerzas.

En la Figura 3.7 se presenta un diagrama de fases, en el eje de abscisas se representa la viscosidad relativa de las fases fluidas no miscibles (R_v) en tanto que en el eje de ordenadas se representa el número capilar (N_c), el diagrama es doble logarítmico. En el mismo se pueden identificar tres regiones. La zona I corresponde a muy bajas viscosidades relativas, es decir que la viscosidad del fluido inyectado es despreciable en relación al fluido que se encuentra saturando el medio poroso en consecuencia las fuerzas viscosas son despreciables. En la zona II la caída de presión debido a efectos viscosos en ambas fases fluidas es importante, por lo que se la denomina zona de transición. Finalmente, la zona III se caracteriza por altos valores de la viscosidad relativa, por lo que la caída de presión por efectos viscosos en el fluido desplazado es despreciable.

Para valores altos del número capilar las fuerzas capilares son despreciables, en consecuencia se tienen patrones de desplazamiento con presencia de *fingering* viscoso. En tanto que la zona III para altos valores del número capilar corresponde a la zona de *fingering* capilar y para bajos valores del número capilar es la zona de desplazamiento estable.

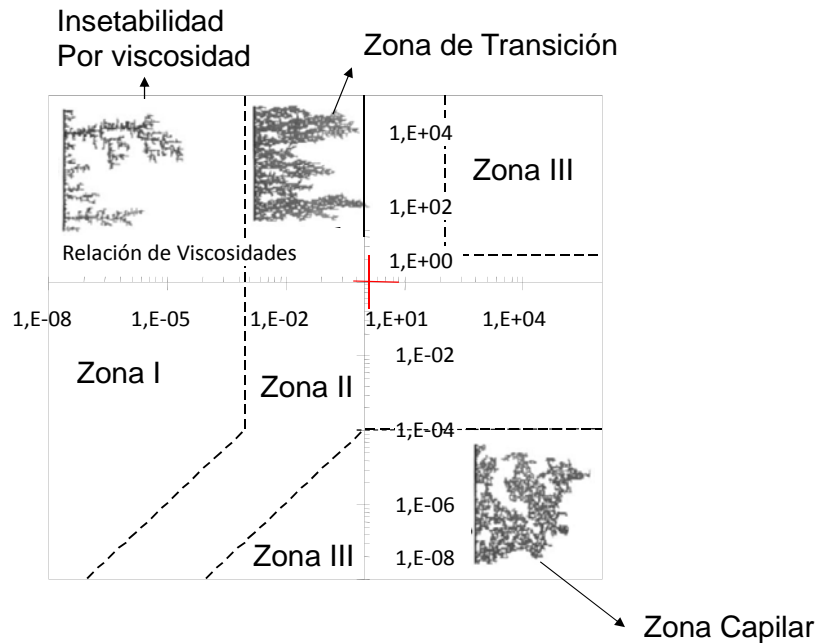


Figura 3.7: Diagrama de fases (Modificado de Lenormand *et al.* 1988).

Diferentes autores reportan distintas condiciones críticas para el inicio o la continuidad del desplazamiento. Pennell *et al.* (1996) determinó un valor de número de atrapamiento para el comienzo de desplazamiento de Tricloroetileno entre 2×10^{-5} a 5×10^{-5} , en tanto que Dullien (1992) reporta el inicio de desplazamiento para números capilares del orden de $10^{-5} - 10^{-4}$.

La magnitud relativa de estas fuerzas también tiene efecto en la forma definitiva de los meniscos. Los mismos tienden a adoptar formas más esféricas a medida que aumenta la magnitud de las fuerzas capilares sobre las gravitatorias, y el cambio en la forma es menos importante a medida que disminuye el número de adhesión (Gu y Yang 2005).

Las fuerzas capilares demandan una cuidadosa atención debido a la relevancia de las mismas en la formación de interfaces entre los fluidos y a la influencia en la retención de ganglios de contaminantes. De acuerdo a la ecuación (3.3) estas fuerzas son inversamente proporcionales al radio de curvatura de los meniscos que se forman las interfaces. Estos radios dependen tanto de la saturación de las fases fluidas en el medio como del tamaño de granos. Generalmente sólo se le presta atención al contenido de fluidos en el medio y en general en las investigaciones experimentales no se presta adecuada atención a la influencia del tamaño de granos del medio que condiciona el tamaño de poros. El principal inconveniente en el trabajo experimental es el empleo de

medios naturales debido a que la opacidad de los mismos impide la visualización directa, por ello la mayoría de las investigaciones realizan los estudios con medios porosos artificiales fabricados a partir de esferas de vidrio. Sin embargo en los pocos trabajos experimentales que se conocen realizados con granos de suelos naturales, antes de armar las muestras para el estudio se eliminan las partículas finas que pudieran estar presentes.

Entre los trabajos publicados, los tamaños de granos más pequeños que se pueden encontrar son del orden de 50 μm . Este tamaño de granos es bastante grande en comparación con el tamaño de partículas finas que se pueden encontrar en muestras naturales. En la Tabla 3.3 se resumen los principales trabajos experimentales publicados y los tipos y tamaños de granos utilizados.

Por otro lado resulta de fundamental importancia estudiar la influencia del tamaño y la distribución de tamaño de granos en el medio debido a que para los rangos estudiados hasta el momento los ganglios de contaminante retenido aumentan en tamaño de los granos disminuyen (Mayer y Miller 1993, Jeong 2005, Gioia y Urciolo 2006). En la Figura 3.8 se presenta la dependencia de la longitud adimensional (determinada a partir de valores medios de tamaños de granos) de los ganglios que se forman en la dirección predominante de flujo en función del número capilar. Existe una clara disminución del tamaño con el aumento del número capilar debido a que esto implica una disminución en las fuerzas capilares (Mayer y Miller 1993).

Tabla 3.3: Tamaños de granos y poros reportados en la literatura en experimentos de flujo multifase.

Referencia	Tamaño de Partículas y/o Poros [μm]	Material del medio poroso	Tipo de Experimento
Mayer y Miller (1993)	950 (Partículas)	Esferas de vidrio	Celda Plana
Avraam <i>et al.</i> (1994)	130 (Poros)	Vidrio	Celdas planas y cúbicas
Haghighi <i>et al.</i> (1994)	400 (Poros)	Placa de Vidrio	Celda Plana
Illangasekare <i>et al.</i> (1995)	$d_{50} = 190 - 1500$ $C_u = 1,39 - 1,86$	Aren Silícea	Columna
Pennell <i>et al.</i> (1996)	53 – 850 (Partículas)	Arena Silícea	Columna
Keller <i>et al.</i> (1997)	3 -30 (Poros)	Placa de vidrio	Celda plana
Ewing y Berkwitz (1998)	100	Placa de Vidrio	Celda Plana

Tabla 3.3 (cont.): Tamaños de granos y poros reportados en la literatura en experimentos de flujo multifase

Referencia	Tamaño de Partículas y/o Poros [μm]	Material del medio poroso	Tipo de Experimento
Oostrom y Lenhard (1998)	355 - 425	Arena Silícea	Columna
Jia <i>et al.</i> (1999)	312 (Poros)	Placa de vidrio	Celda Plana
Padget y Hayden (1999)	250 - 425	Arena Silícea Caolinita	Columna
Abriola <i>et al.</i> (2000)	150 – 710	Arena Silícea	Columna
Chao <i>et al.</i> (2000)	2000 – 4000 (Partículas)	Esferas de vidrio	Columna
Duffield <i>et al.</i> (2002)	550 – 850	Arena Silícea	Columna
Fu e Imhoff (2002)	600 – 850	Arena Silícea	Columna
Zhang y Smith (2002)	650	Esferas de vidrio	Columna
Barth <i>et al.</i> (2003)	190 – 880 (Partículas)	Arena Silícea	Celda plana
Gioia <i>et al.</i> (2003)	500 - 5000	Esferas de Vidrio	Columna
Tsakiroglou <i>et al.</i> (2003).	100 – 126 (Poros)	Placa de Vidrio	Celda Plana
Al-Raoush y Wilson (2005)	57,8 (Partículas)	Esferas de vidrio	Celdas cúbicas
Lovoll <i>et al.</i> (2005)	1000 (Partículas)	Esferas de vidrio	Celda plana
Gioia y Urciolo (2006)	2000 - 5000	Esferas de vidrio	Columna
Culligan <i>et al.</i> (2006)	600 – 1400 (Partículas)	Esferas de vidrio	Columna
Hayden <i>et al.</i> (2006)	$d_{50} = 350$ $d < 2$	Arena Silícea Caolinita	Columna
Goldstein <i>et al.</i> (2007)	$d_{50} = 230$ $C_u = 1,86$	Suelo Natural 14,5 % Arcilla 8,5% Limo 77% Arena	Celda cúbica
Page <i>et al.</i> (2007)	90 – 2360	Arena Silícea	Celda Cúbica
Brusseau <i>et al.</i> (2008)	$d_{50} = 172 - 724$	Arena	Celda Plana
Kaye <i>et al.</i> (2008)	$d_{50} = 359 - 713$	Arena Silícea	Celda Plana
Aggelopoulos y Tsakiroglou (2009)	1 – 2000	Suelo arenoso natural	Columna

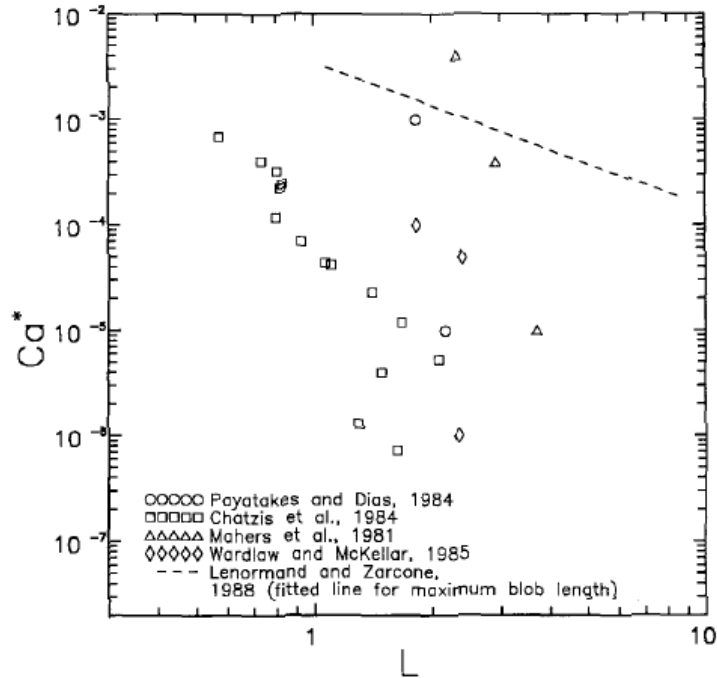


Figura 3.8: Longitud de los ganglios en relación al número capilar (Mayer y Miller 1993).

Chevalier y Fonte (2000) presentaron una serie de correlaciones para poder determinar la saturación residual de un medio en función de sus propiedades granulométricas para el caso de medios con tamaño de granos en el rango de las arenas. Estas correlaciones con el coeficiente de correlación logrado se presentan en las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.24).

$$S_{rNAPL} = -11,59 \left(\frac{C_u N_B}{C_c + 0,182} \right); (R^2 = 0,972) \quad (3.22)$$

$$S_{rNAPL} = -10,58 \left(\frac{C_u N_B}{C_c} \right)^2 + 0,1247 N_c^{-0,03}; (R^2 = 0,934) \quad (3.23)$$

$$S_{rNAPL} = 0,0371 C_u^{-0,1118} C_c^{0,1071} N_t^{-0,1417}; (R^2 = 0,824) \quad (3.24)$$

Cuando en el medio poroso hay presencia de partículas finas de tamaños inferiores a 10 μm resulta necesario considerar tanto el tamaño de los poros resultantes como las posibles interacciones entre las partículas finas con los fluidos. Padgett y Hayden (1999) reportan una disminución en el número de atrapamiento y un aumento de la saturación residual con el incremento del contenido de partículas finas.

En los problemas interesa tanto el contenido de partículas finas como la mineralogía de las mismas, ya que las microestructuras que se forman son diferentes y condicionan el desplazamiento de los contaminantes orgánicos. Cuando en el medio hay presencia de partículas de caolinita, la misma tiende a cubrir los granos y a depositarse en los contactos entre granos formando puentes arcillosos, en tanto que si se trata de montmorillonita, las partículas tienden a cubrir los granos formando una especie de gel a su alrededor disminuyendo considerablemente el espacio poral (Mantmon y Hayden 2003).

Cuando se derrama un hidrocarburo en un suelo que contiene caolinita, el contaminante tiende a ocupar los poros de mayor tamaño mientras que en el caso de la montmorillonita al ser muy hidrofílica repele al orgánico el cual queda confinado a ocupar el espacio central de los poros (Mantmon y Hayden, 2003).

Otro problema importante que surge con el tamaño de poros es la distribución de los mismos y la posibilidad de agrupaciones particulares que generen heterogeneidades o anisotropía en la porosidad del medio. Este problema resulta de gran importancia en los fenómenos de desplazamiento debido a que la mayor parte de los medios porosos naturales presentan heterogeneidad a escala de poros (Freeze y Cherry 1979, Holtz y Kovacz 1981, Donaldson *et al.* 1985).

La heterogeneidad en el tamaño de poros implica que en diferentes regiones del medio se desarrollan fuerzas capilares de diferente magnitud, en consecuencia pueden existir zonas en donde se produzca una retención preferencial de ganglios y zonas en donde se produzca flujo preferencial. Una situación natural de heterogeneidades en la porosidad es la presencia de estratos de distintos materiales. En caso de estratos en dirección paralela a la de flujo se evidencian mayores permeabilidades relativas y menores saturaciones residuales que en situaciones de muestras compuestas por los mismos materiales pero con estratos en dirección normal a la de flujo (Bertin *et al.* 1990). En el caso de estratos paralelos a la dirección de flujo, en el estrato más permeable se forma un frente de avance bien definido aunque también hay evidencia de intercambio de masa entre los estratos en dirección transversal al flujo (Hayden *et al.* 2006). En tanto que para medios con estratos normales a la dirección de flujo se determinó la tendencia de acumulación de ganglios en la interfaz entre los diferentes materiales granulares (van Duijn *et al.* 1995 y 2007).

El efecto de las heterogeneidades en la saturación residual de contaminantes, en la permeabilidad relativa y en las curvas características del medio poroso dependen de la intensidad de las heterogeneidades, de la distribución de estas heterogeneidades en las muestras, de la relación entre los tamaños de los poros de los distintos sectores de la muestra y del tipo de proceso (drenaje o imbibición) (Das *et al.* 2004, Das *et al.* 2006, Page *et al.* 2007).

Los efectos de los tamaños de poros y las heterogeneidades en el desplazamiento se complican más aún cuando se incorporan efectos de afinidad mineral – fluido y efectos de heterogeneidades en la mojabilidad de las muestras.

La afinidad mineral – fluido afecta tanto la saturación residual esperable para un contaminante orgánico como la forma de las curvas de permeabilidad relativa y la forma y magnitud de las curvas características de los medios porosos (Anderson 1987). En la Figura 3.9 se muestran cuatro tubos capilares con diferentes condiciones de mojabilidad invadidos por dos fases fluidas (1 y 2). El primero perfectamente mojable por la fase 1 ($\theta = 0^\circ$) el segundo de mojabilidad neutra ($\theta = 90^\circ$), el tercero perfectamente no mojable por la fase 1 ($\theta = 180^\circ$), y el cuarto con mojabilidad fraccional donde una de las placas es mojable por la fase 1 y la otra por la fase 2. En todos los casos se considera que la fase 2 tiene el comportamiento exactamente inverso al de la fase 1. En el primer caso se forma un menisco convexo hacia arriba en el segundo es plano en tanto que en el tercero es convexo hacia abajo.

La forma de los meniscos depende de la capilaridad por efecto conjunto de la tensión interfacial y el ángulo de contacto y es de fundamental importancia, ya que de acuerdo a la ecuación de Laplace (3.13) determinan la magnitud de la presión capilar (Dullien 1992). Así en el primer caso la presión capilar será positiva y se podrán tener posibilidad de ocurrencia de imbibición en el medio por parte de la fase fluida 1 favoreciendo el desplazamiento de la fase 2 mientras que en el tercer caso la magnitud de la presión capilar es negativa en consecuencia se deberá aplicar presión en la fase 1 para provocar la imbibición forzada de la misma.

La mojabilidad también depende de propiedades de las fases fluidas tales como la tensión interfacial y la viscosidad (Corey 1986). Cuando dos fluidos no miscibles (*e.g.* agua e hidrocarburo) entran en contacto con el suelo, el hidrocarburo moja primero la

superficie de las partículas debido a su menor tensión interfacial en contacto con aire, y posteriormente es desplazado por el agua debido a que en general los suelos están formados por partículas de materiales hidrofílicos (Francisca *et al.* 2003).

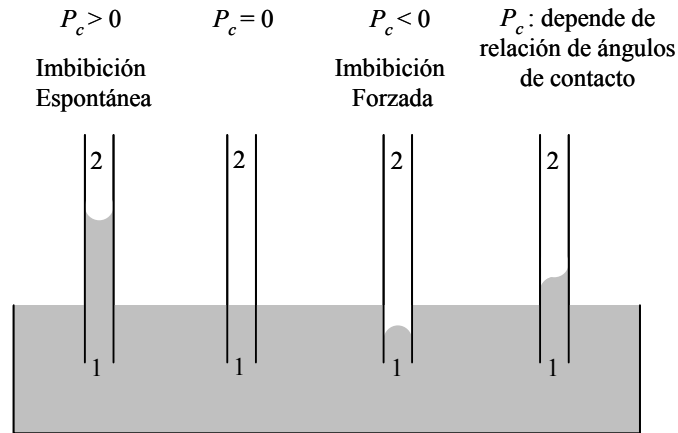


Figura 3.9: Tubos capilares con diferente mojabilidad.

Dentro de los poros del medio el fluido mojante tiende a estar en contacto con la fase sólida formando una lámina alrededor de la misma y ocupando en general los espacios y poros más pequeños debido a que la imbibición del mismo se ve favorecida por los valores de la presión capilar (Sahloul *et al.* 2002). Bajo estas circunstancias a medida que el medio poroso deja de ser preferentemente mojado por agua para ser mojado por el contaminante orgánico, la saturación residual de orgánico en el medio aumenta (Anderson 1987).

En la Figura 3.10 se muestra una representación esquemática de la distribución del contaminante residual en un medio mojado por agua y en otro mojado por el fluido orgánico.

La permeabilidad de la fase no mojante es superior a la de la fase mojante debido a que la primera ocupa los poros más grandes y conductivos (Anderson 1987, Dullien 1992, Bradford *et al.* 1997, Ustohal *et al.* 1998 y Hwang *et al.* 2006). Esto implica que el desplazamiento de los fluidos orgánicos es menos eficiente en medios hidrofóbicos debido a que el agua tiene mayor permeabilidad, en consecuencia se requieren inyectar mayores volúmenes de agua para recuperar la misma cantidad de contaminante que en caso de que el sistema fuera hidrofílico (Anderson 1987, Rimmer *et al.* 1996).

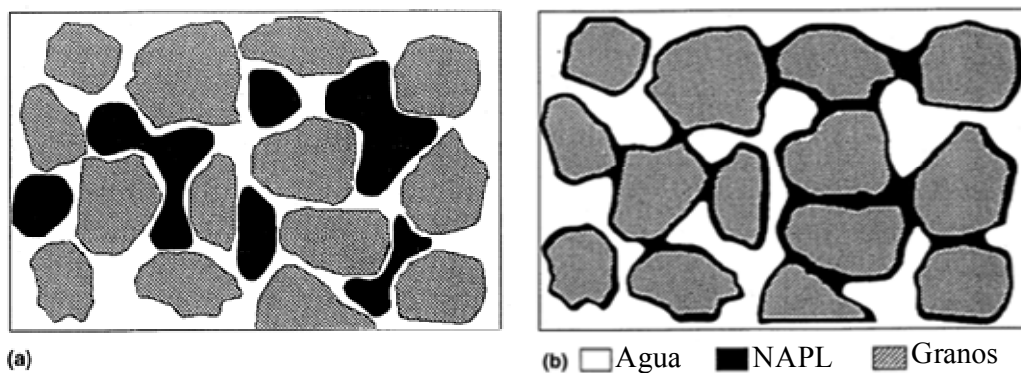


Figura 3.10: Representación esquemática de la distribución de ganglios de contaminantes orgánicos en saturación residual en (a) un medio mojado por agua y (b) un medio mojado por fluidos orgánicos. (Sahloul *et al.* 2002).

3.4 Estudio Experimental del Flujo no Miscible

El estudio experimental del flujo no miscible en medios porosos es bastante complejo por las pequeñas escalas que se manejan y por el hecho de que estos medios en general son opacos, lo que imposibilita la observación directa de los fenómenos que están ocurriendo en el interior de los poros. Para solucionar este tipo de problemas se han desarrollado por un lado medios porosos artificiales que permitan visualización directa de los fenómenos y por otro lado se han implementado técnicas de medición que permitan adquirir datos a escala de poros a través de mediciones directas o indirectas.

Para posibilitar la visualización directa de los fenómenos que ocurren a escalas de poros se trabaja con medios artificiales construidos con materiales traslúcidos como placas de vidrio o plexiglass (Avraam *et al.* 1994, Jia *et al.* 1999, Tsakiroglou *et al.* 2003) o bien mediante ensayos en columna (Illangasekare *et al.* 1995, Oostrom y Lenhard 1998, Abriola *et al.* 2000).

Existen diferentes técnicas para la cuantificación de la presencia de contaminantes orgánicos y agua en medios porosos. Entre las tradicionales se encuentra espectrometría de masa, análisis infrarrojo y difracción de gases (Fetter 1993). Entre otras técnicas que se aplican para estos estudios se puede citar la resonancia magnética nuclear (NMR) (Kanters *et al.* 1998). También es posible la visualización directa utilizando diferentes técnicas, mediante tomografía de rayos X (Al-Raoush y Willson 2005, Goldstein *et al.* 2007). Turner *et al.* (2004) lograron una resolución de 33,6 μm utilizando microtomografía de rayos X en tanto que Al-Raoush y Willson (2005) reportan una

resolución de 12,46 μm utilizando una técnica similar. Por su parte Goldstein *et al.* (2007) informan una buena correlación entre las cantidades de contaminantes orgánicos determinadas mediante el análisis de las imágenes tomográficas logradas y los volúmenes inyectados conocidos.

Otras técnicas muy utilizadas para el estudio de flujo en medios porosos son las de transmisión o reflexión de luz cuando en los poros existen simultáneamente agua y contaminantes orgánicos (Bob *et al.* 2008). En algunos casos para mejorar el contraste se tiñe el agua con algún trazador fluorescente (Huang *et al.* 2002).

Werth *et al.* (2010) revisa los principales aspectos, aplicaciones y logros de cuatro técnicas de visualización directa en estudios en medios porosos: análisis de imágenes digitales capturando luz transmitida, microtomografía de rayos X, imágenes generadas por absorción de rayos gamas y resonancia magnética. Entre las ventajas de la adquisición de imágenes capturando luz transmitida o reflejada por el medio se encuentran el bajo costo, alta resolución y tiempos de adquisición de datos relativamente rápidos.

3.4.1 Análisis digital de imágenes aplicado al monitoreo de flujo

Una imagen digital se puede definir como una función de dos dimensiones tal como $I(x,y)$ en donde x e y son las coordenadas espaciales en el plano. La amplitud de I en cualquier coordenada del plano es la intensidad de la imagen (Santamarina y Fratta 1998). Cada elemento de la imagen con coordenadas x e y es un *pixel*. Cada *pixel* tiene asociada una intensidad, si la imagen es monocromática a esa intensidad se la llama nivel de gris o nivel digital (Chuvieco 2002). En la Figura 3.11 se muestra una representación esquemática de la matriz de una imagen.

Cuando la imagen es color la misma no se puede representar más por medio de una matriz, ya que se requiere mayor información. Lo que se hace es representarla mediante tres matrices, es decir que en este caso a cada *pixel* le corresponde un vector de intensidad. Las componentes de ese vector son tres y sus valores y significados dependen del sistema de representación que se utilice. Los sistemas más utilizados son el RVA (por los colores rojo, verde y azul) y el IMS (por intensidad, matiz y saturación). La ventaja del último sistema es que trata al color de forma similar a la que la visión humana percibe e interpreta el mismo (Gonzalez *et al.* 2004). La conversión de

la imagen a uno y otro sistema es una simple transformación algebraica (Chuvieco 2002).

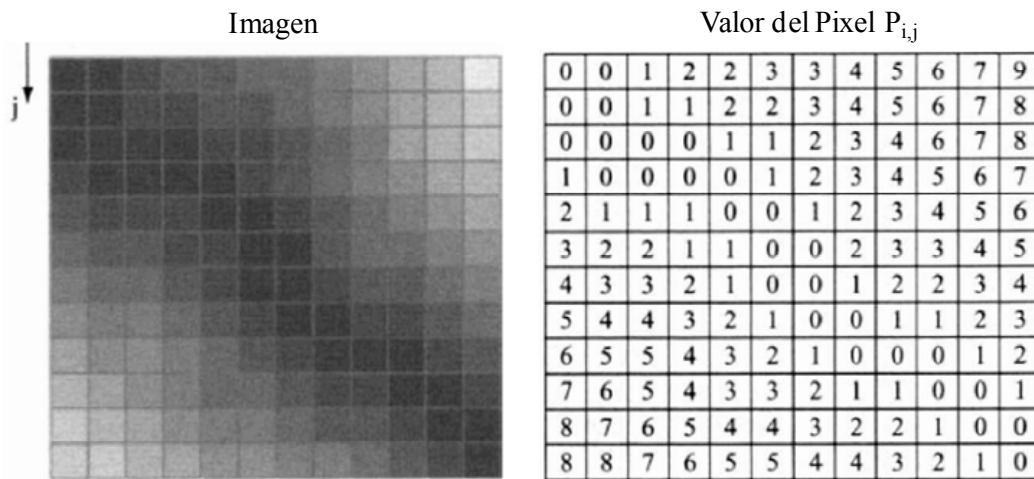


Figura 3.11: Representación algebraica de una imagen digital (Santamarina y Fratta, 1998).

De acuerdo a la literatura consultada existen dos enfoques diferentes en la aplicación de los métodos de visualización por transmisión de luz. El primer grupo consiste en procesamiento de las imágenes considerando la luz transmitida y absorbida por el medio poroso, en estos casos la celda que contiene el medio poroso se coloca entre la cámara de adquisición y la fuente de luz (Bob *et al.* 2008). En tanto que la segunda alternativa consiste en analizar las imágenes obtenidas a partir de la reflexión de la luz en el medio, en este caso la fuente de luz se coloca entre la cámara y la celda que contiene el medio a estudiar (Darnault *et al.* 1998).

Por la cantidad de información que debe ser manejada, por la complejidad de los procesamientos y por los tiempos de computación requeridos en general se trabajan con imágenes en escala de grises, ya que cualquier operación que se realice sobre ellas requiere trabajar sólo con una matriz, en tanto que si se opta por trabajar con imágenes a color las operaciones matemáticas deben ser realizadas sobre un hipermatriz de $(n \times n \times 3)$ lo que aumenta considerablemente el número de operaciones elementales que se requieren y los tiempos involucrados en las mismas (Gonzalez *et al.* 2004).

La técnica de análisis de imágenes fue ampliamente aplicada en el estudio de flujo, transporte y dispersión de contaminantes en medios porosos (Rashidi *et al.* 1996, Huang *et al.* 2002, Theodoropolou *et al.* 2003). Mediante este tipo de análisis se pueden

determinar concentraciones de contaminantes (Dong y Selvadurai 2006) hacer mapas de concentraciones en el medio poroso (Theodoropolou *et al.* 2003) y estudiar y determinar coeficientes de dispersión (Rashidi *et al.* 1996, Shing y Yortsos 1999).

En cuanto al estudio de medios con presencia de más de una fase fluida, los procesamientos realizados sobre las imágenes adquiridas en general son simples. Se aplican correcciones geométricas para que las dimensiones y orientación de todos los elementos de la imagen sean iguales en toda la secuencia, se corrige la intensidad de las imágenes por efectos ambientales considerando el cambio de intensidad en un sector de prueba de la imagen cuya intensidad debe permanecer constante a lo largo de todo el experimento. A partir de estas imágenes corregidas se busca identificar zonas con presencia de contaminantes, hacer mapas de concentraciones, identificar posibles frentes de avance, etc. (Kechavarzi *et al.* 2000, Niemet y Selker 2001, Bob *et al.* 2008, Hwang *et al.* 2008).

Darnault *et al.* (1998) lograron una buena correlación ($R^2 = 0,978$) entre el matiz (H_m) y el contenido volumétrico de agua en un medio poroso (ecuación (3.25)). Este método es por reflexión de luz, por lo que la correlación debe ser calibrada para cada medio poroso y cámara utilizada.

$$\theta_w = -0,9395 + 0,0222H_m; \quad R^2 = 0,978 \quad (3.25)$$

Kechavarzi *et al.* (2000 y 2005) calibraron un método de análisis de imágenes obtenidas por reflexión de luz encontrando una relación lineal entre el contenido de agua y fluido orgánico en el medio y la intensidad en las imágenes para diferentes bandas del espectro de luz visible e infrarrojo cercano.

Tidwell y Glass (1994), Schroth *et al.* 1998 y Niemet y Selker (2001) presentan una ecuación derivada mediante la aplicación de la ley de Beer que relaciona la intensidad de luz transmitida por el medio poroso con la saturación de los fluidos presentes en el mismo.

$$S_w = \left(1 - \frac{\ln \left\{ I_n \left[\left(\tau_{sw} / \tau_{so} \right)^{2k} - 1 \right] + 1 \right\}}{2\zeta \ln(\tau_{sw} / \tau_{so})} \right) (1 - S_{wr}) + S_{wr} \quad (3.26)$$

En donde S_w es la saturación de agua presente en el medio poroso, S_{wr} es la saturación residual de agua del medio, ζ es el número de poros a través de la muestra, τ_{sw} y τ_{sNAPL} son los factores de transmisión de luz de la mezcla arena – agua y arena – fluido orgánico e I_n es la intensidad de luz normalizada, la cual se calcula como:

$$I_n = \frac{I - I_d}{I_s - I_d} \quad (3.27)$$

En donde I_d es la intensidad luminosa del medio seco sin presencia de agua e I_s es la intensidad luminosa del medio completamente saturado con agua.

En forma similar Bob *et al.* (2008) derivaron una ecuación (3.28) para determinar la saturación de contaminante orgánico presente en una muestra a partir de la aplicación de la ley de Beer y la ley de Fresnel para transmisión, absorción y difracción de la luz. La ventaja de la alternativa propuesta es que la ecuación es determinística, por lo cuál no requiere ningún tipo de calibración.

$$S_{NAPL} = \frac{\ln I_s - \ln I}{\ln I_s - \ln I_{NAPL}} \quad (3.28)$$

En donde I_{NAPL} es la intensidad luminosa de la muestra cuando la misma está completamente saturada por el contaminante orgánico, I_s es la intensidad luminosa de la muestra cuando la misma está completamente saturada por agua e I es la intensidad correspondiente cuando en la muestra hay presencia simultánea de agua y fluidos orgánicos.

3.5 Síntesis y Conclusiones

En este Capítulo se presentaron las principales leyes que gobiernan el desplazamiento simultáneo de dos fases fluidas no miscibles entre si en los poros de un suelo o roca. Se analizó el fenómeno desde dos puntos de vista, considerando los procesos que tienen lugar en la macroescala y aquellos que ocurren a nivel de escala de poros. Se presentó también una revisión del efecto de propiedades del medio poroso usualmente no consideradas en la formulación de los problemas. Finalmente se discutió las alternativas de estudio experimental utilizadas para estos fenómenos haciendo énfasis en las técnicas de análisis digital de imágenes.

Entre los principales aspectos que se pueden destacar de este capítulo se encuentran los siguientes:

- El desplazamiento de fases fluidas no miscibles en medios porosos se encuentra gobernado por efectos de las fuerzas viscosas, capilares y gravitatorias.
- Existen tres grupos adimensionales fundamentales que cuantifican la importancia relativa entre las fuerzas actuantes, estos son el número capilar, el número de adhesión y el número de atrapamiento.
- El flujo no miscible se describe a macroescala mediante la ecuación de conservación de masa y la ecuación de flujo que resulta de la aplicación de la ecuación de Darcy generalizada.
- El parámetro más importante para la descripción del flujo mediante la ley de Darcy Generalizada es la permeabilidad relativa.
- Existen tres patrones fundamentales de flujo no miscibles: desplazamiento estable, *fingering viscoso* y *fingering capilar*. La ocurrencia de uno u otro depende de la magnitud relativa entre las fuerzas capilares, viscosas y gravitatorias.
- El tamaño de granos es de fundamental importancia en la generación y retención de ganglios de contaminantes orgánicos ya que controlan la magnitud de las fuerzas capilares que se desarrollan.
- Las heterogeneidades en la distribución de los tamaños de poros tienen impacto importante tanto en los patrones de flujo que se desarrollan como en la magnitud de la saturación residual de contaminantes orgánicos en el medio. En sistemas de estratos paralelos al flujo, se verifican flujos preferenciales en el estrato de poros de mayor tamaño. En sistemas con estratos normales a la dirección de flujo se registra concentración de ganglios en la interfaz entre los diferentes materiales granulares.
- El cambio de mojabilidad del medio tiene importantes consecuencias en las curvas características ya que dependiendo del ángulo de contacto el fluido tendrá una presión de entrada al medio positiva o negativa. La fase no mojan

tiende a ocupar los espacios porales más amplios del medio. La permeabilidad relativa de la fase no mojante es siempre mayor que la de la fase mojante y la recuperación de contaminantes orgánicos es menos efectiva en medios hidrofóbicos.

- La mayoría de los trabajos consultados realizan estudios de derrames de contaminantes orgánicos en los medios porosos o bien estudios de procesos de drenaje, muy pocos se ocupan de los procesos de flujo multifase durante procedimientos de limpieza. La mayoría de los estudios experimentales reportan resultados obtenidos en medios porosos construidos en vidrio o bien utilizando arena silícea sin partículas finas.
- Se presentaron diferentes técnicas para la obtención de imágenes de los procesos que ocurren a escala de poros. Se determinó que una de las técnicas más ventajosas para las posibilidades actuales es la de análisis digital de imágenes obtenidas en celdas transparentes.

CAPÍTULO 4

Detección de Fluidos Orgánicos en Suelos Mediante

Mediciones Dieléctricas: Estado Actual del

Conocimiento

4.1 Introducción

Existen diferentes alternativas para la determinación de la presencia de fluidos orgánicos no miscibles con agua y para la cuantificación de la cantidad de los mismos en un medio poroso. Entre las diferentes alternativas de medición disponibles se encuentran los procedimientos directos, como la cromatografía de gases, el análisis infrarrojo, espectrometría de masa, resonancia magnética nuclear y los métodos para la determinación de TPH (Hidrocarburos de Petróleo Totales) (Fetter 1993, Sharma y Reddy 2004). Estos procedimientos son ampliamente utilizados en la práctica, para la cuantificación de la presencia de contaminación en suelos por vertidos de sustancias químicas orgánicas no miscibles con agua. Si bien estos métodos son altamente precisos presentan una serie de complicaciones operativas ya que se tiene la necesidad de practicar perforaciones en los sitios en estudio, extraer muestras de terreno y trasladar las mismas al laboratorio para su posterior análisis. Esta forma de trabajo es en consecuencia costosa en tiempo y en dinero (Fetter 1993, Suthersan 1997, Kaya y Fang 1997, Kirsch 2006).

A partir de las complicaciones prácticas que presentan los métodos de investigación tradicionales surgen las técnicas geofísicas para la determinación y cuantificación de la contaminación de suelos (Knight 2001). Los métodos geofísicos se basan en la determinación de alguna propiedad física del medio (mecánicas, eléctricas o magnéticas) y en el estudio del cambio de esta propiedad en función de la presencia de diferentes fases en el medio poroso en cuestión como por ejemplo, agua, gas, aire, contaminantes orgánicos, inclusiones de otros materiales sólidos, etc. (USACE 1995,

Chambers 2004, Kirsch 2006, Wilson *et al.* 2009). Entre las alternativas más utilizadas se encuentran aquellas que se fundamentan en el estudio de la propagación de ondas sísmicas (*e.g.* tomografía) o de ondas electromagnéticas (*e.g.* geoelectrica o georadar) (USACE 1995, Knight 2001, Benson y Bosscher 1999, Santamarina *et al.* 2001, Kirsch 2006).

En este Capítulo se revisarán los fundamentos y principales conceptos relativos a la aplicación de procedimientos de medición basados en la determinación de la permitividad dieléctrica de los materiales. Se revisará en forma breve las formulaciones de propagación de ondas electromagnéticas, la determinación y variación de las propiedades dieléctricas en diferentes tipos de suelos y el efecto de la presencia de agua y contaminantes. También se resumen diferentes modelos disponibles para determinar el contenido de las diferentes fases fluidas en una muestra de suelo a partir de mediciones de propiedades eléctricas. Finalmente se hace un breve resumen de las distintas metodologías disponibles para realizar las determinaciones de permitividad dieléctrica.

4.2 Propagación de Ondas Electromagnéticas

La propagación de ondas electromagnéticas se puede describir mediante la aplicación de un grupo de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Maxwell (1831 – 1879). Estas ecuaciones sintetizan las leyes fundamentales que gobiernan el comportamiento de cargas eléctricas en estado estático, en movimiento, y campos eléctricos y magnéticos variables en el tiempo. Estas ecuaciones son la ley de Gauss para la electricidad, la ley de Gauss para el magnetismo, la ley de Faraday para la inducción y la ley de Ampere Maxwell (Tabla 4.1).

Cuando los campos eléctricos y magnéticos actúan en medios materiales los polarizan o los magnetizan respectivamente dependiendo de las propiedades del material que compone el medio (Moliton 2007). Esto implica que las propiedades del medio condicionan los campos resultantes que se generen en él. Este efecto se contempla a partir de las ecuaciones constitutivas que vinculan un efecto sobre los medios materiales teniendo en cuenta las causas que los provocan y las propiedades del medio relacionadas al fenómeno.

Tabla 4.1: Ecuaciones de Maxwell (Santamarina *et al.* 2001)

Forma Integral	Forma Diferencial
Ley de Gauss para electricidad	
$\int_{sup} \epsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = \int_{vol} \rho_{ev}^{(free)} dV$	$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \rho_{ev}^{(free)}$
Ley de Gauss para magnetismo	
$\int_{surf} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$
Ley de Inducción de Faraday	
$\int_{Loop} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d}{dt} \int_{surf} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_H \frac{d\mathbf{H}}{dt}$
Ley de Ampere – Maxwell	
$\int_{Loop} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \int_{surf} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s} + \frac{d}{dt} \int_{surf} \epsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} - \epsilon \frac{d\mathbf{E}}{dt}$

En donde \mathbf{E} [V/m] es el campo eléctrico, \mathbf{H} [A/m] es el campo magnético, \mathbf{B} [Wb/m²] es la inducción magnética, ρ_{ev} [C/m³] es la densidad volumétrica de carga eléctrica libre, ϵ [F/m] es la permitividad, μ_H [H/m] es la permeabilidad magnética del medio, σ [S/m] es la conductividad eléctrica, t [s] es la coordenada temporal, V es el volumen, \mathbf{J} es la densidad de conducción de corriente y \mathbf{s} [m²] es el vector que representa a la superficie (normal a la misma y con dirección saliente de ella).

Las propiedades constitutivas de los medios relacionadas a los campos electromagnéticos son la permitividad dieléctrica ϵ , la permeabilidad magnética μ_H y la conductividad eléctrica σ . La primera relaciona la densidad de flujo eléctrico (\mathbf{D}) con la intensidad de campo eléctrico, la segunda relaciona la densidad de flujo magnético o inducción magnética con la intensidad de campo magnético y la tercera es un constante que relaciona la densidad de conducción de corriente (\mathbf{J}) con la intensidad del campo eléctrico resultando:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{B} = \mu_H \mathbf{H} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (4.3)$$

La inversa de la conductividad eléctrica se denomina resistividad eléctrica Γ [ohm/m]. Por causa de la aplicación de un campo eléctrico a un material se produce una polarización o una corriente de desplazamiento y las cargas eléctricas sufren un movimiento instantáneo desde una posición de equilibrio hacia otra. Debido a esto el

flujo total de corriente \mathbf{J}_T debido a la aplicación del campo eléctrico tiene dos componentes, la primera de ellas es la densidad de corriente de conducción \mathbf{J} , y la segunda es la variación del flujo eléctrico en el tiempo o densidad de corriente de desplazamiento $\partial\mathbf{D}/\partial t$:

$$\mathbf{J}_T = \sigma\mathbf{E} + \varepsilon \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} \quad (4.4)$$

A partir de considerar medios lineales, isótropos y homogéneos y a partir de la operación con las ecuaciones de Maxwell se obtienen las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que describen la propagación de ondas electromagnéticas en el tiempo y el espacio (Kirsch 2006, Moliton 2007):

$$\nabla^2\mathbf{E} = \mu\sigma \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \mu\varepsilon \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (4.5)$$

$$\nabla^2\mathbf{H} = \mu\sigma \frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t} + \mu\varepsilon \frac{\partial^2\mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (4.6)$$

4.3 Permitividad Dieléctrica

Del análisis de las ecuaciones diferenciales de propagación de las ondas electromagnéticas surge que la respuesta depende tanto de la permitividad dieléctrica y de la permeabilidad magnética. Por la forma de estas ecuaciones diferenciales la solución de las mismas puede tener las formas presentadas en las expresiones (4.7) y (4.8).

$$\mathbf{E} = E(x, y, z, t) = E_0(x, y, z)e^{j\omega t} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{H} = H(x, y, z, t) = H_0(x, y, z)e^{j\omega t} \quad (4.8)$$

En donde j es la unidad imaginaria, E_0 es la amplitud del campo eléctrico, H_0 es la amplitud del campo magnético y ω es la frecuencia angular. Es decir que la solución es un campo variable en el tiempo y en el espacio.

De la sustitución de las ecuaciones (4.7) y (4.8) en las ecuaciones (4.5) y (4.6) y operando convenientemente se obtiene la solución para la propagación de ondas en medios homogéneos e isótropos:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \gamma_{pp}^2 E \quad (4.9)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \gamma_{pp}^2 H \quad (4.10)$$

En donde γ_{pp} es un parámetro complejo denominado constante de propagación.

La polarización y magnetización de los medios materiales son fenómenos dinámicos. Debido a la inercia de las moléculas y a la interacción entre las moléculas del material, la respuesta frente a un campo electromagnético variable no está en fase y es dependiente de la frecuencia (Van Beek, 1967). Esto requiere que cualquier solución a las ecuaciones de propagación de ondas capture tanto la amplitud como la fase de la respuesta. Esto se puede hacer a partir de la definición de parámetros complejos para los materiales. Estos parámetros son la permitividad dieléctrica (ε) (Ecuación (4.11)) y la permeabilidad magnética (μ_H) (Ecuación (4.12)). Debido a que la respuesta del material frente a la excitación electromagnética se encuentra fuera de fase con la misma, las propiedades constitutivas del mismo son parámetros complejos que permiten representar en forma matemática este fenómeno. Desde el punto de vista de las aplicaciones que se requieren en esta Tesis resulta de interés únicamente la permitividad dieléctrica. En las ecuaciones (4.11) y (4.12) se definen estos parámetros materiales, aunque en la práctica resulta más conveniente trabajar con los valores relativos a las propiedades electromagnéticas del vacío. Estas particularidades se discuten en los próximos párrafos de este apartado.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.11)$$

$$\mu_H = \mu'_H - j\mu''_H \quad (4.12)$$

A partir de la solución de la ecuación diferencial de ondas, la constante de propagación se puede escribir en función de los parámetros materiales de la siguiente forma:

$$\gamma_{pp} = j\omega\mu_H\sigma - \omega^2\mu_H\varepsilon \quad (4.13)$$

Para lograr independencia de las unidades y simplificar las formulaciones, se trabaja con la permitividad y la permeabilidad magnética de los materiales normalizadas respecto a la permitividad y permeabilidad magnética del vacío ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ [F/m] y $\mu_{H0} = 4\pi/10^7$ [H/m]).

En este trabajo resulta de particular interés la permitividad dieléctrica para el monitoreo y determinación de la presencia de fluidos orgánicos en suelos, por ello de aquí en

adelante sólo se prestará atención a esta propiedad de los materiales. La permitividad relativa se puede escribir como:

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \kappa' - j\kappa'' \quad (4.14)$$

En donde κ es la permitividad relativa del medio, κ' es la componente real de la permitividad dieléctrica y representa la polarizabilidad del material, κ'' es la componente imaginaria de la permitividad asociada a las pérdidas dieléctricas o de polarización y a las pérdidas por conducción óhmica. La componente imaginaria de la permitividad está relacionada con la conductividad de la siguiente manera:

$$\kappa'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.15)$$

En donde ω es la frecuencia de variación del campo electromagnético. Finalmente la relación entre la componente imaginaria y real de la permitividad dieléctrica se conoce como la tangente de pérdida:

$$\tan \delta_e = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (4.16)$$

Valores de $\tan \delta_e \gg 1$ indican materiales con alta conductividad eléctrica, mientras que los materiales no conductivos presentan valores de $\tan \delta_e \ll 1$.

4.3.1 Respuesta espectral

La permitividad dieléctrica de los materiales varía con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La polarización de los materiales tiene origen en la composición molecular de los mismos. Los átomos de los elementos están compuestos por un núcleo con una carga positiva rodeado por una nube de electrones con carga negativa. Estos átomos se asocian para formar moléculas. Cuando las moléculas que componen los materiales son polares, las mismas tienden a alinearse en presencia de un campo eléctrico. Por otro lado los materiales también pueden tener en su composición cargas eléctricas libres como por ejemplo electrones móviles en la red cristalina de minerales, o bien puede haber presencia de iones como en el caso de electrolitos en solución en agua, los cuales se ven afectados en su desplazamiento en presencia de un campo eléctrico.

Cuando el campo eléctrico es estático (constante en magnitud y dirección en el tiempo), los dipolos rotan hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio y permanecen en esa

posición hasta que se modifique el campo eléctrico. Lo mismo sucede con las cargas libres que se desplazan hasta acumularse en una nueva posición de equilibrio.

Cuando el campo eléctrico es variable en el tiempo, la respuesta del material no es instantánea debido a la inercia y las fuerzas viscosas a las que se ven sometida las moléculas y las cargas al intentar modificar su orientación. Para una determinada frecuencia, el cambio en el campo eléctrico es tan rápido que no da tiempo a que los dipolos y elementos con cargas eléctricas puedan reorientarse en función del mismo. Esto es debido a que prevalecen las fuerzas de inercia y las viscosas. En consecuencia el valor de la permitividad dieléctrica y la respuesta de los materiales dependen de la frecuencia de excitación (Van Beek 1967, Santamarina *et al.* 2001, Moliton 2007). La variación de la permitividad con la frecuencia se denomina “espectro de respuesta del material”.

Hay dos tipos fundamentales de polarización en los materiales, el conocido como relajación espectral y el conocido como resonancia espectral (Santamarina *et al.* 2001, Moliton 2007).

A distintas frecuencias ocurren diferentes mecanismos de polarización. Si el material está sujeto a un campo que varía con frecuencia extremadamente alta ($\omega > 10^{19}$ Hz), la oscilación es muy rápida como para que cualquier elemento polarizable del medio pueda responder, en consecuencia para estas frecuencias la permitividad es cercana a 1, es decir que para estas frecuencias los materiales se comportan como si fuera el vacío. Cuando la frecuencia de la excitación disminuye la permitividad dieléctrica aumenta. Para frecuencias por debajo de 10^{19} Hz y cerca de 10^{16} Hz los electrones de las capas internas pueden ser excitados por el campo eléctrico y se produce un desplazamiento de la nube de electrones que rodea el núcleo. Esto crea una absorción que se traduce en un mecanismo de resonancia y se manifiesta como un incremento en la permitividad.

Para valores menores de frecuencia se excitan los electrones de valencia o generan el desplazamiento relativo entre átomos de diferentes cargas que componen las moléculas. Para frecuencia del orden de 3×10^{12} Hz los iones son los que contribuyen a la polarización y se manifiesta un nuevo aumento en la permitividad dieléctrica.

La polarización por orientación tiene lugar en materiales con moléculas polares, debido a la distribución asimétrica de sus cargas las moléculas se constituyen como dipolos eléctricos. Cuando estas moléculas se encuentran en presencia de un campo eléctrico,

las mismas tienden a orientarse en función de ese campo. Para cada tipo de dipolo existe una frecuencia para la cual los mismos no pueden seguir la variación del campo eléctrico, esto se traduce en una reducción de la permitividad. Este mecanismo aparece como un fenómeno de relajación en el espectro para frecuencias inferiores a 10^{10} .

Finalmente para frecuencias inferiores a 100 Hz los iones positivos y negativos y dipolos tienen tiempo de desplazarse y acumularse en las interfaces entre materiales o entre diferentes componentes en materiales heterogéneos, esto genera un último aumento en la permitividad dieléctrica. En la Figura 4.1 se muestra un espectro típico que refleja todos estos comportamientos. En este espectro se incluye tanto la variación de la componente real como el de la componente imaginaria de la permitividad.

De esta forma se tiene diferentes mecanismos de polarización. Los mismos se pueden resumir en mecanismos de polarización electrónica, atómica, polarización por orientación y polarización espacial (Von Hippel 1954, Santamarina *et al.* 2001, Francisca 2001, Klein y Wang 2005).

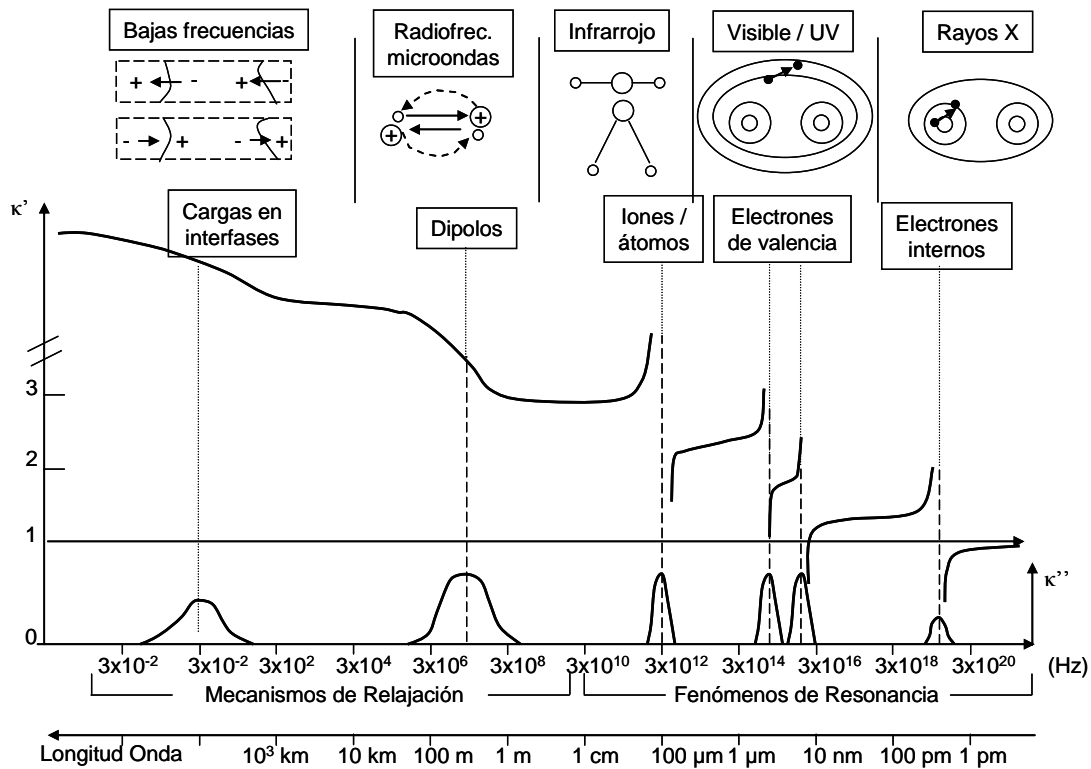


Figura 4.1: Espectro de respuesta dieléctrica (Moliton 2007).

En la Tabla 4.2 se ilustran los diferentes mecanismos de polarización que pueden observarse en suelos finos.

Existen diferentes modelos para representar los mecanismos de relajación y resonancia, entre los más conocidos para la descripción de la relajación se encuentra el de Debye, Cole y Cole, Davidson y Cole y Jonscher. Estos y otros modelos de relajación son presentados y revisados en Van Beeck (1967), Mc Donald (1987), Santamarina *et al.* (2001) y Moliton (2007).

4.3.2 Permitividad dieléctrica de fluidos

La permitividad de los fluidos depende de su estructura química. En el caso del agua, la misma está compuesta por moléculas polares que pueden rotar y alinearse frente a la aplicación de un campo eléctrico.

Cuando hay sales en solución en el agua, las moléculas polares de agua se orientan para hidratar los iones, en consecuencia la presencia de sales limita la posibilidad de las moléculas de agua de orientarse como respuesta a un campo eléctrico externo. Para frecuencias entre el MHz y el GHz la permitividad real disminuye con el incremento de la concentración. Por otro lado la conductividad eléctrica de las soluciones aumenta con el incremento de la concentración de electrolitos. Sin embargo esto sucede a muy bajas frecuencias y se debe a las pérdidas por conducción a corriente continua.

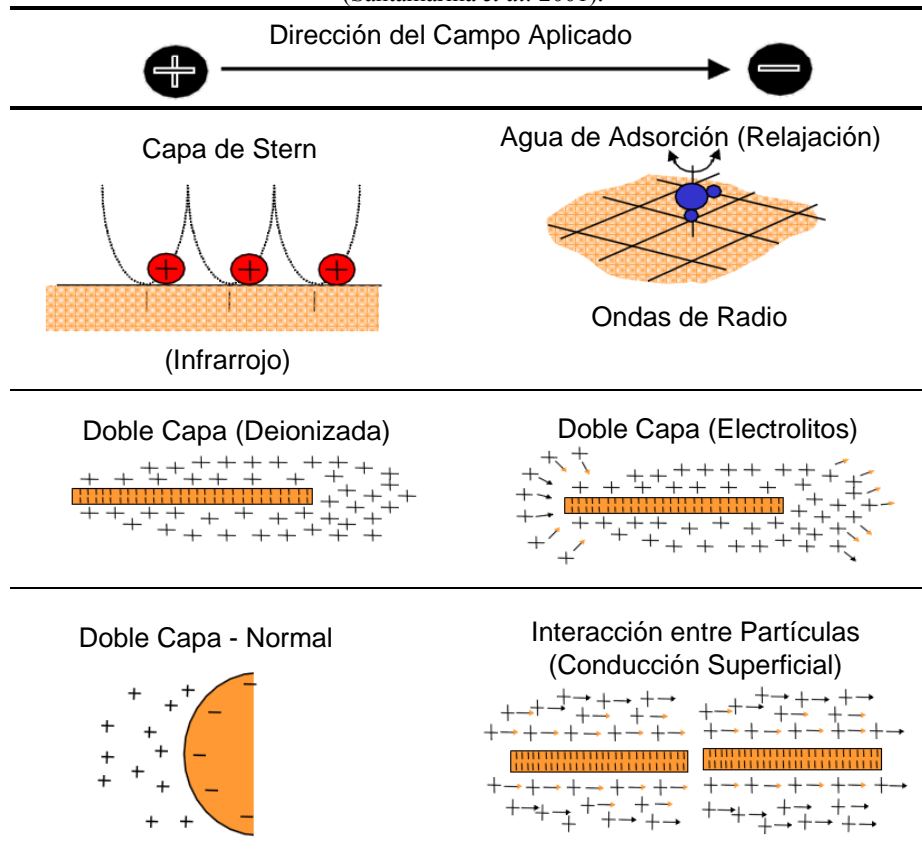
Los compuestos orgánicos como el tetracloruro de carbono están compuestos por moléculas no polares por lo que su orientación no se ve afectada por la presencia de un campo eléctrico en consecuencia presentan una componente real de la permitividad dieléctrica baja y una componente imaginaria casi nula. Santamarina y Fam (1997) presentaron el espectro de respuesta para varios fluidos orgánicos, entre ellos tetracloruro de carbono, xileno y benceno para frecuencias de medición entre 0,2 GHz a 1,3 GHz, en todos los casos la permitividad dieléctrica resultó constante en el intervalo de frecuencias presentado.

En materiales heterogéneos cada componente tiene una permitividad dieléctrica definida. Debido a esta diferencia en la permitividad dieléctrica y a la restricción del libre movimiento de cargas y moléculas debido a la presencia de interfaces se puede presentar una polarización espacial (Rinaldi y Francisca 1999).

La temperatura es una variable que afecta el valor de la componente real de la permitividad dieléctrica. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, aumenta la

agitación térmica de las moléculas que componen el material favoreciendo los movimientos aleatorios de las mismas y de esta forma se disminuye la posibilidad de orientación frente a un campo eléctrico variable (Ajo Franklin *et al.* 2006).

Tabla 4.2: Mecanismos de Polarización superficial en partículas de alta superficie específica (Santamarina *et al.* 2001).



En la Figura 4.2 se muestra la variación de la componente real de la permitividad dieléctrica del agua con el incremento de la temperatura entre 0 y 100° C. En la misma se presenta una clara disminución en el valor de la componente real de la permitividad dieléctrica. Esta disminución es aproximadamente lineal, sin embargo existen modelos del tipo polinómicos de grado 3 para describir este mismo cambio (CRC 2008). Sin embargo, a muy altas temperaturas la polarizabilidad aumenta debido a la disminución de las fuerzas de atracción entre las moléculas producto de la elevada agitación térmica (Santamarina *et al.* 2001)

Ajo Franklin *et al.* (2006) presenta una recopilación de las constantes que ajustan correlaciones lineales determinadas para el cambio de la permitividad dieléctrica del agua y diferentes fluidos orgánicos con el cambio en la temperatura, en tanto que

Santamarina *et al.* (2001) presenta una serie de modelos para capturar el efecto de la temperatura en la componente real de la permitividad dieléctrica del agua y del hielo.

En la Tabla 4.3 se presentan valores de la componente real de la permitividad dieléctrica recopilados de la literatura para el agua y distintos fluidos orgánicos determinados a diferentes temperaturas y a distintas frecuencias de medición.

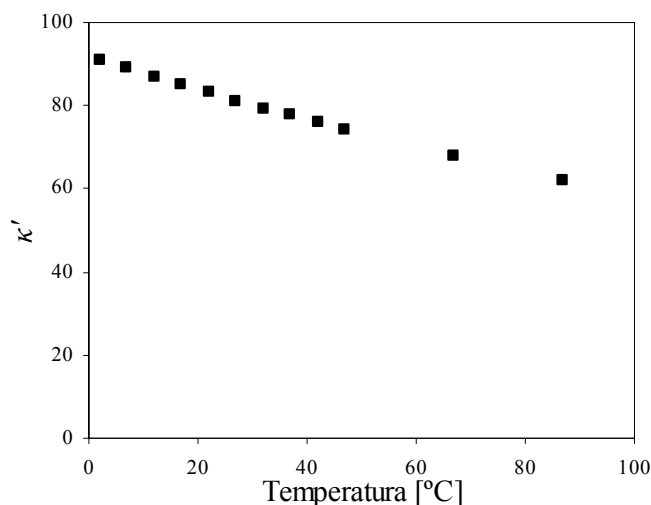


Figura 4.2: Cambio en la componente real de la permitividad dieléctrica con el cambio en la temperatura (CRC 2008).

Tabla 4.3: Valores de la componente real de la permitividad dieléctrica para algunos fluidos.

Fluido	κ'	ω	Temperatura [°C]	Referencia
Agua	78,5	20 MHz a 1,3 GHz	No reportado	Francisca y Rinaldi, (2003)
Aceite Lubricante	2,46	20 MHz a 1,3 GHz	No reportado	Francisca y Rinaldi, (2003)
Aceite de parafina	2,01	20 MHz a 1,3 GHz	No reportado	Francisca y Rinaldi, (2003)
Aceite de Silicona	2,68	40 Hz a 110 MHz	No reportado	Zhou y Zao (2008)
1,2-Dicloroetano	10,95	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
1,1,1-Tricloroetano	7,242	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Tetracloruro de Carbono	2,240	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)

Tabla 4.3 (cont.): Valores de la componente real de la permitividad dieléctrica.

Fluido	κ'	ω	Temperatura [°C]	Referencia
Tetracloruro de Carbono	2,16	100 Hz. – 10 KHz	No reportado	Rinaldi y Redolfi (1996)
Cloruro de Metileno	9,14	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Cloroformo	4,84	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Tetracloroetileno	2,297	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Tetracloroetileno	2,28		25	Knight (2001)
Tetracloroetileno	2,3	No reportado	No reportado	Carcione et al. (2003)
Tricloroetileno	3,409	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Tricloroetileno	3,42	No reportado	20	Mohamed y Said (2004)
Tricloroetileno	3,42	No reportado	10	Knight (2001)
Tricloroetileno	3,45	100 Hz. – 10 KHz	No reportado	Rinaldi y Redolfi (1996)
Benceno	2,284	No reportado	20	Ajo Franklin 2006
Benceno	2,28	No reportado	20	Mohamed y Said (2004)
Benceno	2,32	100 Hz. – 10 KHz	No reportado	Rinaldi y Redolfi (1996)
Tolueno	2,381	No reportado	20	Ajo Franklin et al. (2006)
Gasolina	2	No reportado	No reportado	Carcione et al. (2003)
Acetona	21,4	No reportado	20	Mohamed y Said (2004)
Heptano	2,0	No reportado	20	Mohamed y Said (2004)
Xyleno	2,4	No reportado	20	Mohamed y Said (2004)
Parafina Blanca	1,9	No reportado	No reportado	Robinson et al. (1999)
Propan-2-ol	20,1	No reportado	No reportado	Robinson et al. (1999)
Etanol	24,3	No reportado	No reportado	Robinson et al. (1999)
Metanol	32,6	No reportado	No reportado	Robinson et al. (1999)
Glycol	37,7	No reportado	No reportado	Robinson et al. (1999)
Diclorometano	8,93		25	Knight (2001)

4.4 Permitividad Dieléctrica de Suelos

4.4.1 Permitividad dieléctrica en suelos secos

La permitividad dieléctrica de los suelos secos es similar a la permitividad dieléctrica del mineral fundamental que los compone. Los átomos de los elementos que componen los minerales están sometidos a energía química de interacción que determina su posición dentro de la estructura cristalina y restringe su movimiento frente a la aplicación de un campo eléctrico. Debido a esto la permitividad dieléctrica es relativamente constante para frecuencias entre el MHz y el GHz (Santamarina y Fam 1997, Rinaldi y Francisca 1999b). Los únicos mecanismos de polarización que pueden ocurrir son los producidos por la resonancia atómica y electrónica, pero los mismos tienen lugar a frecuencias muy superiores al GHz (Santamarina *et al.* 2001, Moliton 2007).

En la Tabla 4.4 se presentan valores de la componente real de la permitividad dieléctrica de diferentes suelos reportados por distintos autores.

Tabla 4.4: Valores de la componente real de la permitividad dieléctrica.

Suelo	κ'	ω	Referencia
Caolinita	4,6	30 MHz – 3GHz	Saarenketo (1998)
Eddy Clay	5,2	30 MHz – 3GHz	Saarenketo (1998)
Houston Black Clay	5	30 MHz – 3GHz	Saarenketo (1998)
Beaumont Clay	5	30 MHz – 3GHz	Saarenketo (1998)
Cuarzo	4,3 a 4,7	No Reportado	Robinson y Friedman (2002)
Bentonita	6,5	100 Hz. – 10 KHz	Rinaldi y Redolfi (1996)
Arena Silícea	3,8	100 Hz. – 10 KHz	Rinaldi y Redolfi (1996)
Loess	6,5	20 MHz – 1,3 GHz	Rinaldi y Francisca (1999b)

La permitividad dieléctrica de los suelos secos aumenta con la densidad de los mismos, ya que al disminuir la porosidad disminuye la cantidad de aire presente ($\kappa' = 1$) y aumenta la cantidad de minerales presentes en la muestra ($\kappa' \sim 4 - 8$).

Rinaldi y Francisca (1999b) compararon los valores de permitividad real de muestras de loess medidos para una frecuencia entre 20 MHz a 1,3 GHz con los valores de permitividad real obtenidos a partir de la aplicación del modelo de mezcla de Looyenga con $c = 1/3$. Encontraron un buen ajuste para muestras con diferentes densidades. A

partir del empleo de los modelos determinaron la influencia de la composición mineralógica en este tipo de suelos.

La conductividad eléctrica de los suelos secos se produce por la presencia de los iones, sin embargo la movilidad de los mismos en ausencia de agua es muy baja y en consecuencia la conductividad también es muy baja (Santamarina *et al.* 2001).

4.4.2 Permitividad dieléctrica en suelos húmedos

Los factores que influyen el valor de las propiedades electromagnéticas de los suelos incluyen la mineralogía, el contenido de agua, el grado de saturación, la porosidad, la distribución espacial de las diferentes fases, las propiedades de las partículas que componen el medio, las características del o los fluidos que ocupan los poros, la temperatura y la frecuencia de medición (Klein y Wang 2005).

La permitividad dieléctrica de los suelos depende de la frecuencia de medición, de la superficie específica, y el contenido volumétrico de agua. A mayor superficie específica, mayores son los efectos de la interacción fluido – partícula (Capítulo 2) y en consecuencia se pueden presentar distintos mecanismos de polarización a diferentes frecuencias (Santamarina y Fam 1997, Francisca y Rinaldi 2003).

Para frecuencias de medición entre 20 MHz a 1,3 GHz sólo se pueden producir mecanismos de relajación debido a la presencia de interfaces (Francisca y Rinaldi 2003). Para frecuencias bajas la permitividad dieléctrica está gobernada por el contenido volumétrico de agua y por la polarización interfacial debido a las dobles capas difusas. La polarización de la doble capa aumenta la permitividad dieléctrica de las muestras.

Rinaldi y Francisca (1999a) estudiaron la dispersión y pérdidas dieléctricas en mezclas de bentonita, caolinita y arena humedecidas con agua y electrolitos realizando mediciones con frecuencias en el rango entre 1 MHz a 1 GHz. Reportan un único mecanismo de relajación para la arena mientras que las muestras de bentonita y caolinita muestran dos fenómenos de relajación en el mismo intervalo de frecuencias. Los autores atribuyeron la relajación observada a la frecuencia más alta a la relajación de las moléculas de agua, en tanto que la relajación de baja frecuencia observada en las muestras de suelo fino la atribuyen a un mecanismo de relajación interfacial del tipo Maxwell – Wagner.

En los suelos gruesos ocurre un mecanismo de polarización espacial a muy baja frecuencia cuando existen iones en solución dentro de los poros del suelo. Esto ocurre

por la facilidad que tienen los iones de desplazarse lo que resulta en una acumulación de cargas en interfaces cuando las mediciones se realizan en el rango del KHz (Rinaldi y Francisca 1999a). Para frecuencias desde el MHz hasta el GHz las propiedades dieléctricas de los suelos gruesos permanecen constantes y el valor de la componente real de la permitividad dieléctrica refleja el efecto producido por la polarización orientacional de las moléculas de agua (Van Beeck 1967).

La polarización espacial aumenta a medida que se incrementa la superficie específica del suelo ya que aparecen mecanismos de polarización adicionales a los observados para suelos gruesos (Tabla 4.2). A bajas frecuencias ocurre una polarización espacial de cargas similar a la que ocurre en las arenas. La frecuencia de relajación aumenta en comparación con las arenas debido a la presencia de las dobles capas y la mayor tortuosidad en los poros del suelo. A su vez cuando se aplica un campo eléctrico se produce un desplazamiento relativo de la doble capa respecto de la partícula de arcilla polarizando una respecto de otra. Esto se presenta como un mecanismo de relajación entre el MHz y el GHz (Klein y Wang 2005).

La componente imaginaria aumenta con la superficie específica del medio debido al incremento en las pérdidas por la conductividad superficial (Thevanayagam 1995, Oh *et al.* 2006). Esto justifica el aumento en la dispersión dieléctrica con el aumento del contenido de arcilla en las muestras reportados por Knoll y Knight (1994). Rinaldi y Francisca (1999a) reportan una disminución de la componente imaginaria a medida que aumenta la frecuencia de medición, esto indica que el fenómeno de pérdidas por conducción es más importante que el de pérdida por polarización.

La importancia del contenido de volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica se debe a la diferencia entre la permitividad dieléctrica del agua (Tabla 4.3) y la permitividad dieléctrica de los suelos (Tabla 4.4).

Santamarina y Fang (1997) reportan mayores valores de la componente real de la permitividad dieléctrica con el aumento en el contenido de agua en muestras de caolinita y bentonita en mediciones realizadas a frecuencias entre 0,02 GHz a 1,3 GHz, tendencias similares reporta Francisca y Rinaldi (2003) para muestras de arena silícea utilizando las mismas frecuencias de medición. Esto se justifica por el hecho de que a mayor contenido volumétrico de agua y a mayor porosidad, mayor es la permitividad dieléctrica real de la muestras.

El efecto de la concentración de iones en la permitividad dieléctrica se debe a que la presencia de los mismos involucra la orientación de las moléculas de agua que intervienen en la hidratación y en consecuencia dificultan la posibilidad de orientación de estas moléculas en presencia de un campo electromagnético externo, este efecto es más pronunciado para especies de estados de oxidación más altos debido a que es mayor el número de moléculas de agua involucradas en la hidratación (Kaya y Fang, 1997, Santamarina y Fam 1997, Oh *et al.* 2006). Sin embargo el aumento en la concentración iónica favorece el aumento de la conductividad eléctrica.

La orientación especial que adquieren las moléculas de agua en la proximidad de las partículas del suelo determinan cambios en la componente real de la permitividad dieléctrica de las moléculas debido a que por efecto del campo eléctrico generado por las cargas de las partículas las moléculas del fluido no pueden rotar libremente en presencia de otro campo eléctrico. Diferentes autores sugieren que las moléculas de agua dentro de la capa de Stern tienen propiedades similares a las moléculas de agua que forman hielo con lo que la componente real de la permitividad dieléctrica del agua en esta región se encuentra entre 3,5 a 3,8 (Saarenketo 1998, Mitchell y Soga 2005).

De acuerdo a los resultados de las mediciones de la componente real de la permitividad dieléctrica realizadas por Saarenketo (1998) en el rango de frecuencias de 30 MHz a 3 GHz, el agua de los poros del suelo puede encontrarse en diferentes estados: 1) Agua de adsorción, 2) capa de agua viscosa o capilar y 3) agua libre (Figura 4.3). Las propiedades dieléctricas en cada una de estas regiones difieren debido a la perturbación que sufren las moléculas de agua por causa de las cargas eléctricas netas de la superficie de arcilla e iones del suelo.

En la Figura 4.4 se muestra el cambio en la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en una muestra de caolinita con diferentes electrolitos. Se pueden identificar tres regiones. Las primeras dos suceden cuando el contenido de humedad de los suelos se incrementa paulatinamente y hay moléculas de agua disponibles para formar las dobles capas difusas. Hasta un contenido de humedad correspondiente al de tres monocapas de agua que rodean las partículas del suelo se considera que las moléculas están afectadas por el campo eléctrico de las partículas y en consecuencia la permitividad es baja (Jones y Orr 2002). Por otro lado la movilidad de los iones en estas capas de agua es limitada por las fuerzas electrostáticas y por la discontinuidad de los caminos de conducción debido al bajo contenido de humedad. Por

estos motivos el estado de oxidación del ion presente en el agua no afecta la permitividad dieléctrica en esta región (Santamarina y Fam 1997). El agua en exceso por encima del valor de esta humedad se puede considerar que se comporta como agua libre, por ello la región tres muestra un incremento gradual de ambas componentes de la permitividad dieléctrica.

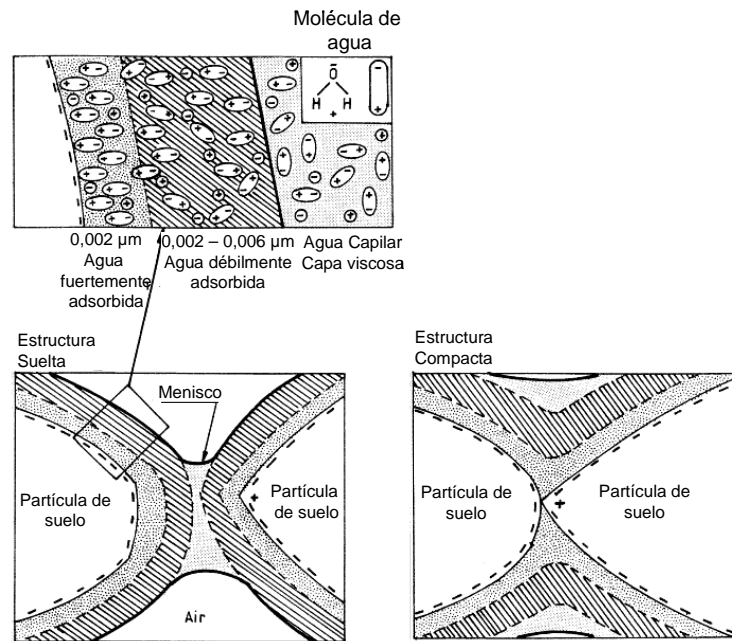


Figura 4.3: Estructura del agua alrededor de los granos de suelo (Saarenketo 1998).

El aumento de la concentración iónica afecta la polarizabilidad de los electrolitos, reduce el espesor de la doble capa permitiendo la presencia de mayor cantidad de agua en estado libre e incrementando la conductividad de la fase líquida (Santamarina y Fam 1997).

Sin embargo, si lo que se incorpora a la muestra de la bentonita seca es agua deionizada, con el aumento del contenido de humedad aumenta la conductividad eléctrica hasta un contenido de humedad en el cuál se produce un valor de conductividad eléctrica máximo a partir del cuál disminuye. La humedad para la cuál se produce el máximo de conductividad eléctrica se asocia con el agua que forma parte de las dobles capas difusas la que al hidratar los cationes presentes en la muestra colaboran con el incremento en la conductividad eléctrica. El agua destilada tiene menos conductividad eléctrica, por ello el exceso de agua a la involucrada en la formación de las dobles capas se manifiesta en una disminución de la conductividad eléctrica. Este efecto fue

aprovechado por Mojid y Cho (2006) para estimar el espesor de las dobles capas difusas a partir de mediciones de conductividad eléctrica en muestras de bentonita.

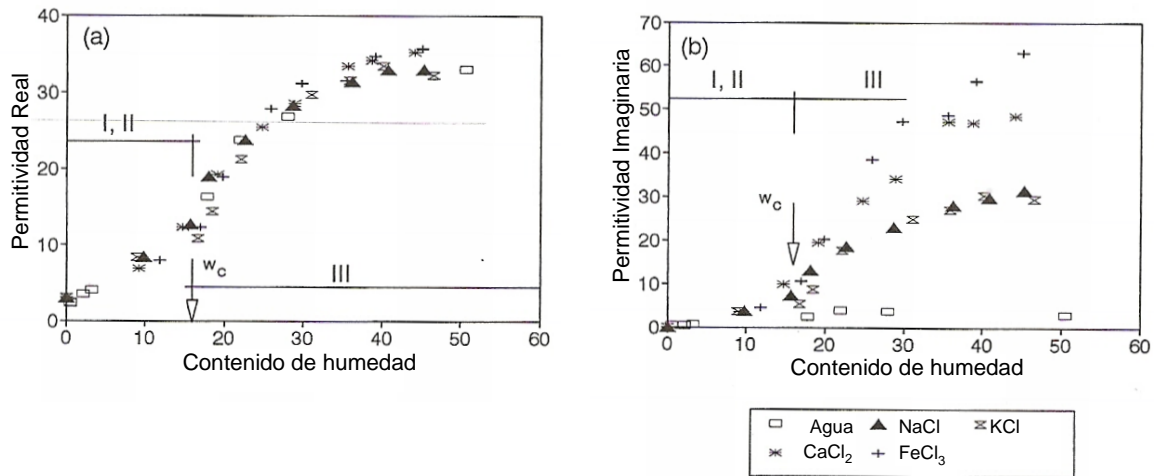


Figura 4.4: Cambio en la permitividad dieléctrica de una muestra de caolinita a 0,2 GHz con el cambio en el contenido de humedad (Distintos electrolitos con concentración de 0,1 M) (Santamarina y Fam 1997).

4.5 Permitividad Dieléctrica de Suelos Contaminados con Fluidos Orgánicos

La permitividad dieléctrica de las mezclas de suelo – agua – fluido orgánico como las que se tiene en los casos de suelos contaminados dependen de la permitividad dieléctrica de cada componente, de la distribución geométrica de las fases y de la interacción entre las fases (Santamarina *et al.* 2001. Klein y Wang 2005).

Debido a la diferencia de permitividad dieléctrica entre el agua y los fluidos orgánicos si se introduce un contaminante orgánico en un suelo saturado, el fluido orgánico desplazará al agua y ocupará algunos poros, en consecuencia, la permitividad dieléctrica de la muestra disminuirá porque se reemplaza una determinada cantidad de una fase fluida por otra de menor permitividad (Santamarina y Fam 1997, Darayan *et al.* 1998, Son *et al.* 2009).

A la inversa, si se introduce un contaminante orgánico en un suelo seco, el mismo desplaza al aire que ocupa los poros y en consecuencia aumenta la permitividad dieléctrica (Rinaldi y Redolfi 1996, Santamarina y Fam 1997).

Para el problema particular de la geotecnia ambiental resulta de interés la aplicación de las mediciones de permitividad dieléctrica para determinar la extensión de zonas

contaminadas luego de un derrame de un fluido orgánico no miscible (USACE 1995, Kirsch 2006) y para determinar la eficiencia de la aplicación de diferentes sistemas de remediación en los sitios contaminados (Suthersan 1997).

En el caso de ocurrencia de un derrame en un sitio en donde el suelo se encuentre originalmente saturado por agua se mide una disminución de la permitividad dieléctrica. Mientras que cuando se realiza un proceso de remediación dependiendo del sistema aplicado será la tendencia en la permitividad dieléctrica a registrar. En casos de utilizar desplazamiento del fluido orgánico mediante inyección de agua, agua con surfactantes o vapor de agua, se estaría reemplazando un fluido por otro con mayor permitividad dieléctrica. En consecuencia a mayor permitividad dieléctrica, mayor eficiencia en el desplazamiento durante la remediación (Rinaldi y Francisca 2006).

Existen muchos trabajos publicados para tratar de identificar la presencia de contaminación de suelos por presencia de fluidos orgánicos a partir de mediciones dieléctricas (Darayan *et al.* 1998, Carcione *et al.* 2003, Francisca y Rinaldi 2003, Mohamed y Said 2004 Rinaldi y Francisca 2006, Kirsch 2006, Son *et al.* 2009, Wilson *et al.* 2009). Sin embargo se cuenta con muy pocos antecedentes de la aplicación de este tipo de mediciones para evaluar la eficiencia de la remediación (Kirsch 2006, Rinaldi y Francisca 2006).

Francisca y Rinaldi (2003) reportan valores de permitividad real constantes en el rango entre 20 MHz y 1,3 GHz para arena, loess y caolinita contaminadas con diferentes tipos de aceite con componentes imaginarias muy próximas a cero. Para ambos casos los valores reportados son inferiores a los obtenidos con los mismos suelos pero mezclados con agua deionizada.

Por otro lado Zhou y Zao (2008) presentan espectros de permitividad dieléctrica entre 40 Hz a 110 MHz para suspensiones de zeolita con diferentes concentraciones de aceite de silicona. En este rango detectan dos relajaciones, una para frecuencias de 10^5 y otra de 10^7 Hz. Dado que el aceite no presenta resonancias ni relajaciones, los autores justifican las mismas a partir del comportamiento de los iones de sodio presentes en los sitios activos de las partículas de zeolita. Estos iones adquieren atracción electrostática hacia los sitios electronegativos y se mueven en dirección a estas a través de los canales principales. El proceso tiene dos etapas, en la primera los iones de sodio son desprendidos de los sitios activos y atraídos a la supercelda del cristal formando una capa

conductiva entre la partícula y el medio. En esta condición la partícula de zeolita adquiere una suerte de momento dipolar por la nueva redistribución de cargas. La segunda etapa es un proceso de agregación. Los iones exteriores de sodios se congregan a lo largo de la dirección tangencial a la partícula de zeolita. Esto genera una diferencia eléctrica importante entre la zeolita y el medio fluido que la contiene. Cuando las suspensiones se estudiaron en agua se obtuvieron valores de componentes real e imaginaria superiores y aumentaron las frecuencias de relajaciones, esto lo justifican por la presencia de los enlace tipo puente hidrógeno debido a la presencia de moléculas de agua en las proximidades de los sitios activos que liberan los iones.

Santamarina y Fam (1997) reportan el efecto del orden en que los fluidos toman contacto con las partículas minerales de suelos finos. Los resultados que presentaron indican la importancia del fenómeno de interacción fluido-partícula, debido a que reportan valor de permitividad y conductividad mayores para los casos en que el primer fluido en contacto con el mineral es el agua. Justifican este resultado en el hecho de que las partículas minerales son hidrofílicas y al estar en contactos con agua en ausencia del fluido orgánico se permite la formación y el desarrollo de las dobles capas difusas. En el caso inverso la presencia previa del fluido orgánico recubriendo las partículas dificulta la formación de las dobles capas. Este resultado indica que la afinidad mineral – agua tiene importancia en la distribución de las fases fluidas dentro del espacio poral de los suelos.

La mojabilidad y la historia de saturaciones son factores importantes en la determinación de las propiedades eléctricas de un medio poroso ya que controlan la ubicación y distribución de las diferentes fases fluidas (Anderson 1987). En un medio mojable por hidrocarburos una parte del agua presente perderá continuidad en la fase, la saturación disminuye y la resistividad eléctrica se incrementa.

Rinaldi y Francisca (2006) presentan una aplicación de la medición de permitividad dieléctrica para la evaluación de la limpieza de arenas contaminadas con aceite aplicando diferentes técnicas de remediación. Los resultados obtenidos por estos autores permitieron identificar la presencia de ganglios atrapados en los poros durante la extracción de hidrocarburos.

4.6 Modelos de Mezclas

Existen disponibles muchos modelos que permiten predecir la permitividad compleja de una mezcla partir del conocimiento de la permitividad dieléctrica de cada uno de los componentes. En este apartado se revisan algunos de los modelos más utilizados para la predicción de la permitividad dieléctrica a partir de la permitividad dieléctrica de las fases constituyentes.

Entre los modelos más utilizados para aplicaciones geotécnicas se encuentra la ecuación polinómica presentada por Topp *et al.* (1980):

$$\kappa' = 3,03 + 9,3\theta_{vw} + 146\theta_{vw}^2 + 76,7\theta_{vw}^3 \quad (4.17)$$

En donde θ_{vw} es el contenido volumétrico de agua en la muestra. Esta ecuación es extensamente utilizada para determinar el contenido de humedad de los suelos tanto en aplicaciones agronómicas como geotécnicas debido a que la misma es independiente del tipo de suelo con el que se trate (Benson y Bosscher 1999, Topp *et al.* 1996, Seyfried *et al.* 2005). Sin embargo esta ecuación se puede aplicar sólo a mezclas de partículas y agua para valores de permitividad obtenidos para frecuencias próximas a 1 GHz y en muestras de suelo con superficies específicas inferiores a 100 m²/g (Klein y Wang 2005).

En la Tabla 4.5 se resumen los modelos de mezclas más extensamente aplicados en la determinación de la presencia de contaminantes en muestras de suelos.

Los modelos volumétricos son modelos de mezclas muy aceptados. En forma genérica se los puede escribir como:

$$\kappa_m = \left(\sum_i \frac{V_i}{V_T} (\kappa_i)^c \right)^{1/c} \quad (4.18)$$

En donde κ_m es la permitividad dieléctrica de la mezcla, κ_i es la permitividad dieléctrica del componente i , V_T y V_i son el volumen total de la muestra y el volumen de la fase i respectivamente y c es una constante generalmente comprendida entre cero y uno. Cuando c adopta un valor igual a la unidad se tiene el modelo simple o lineal de mezclas. Cuando $c = 1/2$ se tiene el modelo CRIM (“Complex Refractive Index Model”). Con $c = 1/3$ se tiene el modelo de Looyenga. En forma análoga se puede escribir el modelo de mezclas logarítmico (Ulaby *et al.* 1990) o el de Lichtenecker (Kärkäinen *et*

al. 2000). Se debe notar que la respuesta de estos modelos no depende de la distribución de las fases sin embargo la gran ventaja de estos modelos radica en la simplicidad de su aplicación (Francisca y Rinaldi 2006, Wilson *et al.* 2009).

Knoll y Knight (1994) reportan buen ajuste entre las predicciones realizadas con modelos de mezcla volumétricos y las mediciones realizadas en muestras de arena, montmorillonita y mezclas de arena y montmorillonita. También indican que la calidad del ajuste disminuye a medida que aumenta el contenido de arcilla en la muestra y a medida que disminuye la porosidad. Las diferencias entre las mediciones y las predicciones se deben a la influencia de la presencia de agua adsorbida, la relación de aspecto de las partículas que compone el medio y la configuración atípica de las moléculas de la fase acuosa (Jones y Or 2003).

El modelo de Wagner – Rayleigh considera la mezcla de dos fases, en donde una fase es continua y la segunda fase se encuentra dispersada. El modelo fue derivado para un contenido volumétrico máximo de la fase dispersa de 0,2 y distribuida en forma homogénea (Van Beek, 1967). El modelo de Rayleigh es similar con la salvedad de que fue derivado para representar el comportamiento de partículas de forma cilíndrica dispersas en forma homogénea en una segunda fase. Al igual que para el modelo de Wagner – Rayleigh este modelo arroja buenos resultados cuando la fracción volumétrica de las partículas es inferior a 0,2 (Van Beek 1967).

El modelo de Bruggeman – Hanai y Shen ha sido utilizado para determinar las propiedades dieléctricas de mezclas heterogéneas con partículas de distintas formas (Van Beek 1967). El exponente L es el factor de polarización. Este exponente adopta valores de $1/3$ para esferas, para esferoides alargados debe adoptar un valor $0 < L < 1/3$ y para esferoides aplanados $1/3 < L < 1$. Para el caso de que el exponente adopte un valor igual a cero el modelo se reduce al modelo de mezcla volumétrico con exponente $c = 1$. Para el caso de que el exponente L adopte un valor aproximado de 0,35 el modelo arroja resultados similares al modelo CRIM. La principal ventaja del modelo de Bruggeman – Hanai – Shen es que representa bien el comportamiento de mezclas con altos contenidos de partículas. La principal dificultad que tiene es la necesidad de resolver una ecuación cúbica compleja en el intervalo de frecuencias en estudio. Esto implica que la ecuación tiene tres soluciones para cada frecuencia de las cuáles sólo una es correcta (Francisca y Rinaldi, 2003). Carcione *et al.* (2003) reportan exponentes de Bruggeman – Hanai – Shen igual a 0,61 para muestras compuestas por mezclas de arena silícea y

montmorillonita sódica y agua, justifican la diferencia con 1/3 en el hecho de la importancia que tiene la forma de los granos en la determinación de la permitividad dieléctrica.

El modelo de De Loor ha sido derivado para describir la respuesta de partículas elipsoidales orientadas en forma aleatoria. En este modelo A_j son los factores de polarización a lo largo de los ejes principales de los elipsoides. Para partículas esféricas $(A_1, A_2, A_3) = (1/3; 1/3; 1/3)$ y para partículas con forma de disco $(A_1, A_2, A_3) = (0; 0; 1)$ y κ_b es la permitividad dieléctrica en las regiones próximas a las interfaces.

El modelo de Maxwell – Garnett también es un modelo volumétrico y el mismo no tiene en cuenta la interacción entre las fases de la mezcla. Este modelo describe la permitividad de la mezcla considerando esferas dispersadas en un medio fluido. El modelo asume que las inclusiones esféricas sólo detectan a su alrededor la presencia del medio en el que están inmersas. En realidad esto no es así cuando la porosidad del medio es baja. Robinson y Friedman (2002) indican que el error de los valores predichos por este modelo aumenta a medida que aumenta la diferencia entre las permitividades de los componentes de la mezcla.

Existen otros modelos como el de Sachs y Spiegler (1964) y Thevanayagam (1995) que han sido desarrollados para condiciones particulares, polielectrolitos y suelos completamente saturados por una fase, y en consecuencia no aplicables a las situaciones que se estudian en este trabajo.

Los distintos modelos de mezclas predicen diferentes valores de permitividad dieléctrica, sin embargo se han determinado límites máximos y mínimos que definen un entorno para las predicciones (Kärkäinen *et al.* 2000). Para suspensiones de partículas en un fluido un juego de límites conocidos es el de los bordes de Wiener dados por las ecuaciones (4.19) y (4.20).

$$\kappa_{m\acute{a}x} = \theta_{vw} \kappa_w + (1 - \theta_{vw}) \kappa_p \quad (4.19)$$

$$\kappa_{m\acute{i}n} = \frac{\kappa_p \kappa_w}{\theta_{vw} \kappa_w + (1 - \theta_{vw}) \kappa_p} \quad (4.20)$$

Tabla 4.5: Modelos de Mezcla (Fuentes: Kärkäinen *et al.* 2000, Robinson y Friedman 2002, Jones y Or 2002 y 2003, Carcione *et al.* 2003, Francisca y Rinaldi 2003)

Modelo	Fórmula
Simple o Lineal (SM)	$\kappa_m = (1-n)\kappa_p + \theta_{vw}\kappa_w + (n-\theta_{vw})\kappa_a$
Complex Refractive Index Mixture (CRIM)	$\kappa_m = \left[(1-n)\kappa_p^{1/2} + \theta_{vw}\kappa_w^{1/2} + (n-\theta_{vw})\left(\kappa_a^{1/2}\right) \right]^2$
Looyenga (LY)	$\kappa_m = \left[(1-n)\kappa_p^{1/3} + \theta_{vw}\kappa_w^{1/3} + (n-\theta_{vw})\left(\kappa_a^{1/3}\right) \right]^3$
Logarítmico (Log)	$\log \kappa_m = (1-n)\log \kappa_p + \theta_{vw} \log \kappa_w + (n-\theta_{vw})\log \kappa_a$
Lichtenecker (LTNK)	$\ln \kappa_m = (1-n)\ln \kappa_p + \theta_{vw} \ln \kappa_w + (n-\theta_{vw})\ln \kappa_a$
Wagner Rayleigh (WR)	$\kappa_m = \kappa_1 \frac{2\kappa_1 + \kappa_2 + 2V_2(\kappa_2 - \kappa_1)}{2\kappa_1 + \kappa_2 - 2V_2(\kappa_2 - \kappa_1)}$
Rayleigh (R)	$\kappa_m = \kappa_1 \frac{\kappa_1 + \kappa_2 + 2V_2(\kappa_2 - \kappa_1)}{\kappa_1 + \kappa_2 - 2V_2(\kappa_2 - \kappa_1)}$
Bruggeman, Hanai y Shen (BHS)	$\frac{\kappa_m - \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_m} \right)^L = 1 - V_2$
De Loor (DL)	$\kappa_m = \kappa_1 + \frac{V_2}{3} (\kappa_2 - \kappa_1) \sum_{j=1}^3 \frac{\kappa_b}{\kappa_b + A_j (\kappa_2 - \kappa_b)}$
Maxwell – Garnett (MG)	$\kappa_m = \kappa_1 + 3(1-n)\kappa_1 \left(\frac{\kappa_2 - \kappa_1}{\kappa_2 + 2\kappa_1 - (1-n)(\kappa_2 - \kappa_1)} \right)$
Aproximación simétrica de medios efectivos (SEMA)	$\kappa_m = \kappa_1 + \left\{ \frac{\left[\frac{(1-n)(\kappa_2 - \kappa_1) \left[\kappa_1 + \frac{2}{3}(\kappa_m - \kappa_1) \right]}{3 \left[\kappa_1 + \frac{2}{3}(\kappa_m - \kappa_1) + (\kappa_2 - \kappa_1) \right]} \right]}{1 - \frac{(1-n)(\kappa_2 - \kappa_1)}{3 \left[\kappa_1 + \frac{2}{3}(\kappa_m - \kappa_1) + (\kappa_2 - \kappa_1) \right]}} \right\}^{-1}$
Aproximación no simétrica de medios efectivos (noSEMA)	$\left[\frac{\kappa_m - \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right] \left[\frac{\kappa_1}{\kappa_m} \right]^{1/3} = n$
Modelo potencial coherente (PC)	$\kappa_m = \kappa_1 + \left\{ \left[\frac{(1-n)(\kappa_2 - \kappa_1)\kappa_m}{3(\kappa_m + \kappa_2 - \kappa_1)} \right] \times \left[1 - \frac{(1-n)(\kappa_2 - \kappa_1)}{3\kappa_m + \kappa_2 - \kappa_1} \right]^{-1} \right\}$

Nota: κ_m : permitividad de la mezcla, n : porosidad del suelo, κ_p : permitividad del material de las partículas, κ_w : permitividad del agua, κ_a : permitividad del aire, κ_b : permitividad región cercana a la interfase entre materiales, θ_{vw} : contenido volumétrico de agua, κ_1 : permitividad de la fase dispersante, κ_2 : permitividad de la fase dispersada, V_2 volumen de la fase dispersada.

Para medios estadísticamente homogéneos e isotrópicos en general se adoptan los bordes de Hashin – Shtrikman, los cuales fueron derivados a partir de un tratamiento variacional de la energía para las mezclas (Kärkäinen *et al.* 2000):

$$\kappa_{m\acute{a}x} = \kappa_p + \frac{\theta_{vw}}{\frac{1}{\kappa_w - \kappa_i} + \frac{1 - \theta_{vw}}{3\kappa_p}} \quad (4.21)$$

$$\kappa_{min} = \kappa_w + \frac{1 - \theta_{vw}}{\frac{1}{\kappa_p - \kappa_w} + \frac{\theta_{vw}}{3\kappa_w}} \quad (4.22)$$

Para extender la aplicación de estas fórmulas a muestras de suelo con presencia tanto de agua como de contaminantes no miscibles Francisca y Rinaldi (2003) y Rinaldi y Francisca (2006) proponen considerar a la muestra de suelos contaminados como una mezcla de suelo con agua y suelo con contaminante. Es decir que en un primer paso se obtiene la permitividad de la mezcla de aire y contaminante considerando al aire disperso en el contaminante obteniendo de esta forma κ_{ac} . En un segundo paso la permitividad de la mezcla de aire-contaminante con partículas se obtiene asumiendo que estas últimas están dispersas en la fase fluida. De la misma forma para suelos con agua y contaminante se puede considerar al suelo contaminado como mezcla de suelo con agua por un lado y suelo con contaminante por otro (Rinaldi y Francisca (2006)).

4.7 Métodos de Medición de Permitividad Dieléctrica en Suelos

Existen diferentes alternativas para la determinación de la permitividad dieléctrica de suelos tanto in situ como en laboratorio.

Los métodos geofísicos para la determinación de la permitividad dieléctrica se pueden clasificar en dos grandes clases. Por un lado se tienen los sistemas activos en donde se agrega energía al medio como en el casos de los métodos de resistividad, GPR y sistemas pasivos en donde la energía transmitida a través del medio es monitoreada. Por otro lado se cuenta con los métodos invasivos en los que se requiere practicar perforaciones para la ubicación tanto de los sensores receptores como las fuentes emisoras de las señales. La ventaja de los métodos invasivos es que facilitan la interpretación pero los métodos no invasivos suelen ser preferidos para evitar las complicaciones y los costos de practicar perforaciones (Santamarina y Fam 1994).

Se cuentan con diferentes alternativas para la determinación de la permitividad dieléctrica a escala de laboratorio. Entre ellas se pueden considerar celdas compuestas por un determinado número de electrodos entre los que se dispone el material cuyas

propiedades se quieren conocer simulando una especie de capacitor. Las técnicas normalmente utilizadas se basan en resolver circuitos equivalentes. En general se emplean celdas de dos electrodos o de cuatro electrodos (Santamarina *et al.* 2001).

Una celda típica de dos electrodos está constituida por un anillo de un material no conductivo como el plexiglass y dos electrodos circulares entre los que se coloca la muestra del material a estudiar, conformando de esta manera un capacitor de placas paralelas. Los electrodos se conectan a un dispositivo que permite realizar las mediciones como puede ser un analizador de impedancia (Figura 4.5). Las propiedades dieléctricas de la muestra se determinan a partir de la medición de la diferencia de potencial entre las terminales de alto potencial (Hp) y bajo potencial (Lp) y la corriente aplicada a través de los electrodos de alta corriente (Hc) y baja corriente (Lc). En la mayoría de los casos se utiliza una excitación senoidal y las mediciones se repiten para diferentes frecuencias. Las propiedades se determinan a partir de un análisis de circuitos eléctricos equivalentes (Mc Donald 1987, Rinaldi y Francisca 1999). El principal problema que tiene este esquema es la acumulación de cargas eléctricas que se produce en la interfaz entre los electrodos y la muestra, este efecto es denominado polarización de electrodos. Otras fuentes de error en este tipo de mediciones son reacciones electroquímicas entre el material que componen los electrodos y la muestra, la falta de contacto perfecto entre los electrodos y la muestra que puede generar la presencia de burbujas de aire que afectan el valor de las mediciones, y la ocurrencia de efectos de bordes en el campo eléctrico generado en la proximidad de los bordes de los electrodos (Santamarina *et al.* 2001).

Otra configuración posible para salvar algunas de las complicaciones que tiene el esquema de dos electrodos es el uso de un esquema de cuatro electrodos (Carrier y Soga 1999, Santamarina *et al.* 2001). Con esta configuración la corriente es aplicada al material a partir de dos electrodos de corriente y la caída de potencial entre dos puntos dentro del espécimen se determina mediante otros dos electrodos diferentes (Figura 4.6).

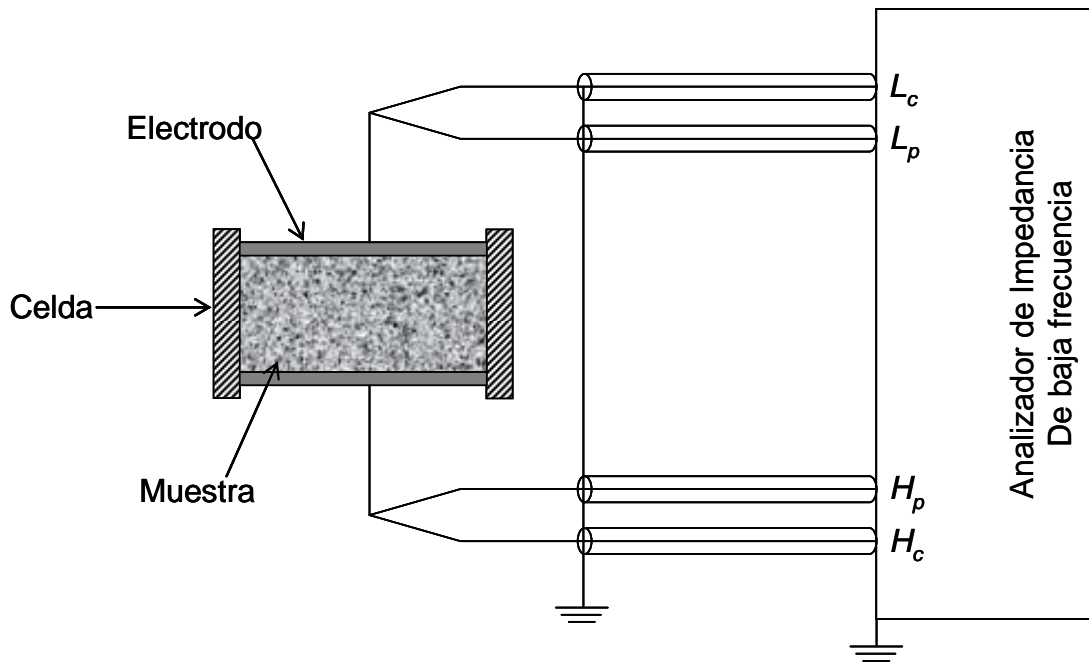


Figura 4.5: Celda de dos electrodos (Santamarina *et al.* 2001)

Las mediciones de las propiedades dieléctricas para altas frecuencias se realizan considerando los conceptos de propagación de ondas electromagnéticas en lugar de la solución de circuitos equivalentes. Estos métodos se basan fundamentalmente en la reflexión de ondas, transmisión de ondas y fenómenos de resonancia.

Muchos de los métodos que operan a alta frecuencia usan guías de ondas como líneas de transmisión, líneas coaxiales y guías de ondas rectangulares (Hakki y Coleman 1954, Cole *et al.* 1989). Estas guías permiten la propagación de las ondas en dos medios diferentes. La geometría de la guía depende del tipo de onda.

El principio de medición se basa en la detección del ángulo de fase y la amplitud de la señal reflejada y/o transmitida relativa a la señal enviada a la muestra o las frecuencias y modos de resonancia dependiendo del fundamento de medición empleado en cada caso. De acuerdo al principio de medición que se emplea se elige el tipo de sensor a utilizar, así, por ejemplo para el caso de mediciones de reflexiones se puede utilizar un sensor coaxial y como fuente de excitación y adquisición de datos se puede utilizar un analizador de redes. Existe una gran variedad de equipos disponibles de este tipo en el mercado.

Por ejemplo, el analizador de redes Hewlett Packard HP8752A tiene una frecuencia de funcionamiento entre 20 MHz hasta 1,3 GHz el equipo genera una onda la cuál es transmitida por un cable coaxial especialmente para este fin hasta un sensor en el extremo del mismo. Este sensor debe estar en contacto con la muestra. Debido al cambio en las propiedades del medio, cuando la onda llega al extremo del sensor, parte se transmite al medio sobre el que está apoyado el sensor, y parte se refleja, esta reflexión es la captada y analizada en este sistema de medición.

Otra técnica muy empleada para la determinación de la permitividad dieléctrica tanto en campo como en laboratorio es la reflectometría en el dominio del tiempo (TDR). Entre las principales ventajas de esta técnica se puede mencionar la precisión superior (1 a 2% del contenido volumétrico de agua), tiene mínimas necesidades de calibración y presenta una excelente resolución espacial y temporal (Jones y Or 2003). La principal desventaja es que se requiere diferente equipamiento y sensores para implementar esta técnica en el campo o en el laboratorio.

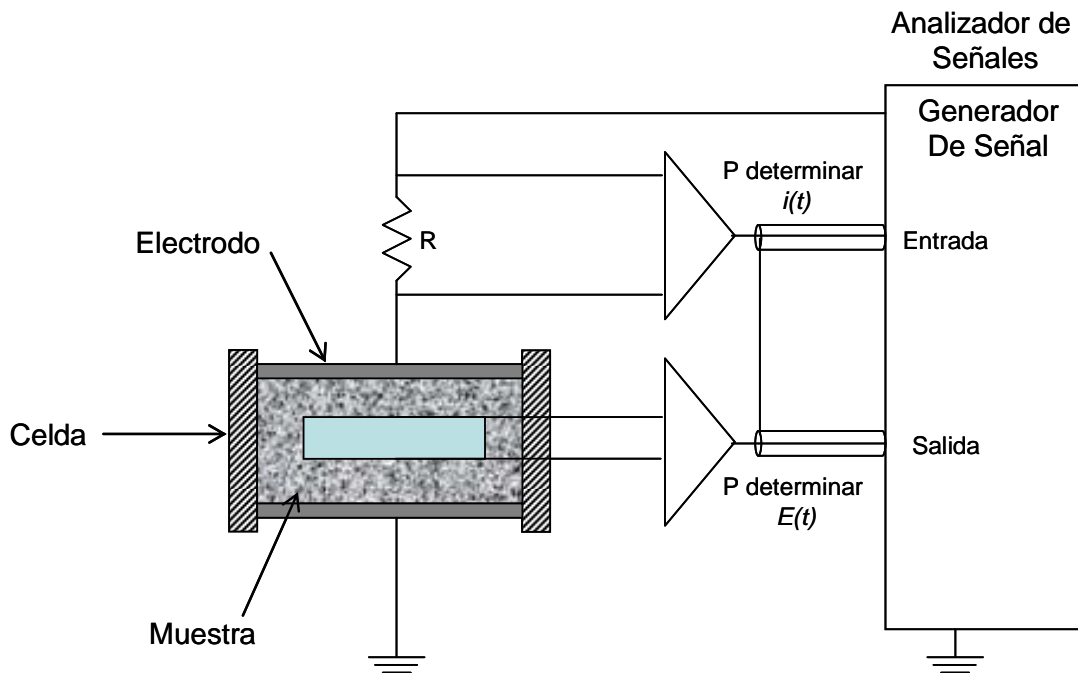


Figura 4.6: Celda de 4 electrodos (Santamarina *et al.* 2001).

La medición del TDR se basa en la medición de la longitud aparente del sensor enterrado en el medio poroso y se relaciona la longitud aparente con la longitud real y la permitividad dieléctrica del medio circundante al sensor. La permitividad dieléctrica del

medio que rodea el sensor influencia la velocidad de propagación de la señal de la siguiente forma:

$$\kappa_b = \left(\frac{L_a}{L}\right)^2 = \left(\frac{c_0 t}{2L}\right)^2 \quad (4.25)$$

En donde c es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s) y t es el tiempo de viaje de la señal reflejada, L es la longitud real del sensor y L_a es la longitud aparente (Jones y Or 2003).

El fundamento de trabajo se basa en la emisión de un pulso eléctrico a través de un cable coaxial y se registra el pulso reflejado originado por algún tipo de cambio en el medio en el que se propaga. El tiempo que transcurre entre la emisión del pulso y la recepción de la reflexión es utilizado de dos formas, una para determinar la ubicación donde alguna propiedad del medio circundante cambie y dos para determinar la velocidad del pulso (Benson y Bosscher 1999).

El TDR es una técnica muy empleada para medir el contenido de agua de suelos congelados y no congelados, profundidad de suelos afectada por el congelamiento, profundidad del nivel freático, concentración de solutos inorgánicos, presencia de fluidos orgánicos e incluso para medir desplazamientos relativos en una masa de suelos en el monitoreo de taludes y asentamientos (Benson y Bosscher 1999).

Lin *et al.* (2006) presentaron el diseño de un TDR acoplado a un cono estático para realizar prospecciones simultáneas de resistencia, permitividad y conductividad eléctrica en suelos.

La principal desventaja de las técnicas del tipo TDR es el alto costo de los equipos y las dificultades asociadas con los requerimientos del análisis de la forma de la onda reflejada (Seyfried *et al.* 2005).

Las desventajas del TDR han llevado a desarrollar sensores alternativos más económicos y que permitan mayor practicidad en las mediciones. Frente a esto aparecieron en los últimos años un grupo de sensores capacitivos que permiten la realización de mediciones de la permitividad dieléctrica de muestras de suelos mediante el análisis de la reflexión de ondas electromagnéticas en el dominio de la frecuencia utilizando una única y predefinida frecuencia de medición. Entre los modelos comerciales más conocidos de este tipo de sensores se encuentran el EC-5 y ECH₂O-TE

de Decagon Devices (www.decagon.com), el Theta Probe de Delta T devices (www.delta-t.co.uk) y el Hydraprobe de Stevens Vitel (www.stevenswater.com).

Eller y Denoth (1995) presentaron un sensor capacitivo con forma de “tenedor” para realizar mediciones de impedancia en campo a una frecuencia de 32 MHz. La impedancia es medida mediante un puente T gemelo el cuál fue optimizado para cubrir el rango de permitividades que se pueden encontrar en suelos naturales. El sensor consiste en tres agujas de metal dispuestas en el mismo plano con un espaciado de 5 cm y una longitud de 6 cm y diámetro de 4 mm. Este sensor permite determinaciones de humedad y contenido de agua en el sitio con un error relativo de aproximadamente del 5%.

La Theta probe de Delta Devices es un sensor compacto para mediciones en campo o laboratorio. El instrumento determina la impedancia a una frecuencia fija de 100 MHz. El sensor tiene 4 electrodos de 60 mm de longitud tres de ellos dispuestos redondeando un electrodo central. Los electrodos son de 3 mm de diámetro dispuestos equidistantemente espaciados radialmente en 15 mm.

La evaluación de la familia de sensores ECH₂O (EC-5 y ECH₂O-TE de Decagon Devices) para la medición del contenido de humedad del suelo, la temperatura y la conductividad eléctrica fue realizada en un rango de frecuencias entre 5 a 150 MHz. Las mediciones realizadas en muestras de suelo y en soluciones de electrolitos mostraron que los resultados son precisos. Para una frecuencia de 70 Mhz se obtuvo una única curva de calibración independiente de los minerales que componen el suelo y la salinidad del mismo (Kizito *et al.* 2008).

Seyfried *et al.* (2005) demostraron que el Hydra Probe es preciso y exacto en fluidos con propiedades dieléctricas conocidas y presenta muy buena correlación con el contenido de humedad de los suelos. Además, el sensor presenta una respuesta lineal en la determinación de la permitividad dieléctrica con la longitud de penetración de las agujas. Esto es equivalente a considerar un medio de dos capas (*e.g.* aire – agua). La misma conclusión obtuvieron Kizito *et al.* (2008) para la ECH₂O-TE.

Las técnicas capacitivas de reflectometría en el dominio de la frecuencia son una excelente alternativa al TDR, debido al bajo costo de los instrumentos, la posibilidad de monitoreo continuo, capacidad de almacenamiento de mediciones, repetitividad de las mediciones, facilidad de aplicación a un amplio espectro de suelos y además presentan

la ventaja sobresaliente de que se puede utilizar el mismo sensor para realizar determinaciones en campo y en laboratorio con la misma precisión y sin equipamientos adicionales.

Entre las técnicas geofísicas de campos no invasivas más conocida se encuentra el Georadar (GPR). Esta técnica tuvo un rápido desarrollo en los últimos 20 años (Kirsch 2006). El principio de funcionamiento se basa en pulsos cortos que son emitidos y transmitidos a través del terreno. Parte de la energía enviada es reflejada, parte se dispersa y parte se transmite cuando el pulso encuentra una interfaz entre dos materiales diferentes presentes en el terreno. Las amplitudes directas y reflejadas de las ondas electromagnéticas son grabadas como función del tiempo recorrido. En la Figura 4.7 se muestra esquemáticamente la composición del equipo y el principio de medición. Cuando se emiten pulsos de alta frecuencia, se pueden realizar mediciones a lo largo de perfiles de varios kilómetros de longitud. El GPR funciona a altas frecuencias, entre 1 MHz a 1 GHz (Knight 2001).

El GPR es una técnica apropiada para el monitoreo de derrames y remediación en sitios contaminados por su resolución vertical y lateral (Wilson *et al.* 2009). Francisca y Rinaldi (2003) determinaron el contenido mínimo requerido de fluido orgánico presente en el medio poroso para que el mismo sea detectable por el GPR.

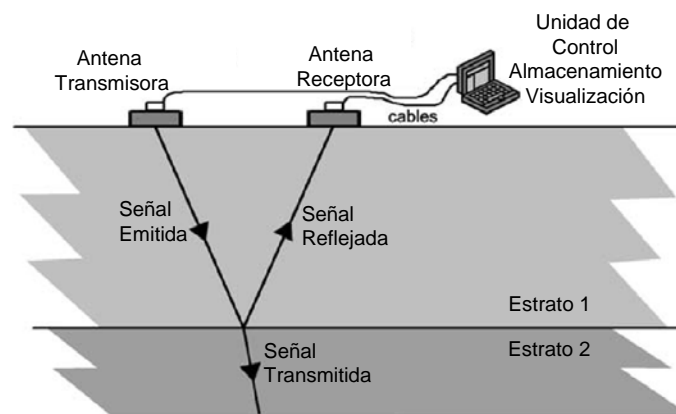


Figura 4.7: Esquema de medición de GPR (Kirsch 2006)

4.8 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se revisaron los principales conceptos referidos a campos electromagnéticos y a la propagación de ondas electromagnéticas en medios materiales.

Se estudiaron las propiedades de los medios que afectan la propagación de ondas electromagnéticas haciendo énfasis en la permitividad dieléctrica. Se presentaron los principales mecanismos de relajación. Se revisan los aspectos relevantes de la permitividad dieléctrica de suelos secos, húmedos y suelos contaminados con fluidos orgánicos. Se revisaron diferentes modelos de mezclas para la predicción de la permitividad dieléctrica de mezclas y se presentan las distintas alternativas disponibles para la determinación de la permitividad dieléctrica tanto a escala de campo como de laboratorio. Los principales puntos a destacar son los siguientes:

- La permitividad dieléctrica de los suelos dependen de la composición mineralógica de los mismos, de la presencia de diferentes fases fluidas en sus poros, de la distribución de esas fases fluidas y de la frecuencia de medición.
- Los principales mecanismos de polarización que pueden ocurrir en una muestra de suelo son polarización electrónica, atómica, polarización por orientación y polarización espacial.
- Por las frecuencias con las que se trabaja normalmente en el campo de la geotecnia sólo son de interés la polarización por orientación y la polarización espacial.
- En suelos gruesos con agua se verifica sólo un mecanismo de polarización en el intervalo de frecuencias entre 1 MHz y 1 GHz. Este mecanismo se justifica por la relajación de las moléculas de agua, que ocurre a frecuencias mayores al GHz.
- Para suelos finos de alta superficie específica se verifican dos mecanismos de polarización en el intervalo de frecuencias entre 1 MHz y 1 GHz. Estos mecanismos se justifican por la relajación de las moléculas de agua y por relajación ocasionada por la presencia de partículas finas en suspensión en el fluido poral.
- Los suelos con fluidos orgánicos presentan menores permitividades dieléctricas respecto de los valores que presenta el mismo suelo con igual contenido volumétrico de agua. La baja permitividad del orgánico no miscible ($k' \sim 2$) respecto de la del agua ($k' \sim 78,5$) es el principal factor que controla este comportamiento.

- No se reportan mecanismos de relajación en suelos con fluidos orgánicos para el intervalo de frecuencias de 1 MHz a 1 GHz. Esto se justifica por la naturaleza no polar de las moléculas de los fluidos orgánicos.
- Entre los modelos de mezcla, los modelos de mezcla volumétricos como el CRIM presentan respuestas aceptables para las mezclas de suelos con agua y con fluidos orgánicos y además presentan la ventaja de su fácil aplicación.
- Existen diferentes técnicas de medición de permitividad dieléctrica en campo y en laboratorio. La técnica de los sensores que operan por los principios de reflectometría en el dominio de la frecuencia aparece como una alternativa económica por el bajo costo de los sensores y práctica por la facilidad de la realización de las mediciones así como la facilidad para adquirir los datos, interpretarlos y almacenarlos. Además se destaca que el mismo dispositivo se puede emplear en campo y en laboratorio con la misma precisión lo que permite obtener mediciones con el mismo nivel de confiabilidad en ambas situaciones de fundamental importancia para la cuantificación del contenido de fluidos orgánicos a partir de mediciones dieléctricas.

CAPÍTULO 5

Descripción de los Materiales y Procedimientos

Experimentales Empleados

5.1 Introducción

En este Capítulo se presentan las principales características de los materiales utilizados en los ensayos realizados y se presenta en forma detallada los procedimientos experimentales empleados y las principales características de los equipos utilizados en las mediciones.

5.2 Suelos Estudiados

En este trabajo se han utilizado diferentes tipos de suelos, incluyendo dos arenas de diferente granulometría, limo, zeolita y bentonita.

En la Tabla 5.1 (página 125) se incluye una fotografía de cada uno de los suelos empleados obtenida mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM). En la misma se indican las principales características geotécnicas de los suelos.

La arena gruesa y fina es de origen fluvial y provienen de la cuenca media del río Anisacate en el Valle de Paravachasca, en la región central de las sierras Chicas de la Provincia de Córdoba. A simple vista las partículas son de forma subangulosa a subredondeadas. Una difracción óptica indica que están compuestas por partículas de cuarzo (43,11%), feldespato microclino (6,63%), plagioclasa (5,36%), moscovita (1,02%) y fragmentos líticos graníticos (38,52%).

Los limos empleados son de origen loésico, los mismos fueron obtenidos de perforaciones realizadas en la ciudad de Córdoba. Este tipo de suelos ha sido ampliamente estudiados por Regginato (1971), Regginato y Ferrero (1973), Rocca (1985), Moll *et al.* (1988), Moll y Rocca (1991), Zeballos *et al.* (2002), Quintana

Crespo (2005), Rocca *et al.* (2006), Francisca (2007), Rinaldi *et al.* (2007), Capdevila (2008).

El origen de estos suelos se remonta a partículas de origen volcánico formadas en la cordillera de los Andes y en la Patagonia. Éstas fueron transportadas por acciones tanto glaciares como fluviales hacia el norte de la Patagonia, en donde comenzaron a ser transportadas por acción de los vientos provenientes del sur, sudoeste, hacia el centro del país (Teruggi 1957, Zárate 2003).

La distribución granulométrica típica de estos suelos en peso comprenden entre 1,5 a 10 % de arenas, entre el 40 y 80 % de limos y una fracción arcillosa de entre 7 y 25 % (Teruggi 1957).

Los componentes minerales principales son plagioclasa, cuarzo, ortoclasa, vidrio volcánico, feldespatos alterados y fragmentos de rocas volcánicas. La plagioclasa es el mineral más abundante, varía en proporciones entre 20% al 65%. El cuarzo no es muy abundante; la máxima proporción hallada en una muestra es del 30%, pero frecuentemente no excede el 20%. El vidrio volcánico se presenta en proporciones que varían entre 1 y el 25%. En general, la fracción arcillosa está compuesta principalmente por montmorillonita. El carbonato de calcio se encuentra en el loess de dos formas: como concreciones y como partículas distribuidas en la masa de sedimentos (Teruggi, 1957).

Los suelos loésicos en general son alcalinos con un pH > 8 (Francisca *et al.*, 1998). Los cationes de intercambio principales que se suelen encontrar en este tipo de suelos son de calcio, sodio, magnesio y potasio (Rinaldi *et al.* 2007).

La conductividad hidráulica de estos suelos en estado natural y compactados fue estudiada en forma extensa en los últimos años, entre los principales trabajos se encuentran Núñez *et al.* (1970), Francisca *et al.* (1998), Terzariol *et al.* (2003), Nieva y Francisca (2007) y Aiassa y Arrúa (2009). El valor más frecuente de conductividad hidráulica para el suelo en estado natural (generalmente con densidades entre 12,5 a 14 KN/m³) es de $1,5 \times 10^{-7}$ m/s (Francisca *et al.*, 1998).

Las zeolitas y bentonita sódica natural fueron provistas por Minarmco S. A. Estos suelos provienen de yacimientos situados en el lago Pellegrini en la provincia de Río Negro y en Bardas Negras (Provincia de Neuquén). El yacimiento del lago Pellegrini es

de origen marino de edad cretácica mientras que el de Bardas Negras se formaron en el Mioceno Superior en lagos intermontanos (Lombardi *et al.*, 2003)

Mineralógicamente las zeolitas son aluminosilicatos hidratados. La unidad básica de las zeolitas es el tetraedro, el cual puede ser de silicio o de aluminio. Existe gran variedad de zeolitas debido a las distintas posibilidades de acomodamiento de los tetraedros elementales. La fórmula general es $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, en donde M es un catión de intercambio. Al combinarse los tetraedros forman una estructura porosa con un tamaño de poros de 3 a 10 Å. En general todos los minerales de la familia de las zeolitas se caracterizan por una elevada porosidad intracristalina (Rouquerol *et al.*, 1999).

Estos minerales se originan en ambientes en donde rocas y cenizas volcánicas pueden reaccionar con agua alcalina permitiendo la formación de los cristales. Una difracción de rayos X realizada sobre una muestra de la zeolita empleada en este trabajo indica que la misma está compuesta fundamentalmente por clinoptilolita y heulandita.

Las bentonitas del norte de la Patagonia están compuestas por aproximadamente un 90% de montmorillonita, con cantidades menores y variables de cuarzo, gibbsita, feldespato, calcita y zeolitas (Lombardi *et al.*, 2003). De acuerdo a la información suministrada por el proveedor estas bentonitas están compuestas por un 92% de montmorillonita sódica.

En la Figura 5.1 se indican las curvas granulométricas de todos los suelos utilizados en este trabajo.

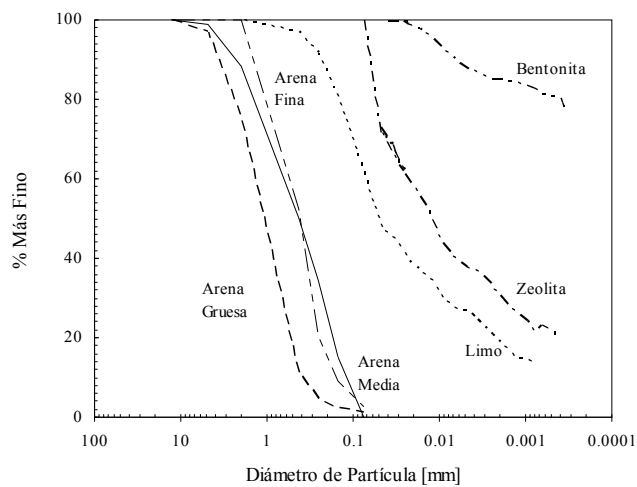
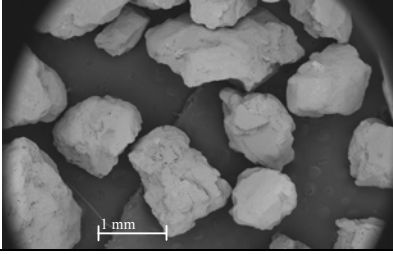
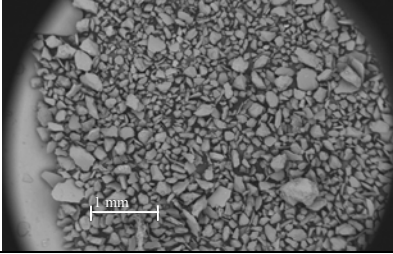
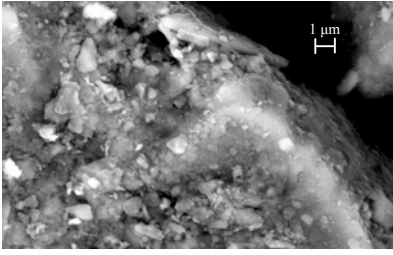
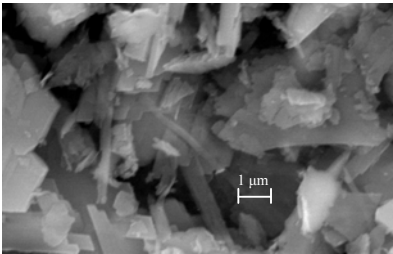
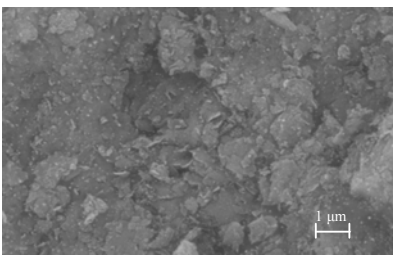


Figura 5.1: Curvas granulométricas de los diferentes suelos estudiados.

Tabla 5.1: Propiedades de los suelos estudiados.

Suelo	Imagen SEM	Propiedades Físicas
Arena Gruesa		$G_s = 2,68$ $d_{50} = 1 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,41 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 1,28$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 0$ $C_u = 2,93; C_c = 0,94$ $LL = NP; IP = NP$ Cont Sales = N/A $S_s^{(a)} = 0,001 - 0,04 \text{ m}^2/\text{gr}$ USCS = SP
Arena Fina		$G_s = 2,68$ $d_{50} = 0,41 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,15 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 2,07$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 0$ $C_u = 3,46; C_c = 1,15$ $LL = NP; IP = NP$ Cont Sales = N/A $S_s^{(a)} = 0,001 - 0,04 \text{ m}^2/\text{gr}$ USCS = SP
Limo		$G_s = 2,63$ $d_{50} = 0,05 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,0008 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 61,4$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 20,88$ $C_u = 87,5; C_c = 1,45$ $LL = 25,31; IP = 7,97$ Cont Sales = 0,38 $S_s = 1 \text{ m}^2/\text{gr}$ USCS = CL - ML
Zeolita		$G_s = 2,49$ $d_{50} = 0,011 \text{ mm}$ $d_{10} = 0,0001 \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 100$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 32,76$ $C_u = 200; C_c = 1,62$ $LL = 49,9; IP = 7,82$ Cont Sales = 2,65 $S_s = 61,16 \text{ m}^2/\text{gr}$ USCS = MH
Bentonita		$G_s = 2,67$ $d_{50} = N/A$ $d_{10} = N/A \text{ mm}$ $\% < 0,074 \text{ mm} = 100$ $\% < 0,002 \text{ mm} = 84,77$ $C_u = N/A; C_c = N/A$ $LL = 301; IP = 231$ Cont Sales = < 0,1 % $S_s = 731 \text{ m}^2/\text{gr}$ USCS = CH

Nota: los ensayos de caracterización se realizaron con los siguientes métodos, gravedad específica: ASTM D854, granulometría por tamizado e hidrómetros: ASTM D 421 y 422, límites de consistencia: ASTM D 4318, contenido de sales solubles, DNV E18, superficie específica: Santamarina *et al.* 2002^a.

Para los ensayos en los que se requirió un medio con diferente mojabilidad por agua, se utilizó una arena media fabricada artificialmente a partir de la mezcla de arena gruesa (50%) y arena media (50%). La afinidad con el agua se alteró tratando los granos de arena con silicona en aerosol marca Silisur. A los mismos se los recubrió con este producto y se los puso a secar en estufa a 105° C durante 24 hs. De esta manera se logró que los granos se transformaran en repelentes al agua. Para verificar la mojabilidad de la arena se depositó la misma en un recipiente con agua ante lo cual se verificó que los granos de arena hidrofóbicos flotaban. Posteriormente también se trató una superficie de cuarzo pulido. En la Figura 5.2 se muestran las fotografías de una gota de agua destilada sobre una lámina de cuarzo, una pulida natural y otra con el mismo pulido pero recubierta previamente con silicona. El ángulo de contacto cambió de 56° 55' para el cuarzo natural a 90° para el mismo material recubierto de silicona.

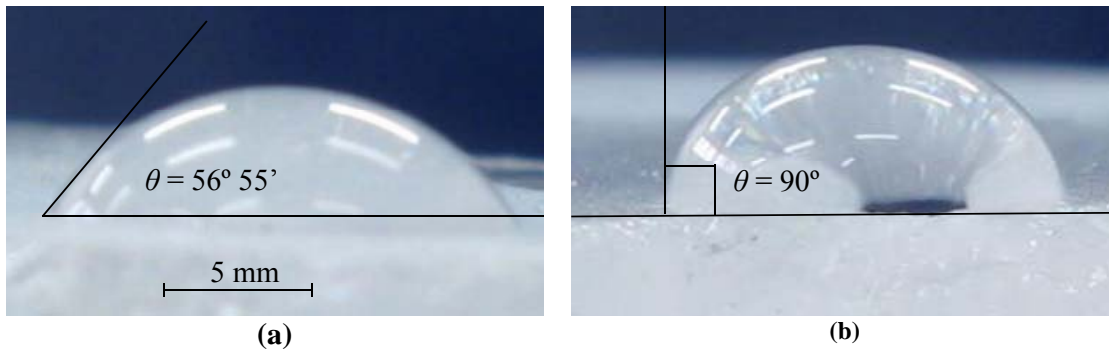


Figura 5.2: Cambio del ángulo de contacto estático del cuarzo, **a)** superficie pulida estado natural, **b)** superficie pulida recubierta con silicona.

5.3 Fluidos Utilizados

Para la realización de los ensayos se utilizaron tres fluidos orgánicos, agua destilada y soluciones de CaCl_2 con diferentes concentraciones.

Entre los fluidos orgánicos utilizados se han empleado dos aceites de parafina de marca comercial Vaseplus y querosén. Todos estos compuestos son menos densos que el agua y no miscibles con ella (LNAPLs). Las principales propiedades de estos fluidos se indican en la Tabla 5.2.

Para la fabricación de las soluciones de sales se utilizó cloruro de calcio. Las concentraciones empleadas fueron de 1000, 100, 10, 1, 1×10^{-2} y 1×10^{-4} mol/m³.

Para los ensayos de conductividad hidráulica se utilizaron solamente las soluciones con concentraciones de 1000, 10 y 1 mol/m³. En la Tabla 5.3 se muestran las principales propiedades de interés de estas tres soluciones para los ensayos de conductividad hidráulica.

Tabla 5.2: Principales propiedades de los fluidos orgánicos utilizados en este trabajo.

Propiedad	Querosén	Aceite de Parafina V90	Aceite de Parafina V180
Color	Rojo	Incoloro ^(a)	Incoloro ^(a)
Olor	Fuerte	Inodora ^(a)	Inodora ^(a)
Densidad [Kg/m ³]	830 ^(b)	846 ^(a)	867 ^(a)
Viscosidad [Ns/m ²]	2,05 x 10 ⁻³	1,5 x 10 ⁻²	3x 10 ⁻²
Solubilidad en Agua	Insoluble ^(b)	Insoluble ^(a)	Insoluble ^(a)

Nota: ^{a)} Datos del proveedor, ^{b)} Mercer y Cohen (1990).

Tabla 5.3: Propiedades físicas de las soluciones empleadas en los ensayos de conductividad hidráulica.

Concentración [mol/m ³]	0 (Agua Destilada)	1	10	1000
Densidad [Kg/m ³]	1000	1000	1000	1000,1
Conductividad Eléctrica [S/m]	1,26 x 10 ⁻³	3,13 x 10 ⁻²	0,227	18,94
pH	5	5,5	5,5	6

En los ensayos donde se requiere contraste para la visualización del flujo de agua destilada se utilizó una solución de fluoresceína al 3% (vol./vol.).

La fluoresceína es un compuesto orgánico. Su fórmula química es C₂₀H₁₂O₅, el peso molecular del compuesto es 332,306. Se utilizó este trazador por el importante contraste óptico que genera cuando el mismo es excitado con luz ultravioleta y por que el mismo no es adsorbido en la superficie de las partículas minerales (Ghanem *et al.* 2003).

5.4 Ensayos de Conductividad Hidráulica

Estos ensayos se realizaron con el objetivo de evaluar el efecto de la interacción fluido – partícula en la conductividad hidráulica de muestras de arena gruesa y arena con presencia de distintos porcentajes de limo, zeolita y bentonita.

En la Tabla 5.4 se indican las diferentes mezclas de arena gruesa con limo, zeolita y bentonita ensayadas en este trabajo.

Para la realización de los ensayos de conductividad hidráulica se emplearon tres permeámetros de pared rígida diferentes. Se utilizó un permeámetro de bronce de 3,32

cm de diámetro y 7,92 cm de altura, un permeámetro de acrílico transparente de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura, y permeámetros construidos específicamente para esta investigación con tubos de PVC de 3,5 cm de diámetro y aproximadamente 5 cm de altura.

La ventaja del permeámetro de acrílico transparente respecto de los otros es la posibilidad de visualizar en forma permanente la muestra durante el permeado, lo cuál posibilita detectar en forma sencilla la existencia de flujo preferencial contra la pared o la aparición de algún tipo de fractura en la muestra de suelo. Los permeámetros de PVC fueron construidos con el objeto de realizar en ellos ensayos de larga duración (4 a 6 meses).

5.4.1 Armado de las muestras

Para la confección de las muestras se empleó suelo secado en estufa durante 24 hs a una temperatura de 105° C. Las diferentes fracciones de suelo seco fueron mezcladas en las proporciones correspondientes a la muestra que se quería obtener.

Las mezclas fueron humedecidas antes de su colocación en el permeámetro para facilitar su acomodamiento. A las mismas se les incorporó aproximadamente un 10% de humedad, salvo a las muestras con 12 y 25% de bentonita, en las que debido a la alta superficie específica de la misma, se debió incorporar una humedad aproximadamente 2% más alta que la correspondiente al límite líquido. El humedecimiento fue realizado con agua destilada salvo en el caso de las muestras ensayadas con los fluidos orgánicos, en las que se empleó el mismo fluido que se utilizó después en los ensayos de conductividad hidráulica.

A las muestras humedecidas se las colocó en los permeámetros, llenando los mismos en tres capas compactadas con 25 golpes de una varilla con punta roma de 10,95 mm. de diámetro tratando de lograr relaciones de vacíos similares para muestras similares compactadas con fluidos de la misma naturaleza química. Luego se cerró el permeámetro ajustando todas sus tuercas para garantizar completa estanqueidad durante el ensayo. En el caso de los permeámetros construidos con tubos de PVC, en ambos extremos se construyó una piedra porosa colocando una malla metálica y sobre ésta una capa de aproximadamente un centímetro de arena gruesa lavada con granos retenidos en el tamiz 60. Los permeámetros de PVC fueron sellados tomando las juntas entre las tapas y el tubo con silicona.

Tabla 5.4: Características granulométricas de las diferentes mezclas de suelo ensayadas.

	% Finos	S_s [m ² /g]	d_{60} [mm]	d_{50} [mm]	d_{30} [mm]	d_{10} [mm]	C_u	C_c	d_e [mm] Krüger	d_e [mm] Kozeny	d_e [mm] Zunker	d_e [mm] Zamarin	% < 2 μm
Arena	0	0,01	1,2	1,0	0,68	0,41	2,927	0,94	1,0582	0,6091	0,6781	0,7580	0
	2	0,02	1,2	1,0	0,67	0,39	3,08	0,959	0,3448	0,1149	0,1176	0,1203	1
Limo	5	0,04	1,2	1,0	0,67	0,3	4,0	1,247	0,1813	0,0517	0,0524	0,0911	1
	12	0,08	1,1	0,9	0,52	0,1	11,0	2,458	0,0861	0,0226	0,0228	0,0582	3
	25	0,15	1,0	0,71	0,38	0,03	33,3	4,813	0,0436	0,0111	0,0111	0,0348	5
Zeolita	2	1,23	1,2	1,0	0,68	0,38	3,158	1,014	0,2108	0,0538	0,0544	0,0549	0,4
	5	3,07	1,2	1,0	0,67	0,28	4,286	1,336	0,0987	0,0227	0,0228	0,0423	0,9
	12	7,35	1,1	0,9	0,67	0,052	21,154	7,848	0,0441	0,0097	0,0097	0,0275	1,9
	25	15,30	0,98	0,72	0,32	0,0058	168,966	18,015	0,0217	0,0047	0,0047	0,0167	9
Bentonita	2	14,63	1,2	1,0	0,68	0,38	3,158	1,014	0,2641	0,0138	0,0138	0,0138	1,5
	5	36,56	1,2	1,0	0,67	0,28	4,286	1,336	0,1294	0,0056	0,0056	0,0131	4
	12	87,73	1,1	0,9	0,52	0,0009	1222,2	273,131	0,0591	0,0023	0,0023	0,0117	10
	25	182,76	NA	NA	6	NA	NA	NA	0,0301	0,0011	0,0011	0,0098	21

En todos los casos se llevó registro de los pesos de la muestra en el recipiente donde se hacía la mezcla, tomando el peso de cada fracción por separado, de la mezcla en seco, de la mezcla una vez humedecida y de la mezcla sobrante luego de haber armado el permeámetro.

También se realizó una determinación de humedad en la mezcla sobrante luego de armar el permeámetro y en la muestra recuperada luego de ser desarmado el mismo con el objeto de controlar el grado de saturación final alcanzado, el cual superó el 95% en todos los casos.

5.4.2 Ensayos de conductividad hidráulica

Una vez cerrado el permeámetro y previo a la determinación de la conductividad hidráulica se hizo circular por las muestras entre cuatro y seis volúmenes porales del fluido de compactación. En todos los ensayos de permeabilidad se hicieron circular al menos tres volúmenes porales de fluido por la muestra y se realizaron al menos tres determinaciones de conductividad hidráulica, con el objeto de minimizar los errores de lectura.

Para la realización de los ensayos se empleó la técnica de gradiente variable siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM D5856 (Figura 5.3). En los ensayos se emplearon gradientes medios entre 4 y 35 de acuerdo a la conductividad hidráulica esperada de la muestra.

Para el caso de la serie de ensayos realizados con las soluciones inorgánicas de diferentes concentraciones se recolectó el fluido permeante a la salida de la muestra. A este fluido se le realizó una medición de conductividad eléctrica para monitorear el arrastre o retención de iones para cada volumen poral de permeado. Las determinaciones de conductividad hidráulica se realizaron cada 24 horas para que la reacción de adsorción tenga tiempo necesario para que se produzca el intercambio.

Para la finalización de los ensayos realizados con las soluciones inorgánicas, o para el cambio de concentración se aplicaron los criterios de corte sugeridos por las normas ASTM D5084 y ASTM D6766. Estas establecen que se puede finalizar el ensayo o cambiar el fluido cuando los últimos 4 valores de conductividad hidráulica determinados no difieren entre sí en $\pm 25\%$, cuando más de tres volúmenes porales ha circulado por la muestra o cuando la composición química del fluido a la salida de la

muestra no cambia. Para el caso particular de este trabajo, en casi todas las muestras se pudo realizar el cambio de fluido o la finalización del ensayo cuando las últimas determinaciones de conductividad hidráulica no diferían en más de los límites impuestos con las normas y en forma simultánea se lograba un valor estable de conductividad eléctrica del fluido a la salida de la muestra. Sólo para las muestras con 12 y 25% de bentonita se tuvo que realizar los cambios cuando por ellas circuló más de un volumen poral de fluido (en lugar de tres) debido al tiempo de duración del ensayo (superior a 4 meses).



Figura 5.3: Esquema empleado para los ensayos de conductividad hidráulica. **a)** permeámetro de bronce, **b)** permeámetro de acrílico.

En todos los casos las conductividades hidráulicas determinadas se reportan para una temperatura de referencia de 20°.

Al finalizar el ensayo los permeámetros fueron desarmados y se determinó el contenido de finos presentes en las muestras luego de los ensayos. En ningún caso se verificó una disminución del contenido de finos respecto del contenido de finos original de la muestra superior a 0,06% lo que indica que no existen problemas relevantes de migración de finos durante el ensayo.

5.4.3 Determinación de la Conductividad Eléctrica del Fluido Recuperado

Al fluido permeante recuperado a la salida de la celda se le determinó la conductividad eléctrica con el propósito de monitorear el arrastre o retención de iones. Para ello se utilizó un conductivímetro marca Altromix modelo CT2 (Figura 5.4). Este equipo contiene un electrodo de inmersión con placas de platino platinizado con termocompensador incorporado, por lo que permite determinar la conductividad eléctrica corregida a 25° C en un rango entre 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 20 mS/cm .

Se realizó una calibración del equipo medidor determinando la conductividad eléctrica de soluciones con concentraciones conocidas de NaCl y CaCl₂. En la Figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos y se los compara con la ecuación (5.1), propuesta por Annan (1992).

$$\sigma = 0,15 \text{ TDS} \quad (5.1)$$

En donde TDS son los sólidos disueltos totales en la solución.

A partir de la Figura 5.5 es claro que la conductividad eléctrica determinada para las soluciones de NaCl ajustan mejor a la ecuación de correlación propuesta por Annan (1992) que los valores obtenidos para el caso de soluciones de CaCl₂.



Figura 5.4: Medidor de conductividad eléctrica.

5.5 Ensayos de Viscosidad

Los ensayos de viscosidad se realizaron con el objetivo de investigar el efecto de la interacción fluido – partícula en la viscosidad y/o resistencia al corte no drenado de suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita en los diferentes fluidos orgánicos y en soluciones inorgánicas con diferentes concentraciones de CaCl_2 .

Para los ensayos se utilizó un viscosímetro rotacional marca Fungilab modelo Smart L (Figura 5.6).

Este equipo permite realizar mediciones de viscosidades en el rango entre 20 mPas y 2 KPas. Para cubrir el rango de mediciones el equipo permite realizar las mismas a diferentes velocidades desde 100 rpm hasta 0,3 rpm, y utilizando 4 usillos de diferente superficie (Figura 5.7). La combinación entre usillo y velocidad de rotación determina el rango de medición. Se requieren velocidades altas y usillos de alta superficie para el caso de fluidos y suspensiones con viscosidades bajas mientras que se necesitan velocidades bajas y usillos con escasa superficie para fluidos o suspensiones de viscosidades altas.

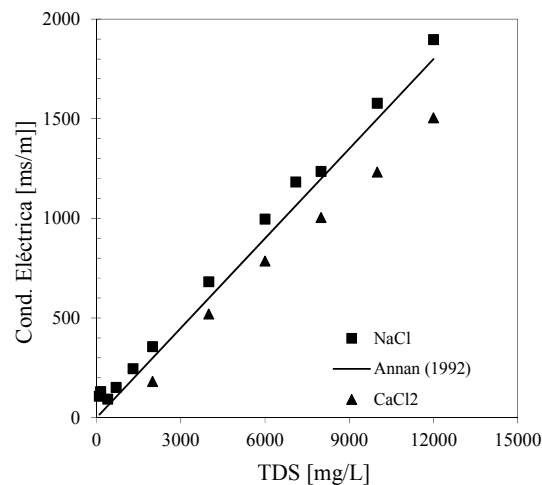


Figura 5.5: Calibración del medidor de conductividad eléctrica para diferentes concentraciones.

Las mediciones de viscosidad fueron realizadas en un vaso de precipitado de 600 ml. Este vaso fue llenado en primera instancia con el fluido que va a contener las partículas de suelo en suspensión. Se determina en primera instancia la viscosidad del fluido. A este vaso se le incorpora luego en forma gradual un peso determinado de partículas a efectos de lograr suspensiones con diferentes contenidos volumétricos de partículas

sólidas. Una vez que se incorporan las partículas se deja que las mismas reposen durante 24 hs en la suspensión para que se produzca las reacciones de intercambio que tienen lugar en el sistema.

Para las mediciones se seleccionó mediante prueba y error el usillo correspondiente para cada contenido volumétrico de partículas, utilizando 7 velocidades de medición diferentes (100, 50, 20, 10, 5, 2 y 1 rpm).



Figura 5.6: Fotografía del viscosímetro Fungilab.

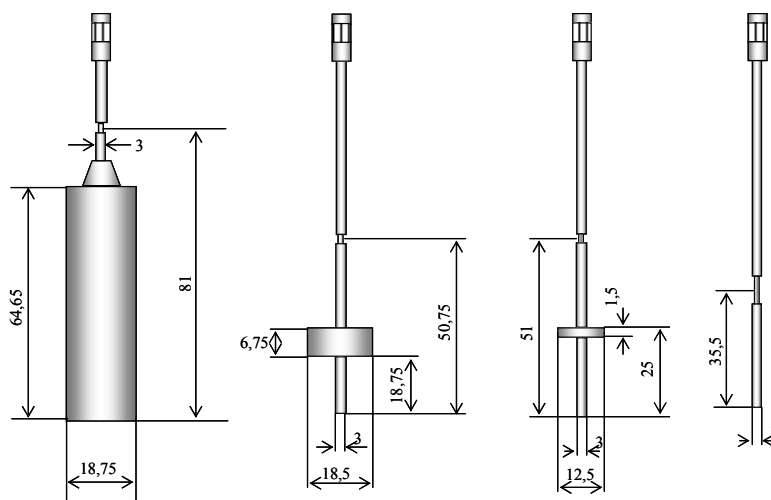


Figura 5.7: Usillos disponibles para la medición de viscosidades.

Al terminar la medición de viscosidad de una suspensión y antes de agregarle más partículas para aumentar el contenido volumétrico de las mismas se realizó la determinación de la permitividad dieléctrica de la suspensión con el sensor y procedimiento que se describen en el apartado 5.8.

Para este estudio se prepararon suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita en forma independiente. Los fluidos orgánicos utilizados para la fabricación de las suspensiones fueron los descritos en el apartado 5.2. Respecto de los líquidos inorgánicos se ensayaron soluciones con concentración de CaCl_2 de 1×10^{-4} , 1×10^{-2} , 1, 10, 100 y 1000 mol/m³.

5.6 Ensayos de Desplazamiento

Por medio de estos ensayos se estudia el desplazamiento de un fluido orgánico, que inicialmente ocupa los poros del suelo, mediante la imbibición de agua.

Los ensayos se realizaron en dos celdas diferentes. Por un lado se utilizó una celda plana de acrílico transparente que posibilita la observación de los patrones de flujo que ocurren en la muestra alojada en su interior. Por otro lado se utilizaron permeámetros de acrílico transparente similares a los empleados en los ensayos de conductividad hidráulica. Los mismos son de forma cilíndrica de 10 cm de altura y 5 cm de diámetro.

5.6.1 Celda plana transparente

La celda está compuesta por dos tapas transparentes y un anillo separador intermedio. Esta celda permite el armado de muestras de 7 cm de ancho por 14 cm de largo.

La tapa frontal de la celda es completamente transparente, mientras que la tapa posterior posee todas las válvulas necesarias para la entrada y salida de los fluidos a la celda. Esta tapa también tiene previstos conducciones para la colocación de diferentes tipos de sensores que puedan ser utilizados en futuros estudios. Entre las tapas frontal y posterior y el anillo de separación se colocan juntas de goma para asegurar la estanqueidad del dispositivo. En la Figura 5.8 se muestra una fotografía de la celda con la indicación de cada una de sus partes.

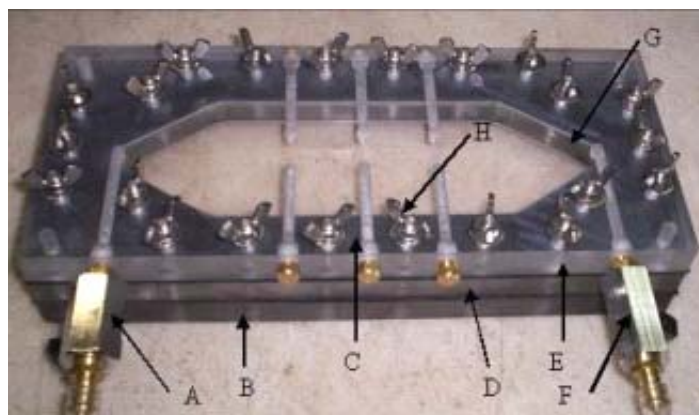


Figura 5.8: Celda Transparente Utilizada. Referencias: A = válvula de entrada, B = tapa frontal, C = tapa posterior, D = anillo intermedio, E = junta de goma, F = válvula de salida, G = conducto para sensores, H = tuerca mariposa.

5.6.2 Armado de la muestra

A las muestras de arena tanto gruesa como fina se las lavó sobre el tamiz 200 con agua corriente de red para extraer todas las partículas de tamaño inferior a 0,074 mm. Luego se las colocó en una estufa para su secado.

Se tomó una muestra de suelo seco y se la humedeció con el fluido orgánico correspondiente al ensayo, incorporándose aproximadamente un contenido gravimétrico del fluido equivalente a un 10% del peso de la muestra. Se registraron todos los pesos necesarios de los recipientes en donde se realizaron las mezclas y de todas las fases que intervienen (suelos y fluidos).

Una vez que se consigue una mezcla homogénea del suelo con el fluido, ésta se colocó en la celda con la tapa frontal y el anillo previamente montados. La muestra se colocó en la celda en tres capas diferentes, acomodando cada capa mediante 25 golpes dados con una varilla punta roma de 10,95 mm de diámetro.

Una vez que se completó el llenado de la celda, se enrasó con una regla la superficie de la muestra y se colocaron las juntas de goma y la tapa posterior de la misma. Entre las juntas de goma y las piezas de acrílico se colocó vaselina sólida al igual que entre las paredes del anillo y los laterales de la muestra. Esto se hizo a efectos de contribuir a la estanqueidad del sistema y para evitar caminos de flujo preferenciales en el contacto muestra – acrílico.

5.6.3 Procedimiento de ensayo

Una vez cerrada la celda, se procedió a la saturación de la muestra. Para ello se conectó en el puerto de entrada a la misma un reservorio del contaminante orgánico utilizado

para contaminar la muestra y un reservorio vacío en el puerto de salida. De esta forma se estableció flujo de abajo hacia arriba (en contra de la dirección de la acción gravitatoria). El flujo se permitió hasta que ambos reservorios alcanzaran el mismo nivel por efecto de vaso comunicante, asegurando mediante la incorporación del contaminante orgánico el flujo de dos volúmenes porales a través de la muestra.

Luego de saturada la muestra se desconectaron los reservorios y en el puerto de ingreso se conectó una bureta de 50 ml para realizar la determinación de la conductividad hidráulica. Esta determinación se realizó utilizando el fluido orgánico correspondiente al ensayo como fluido permeante y siguiendo los lineamientos de la técnica de carga variable recomendados por la norma ASTM D 5856. La determinación de conductividad hidráulica se repitió tres veces por muestra para evitar posibles errores de lectura en los tiempos y en la posición del menisco. Los ensayos se hicieron utilizando gradientes medios entre 3 y 4,5.

Luego de determinada la conductividad hidráulica se conectó en el puerto de ingreso un tanque de Mariotte, a partir del cuál se permite el desplazamiento a carga constante del fluido orgánico contenido en los poros de la muestra de suelo por la solución de agua con fluoresceína (3% en volumen).

En el puerto de salida se colocó una probeta graduada para recuperar el fluido desplazado y poder determinar volumétricamente la cantidad de cada fase fluida recuperada.

5.6.4 Monitoreo mediante imágenes

Para cada volumen poral de fluido permeado se tomó una fotografía digital de la cara frontal de la celda para su posterior análisis. Las fotografías se tomaron con un tiempo de exposición de 3,2 segundos utilizando una cámara digital marca Canon® modelo PowerShot A590 IS. El esquema experimental utilizado para los ensayos se muestra en la Figura 5.9.

La celda y el tanque se montaron en una habitación oscura iluminada por dos tubos de luz ultravioleta de 40 W y 50 Hz de frecuencia de funcionamiento (uno a cada lado). De este modo se evitan dispersiones en los resultados de las imágenes que se obtengan por variaciones diarias y locales de la iluminación del ambiente.

Al finalizar el ensayo se desarmó la celda y sobre la cara posterior de la misma se realizó la determinación de la permitividad dieléctrica de la muestra utilizando los equipos y procedimientos que se describen en el apartado (5.8).

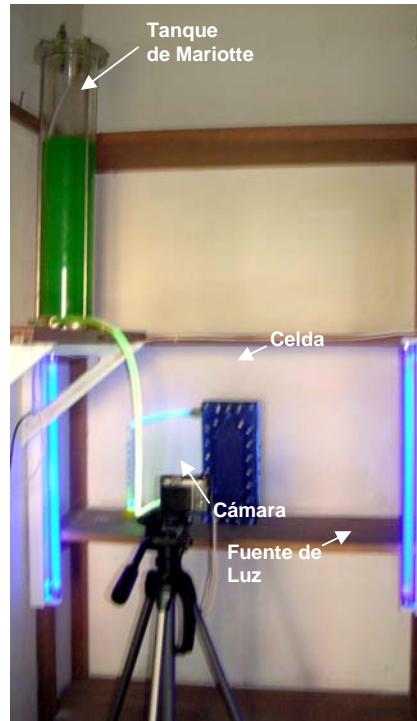


Figura 5.9: Esquema experimental empleado para los ensayos de desplazamiento.

Luego de finalizada la medición de la permitividad dieléctrica la muestra fue seccionada de manera de exponer secciones transversales de la misma. Se consiguió una sección transversal cada 2 cm. A cada una de estas secciones se le tomó una fotografía digital para su posterior análisis. Se tuvo cuidado de hacer coincidir estas secciones transversales con puntos de medición de permitividad dieléctrica.

5.6.5 Ensayos realizados

La mayor parte de los ensayos se realizó en muestras de arena media conseguida a partir de la mezcla de arena gruesa y arena fina en proporciones de 50% en peso de suelo seco de cada muestra.

En la Tabla 5.5 se detalla cada uno de los ensayos de desplazamiento realizados en la celda plana, incluyendo, la muestra estudiada, el número de volúmenes porales

permeados hasta detener el ensayo y la porosidad de la muestra correspondiente. Se debe notar que en algunos casos se realizó el ensayo en muestras idénticas e iguales condiciones de flujo para poder obtener información respecto a la repetitividad y variabilidad de los resultados.

Tabla 5.5: Características de los ensayos de desplazamiento realizados en este trabajo utilizando la celda plana.

Muestra	Nº de Vol. Porales de Permeado	<i>n</i>
50% arena gruesa + 50% arena fina	20	0,393
50% arena gruesa + 50% arena fina	20	0,383
50% arena gruesa + 50% arena fina	20	0,383
50% arena gruesa + 50% arena fina	0,5	0,372
50% arena gruesa + 50% arena fina	1	0,388
50% arena gruesa + 50% arena fina	1	0,37
50% arena gruesa + 50% arena fina	1	0,375
arena gruesa	20	0,341
50% arena gruesa + 50% arena fina ^(a)	20 ^(a)	0,359 ^(a)
50% arena gruesa + 50% arena fina ^(b)	20 ^(b)	0,365 ^(b)
arena fina	20	0,463
50% arena gruesa + 50% arena fina	10	0,369
50% arena gruesa + 50% arena fina	15	0,36
50% arena gruesa + 50% arena fina	5	0,36
50% arena gruesa + 50% arena fina + lente de 75% arena gruesa + 25% limo	20	0,352
50% arena gruesa + 50% arena fina + lente de 75% arena gruesa + 25% limo	1	0,344
estratos de 50% arena gruesa + 50% arena fina y 75% arena gruesa + 25% limo en paralelo	20	0,329
estratos de 50% arena gruesa + 50% arena fina y 75% arena gruesa + 25% limo en paralelo	1	0,321
estratos de 50% arena gruesa + 50% arena fina y 75% arena gruesa + 25% limo en serie	20	0,342
estratos de 50% arena gruesa + 50% arena fina y 75% arena gruesa + 25% limo en serie	1	0,362
75% arena gruesa + 25% limo	20	0,271
75% arena gruesa + 25% limo	1	0,263
50% arena gruesa + 50% arena fina + lente arena hidrofóbica	20	0,348
50% arena gruesa + 50% arena fina la mitad de la muestra en peso hidrofóbica distribuida uniformemente	20	0,339
estratos de 50% arena gruesa + 50%	20	0,362

Nota: Todos los ensayos se realizaron con dirección de flujo de abajo hacia arriba y utilizando aceite de parafina de viscosidad 90 como fluido desplazado excepto: ^(a)se utilizó aceite de parafina de viscosidad 180 como fluido desplazado y ^(b) la dirección de flujo utilizada fue de arriba hacia abajo.

En la Tabla 5.6 se indica cada uno de los ensayos de desplazamiento realizados en los permeámetros cilíndricos. En la misma se indica el tipo de muestra, la cantidad de partículas finas presentes, el porcentaje de material no mojable por agua y la porosidad lograda en el armado. Todos los ensayos se realizaron desplazando aceite de parafina AP90 con dirección de flujo de abajo hacia arriba durante 20 volúmenes porales de permeado.

Tabla 5.6: Características de los ensayos de desplazamiento realizados en este trabajo utilizando los permeámetros cilíndricos.

Muestra			% No Mojable por Agua	n
Arena	%Fino	Tipo Fino		
Arena Gruesa	-	-	0	0,375
Arena Fina	-	-	0	0,448
20% Arena Gruesa + 80% Arena Fina	-	-	0	0,42
50% Arena Gruesa + 50% Arena Fina	-	-	0	0,417
Arena Gruesa	25	Limo	0	0,289
80% Arena Gruesa + 20% Arena Fina	-	-	0	0,395
Arena Media	-	-	25	0,388
Arena Media	-	-	50	0,407
Arena Media	-	-	75	0,392
Arena Gruesa	2	Limo	0	0,385
Arena Gruesa	5	Limo	0	0,347
Arena Gruesa	12	Limo	0	0,314
Arena Gruesa	5	Zeolita	0	0,353
Arena Gruesa	5	Bentonita	0	0,342

5.7 Análisis Digital de Imágenes

5.7.1 Curvas de calibración

Previo al procesamiento digital de las imágenes obtenidas durante los ensayos se construyeron curvas de calibración.

Estas curvas de calibración resultaron necesarias debido a que se trabajó con un esquema de reflexión de luz, por lo que el resultado depende tanto de las condiciones de iluminación, la cámara que se utilizó, del material que se estudió, los fluidos utilizados y la proporción de cada fluido presente en la muestra (Werth *et al.* 2010).

Para la construcción de las curvas de calibración se prepararon mezclas de los distintos suelos estudiados en la celda plana con cantidades conocidas de la solución de agua destilada – fluoresceína y contaminante orgánico. A cada una de estas mezclas se las colocó en un recipiente similar a la celda plana pero con un volumen considerablemente menor. A esas mezclas se les tomaron fotografías digitales con un tiempo de apertura del obturador de 2 y 3,2 segundos para determinar la influencia del tiempo de exposición.

En la Figura 5.10 se muestran los histogramas de nivel digital (ND) obtenidos para las mezclas de arena media con contenidos volumétricos conocida de la solución de fluoresceína (θ_w) y de contaminante orgánico (θ_{NAPL}). En la Figura 5.10a se muestran los histogramas obtenidos de las imágenes adquiridas con un tiempo de exposición de 3,2s mientras que en la Figura 5.10b se muestra idéntica información pero para imágenes obtenidas con una exposición de 2s. En la Figura se puede apreciar claramente cómo cambia el valor más frecuente y el desvío estándar de los valores de los niveles digitales a medida que aumenta el contenido de agua con fluoresceína. El cambio de posición del valor digital más frecuente se debe a que al incorporar mayor cantidad de solución de fluoresceína la mezcla tiene tonos más claros y en consecuencia se registran niveles digitales más altos. El aumento en la dispersión del histograma se debe a que si bien en la muestra existen valores digitales cada vez más altos con la disminución del contenido de fluido orgánico, los sectores de la muestra que permanecen contaminados siguen presentando valores de niveles digitales bajos, por lo que al disminuir el contenido de contaminante orgánico los valores de niveles digitales se tienen que distribuir entre límites de valores cada vez más separados.

A partir de la observación a ojo desnudo se pudo detectar que para tiempos de exposición de 3,2 segundos resultó que el contraste entre las imágenes obtenidas de muestras con diferentes contenidos de fluidos es mucho más importante que para el caso de un tiempo de exposición de 2 segundos.

Para cada muestra de suelo se construyó una curva de calibración relacionando los contenidos conocidos de solución de agua destilada con fluoresceína y contaminantes orgánicos contra los niveles digitales obtenidos. A esta curva se la corrigió teniendo en cuenta los niveles digitales obtenidos en imágenes de la muestra colocada dentro de la

celda en estado completamente saturada con la solución de agua destilada y fluoresceína y completamente saturada con el fluido orgánico.

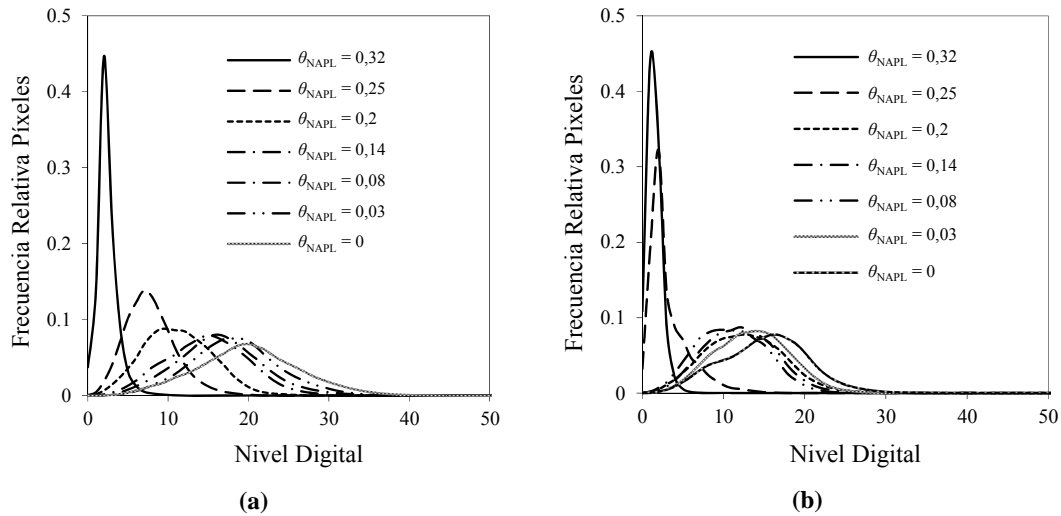


Figura 5.10: Histogramas de ND para muestras con diferentes contenidos de solución de agua destilada con fluoresceína (3% en volumen), **(a)** histogramas correspondientes a imágenes obtenidas con un tiempo de exposición de 3,2s, **(b)** histogramas correspondientes a imágenes obtenidas con un tiempo de exposición de 2s.

Tabla 5.7 Correlaciones entre Niveles Digitales y Contenido de fluido para las distintas muestras de suelo estudiadas.

Muestra	Correlación	R^2
Arena Gruesa	$\theta_{NAPL} = -0,008596ND + 0,592945$	0,98
Arena Media	$\theta_{NAPL} = -0,01232ND + 0,5629$	0,97
Arena Fina	$\theta_{NAPL} = -0,00689ND + 0,422$	0,93
Arena Limosa	$\theta_{NAPL} = -0,38993ND + 8,50515$	0,82

5.7.2 Procesamientos aplicados

Para el procesamiento y análisis digital de las imágenes se emplearon los programas computacionales Image J y MatLab.

Como primer paso a cada una de las imágenes adquiridas se las transformó a escala de grises de 8 bit para que los niveles digitales (ND) de cada píxel tome valores entre 0 (negro) y 255 (blanco).

A estas imágenes en 8 bit se les aplicó un preprocesamiento que consistió en la corrección geométrica de la misma de forma tal que todos los píxeles de cada una de las fotos de la misma serie coincidan exactamente con el píxel correspondiente en la primera imagen de la serie. También se realizó una corrección por intensidad de luz, se

determinó un sector de la imagen con un nivel digital conocido y se corrigió cada imagen en forma proporcional al desvío en el nivel digital que presentaba ese sector.

De las imágenes corregidas geoméricamente y por iluminación se extrajo el sector de la imagen correspondiente a la muestra de interés.

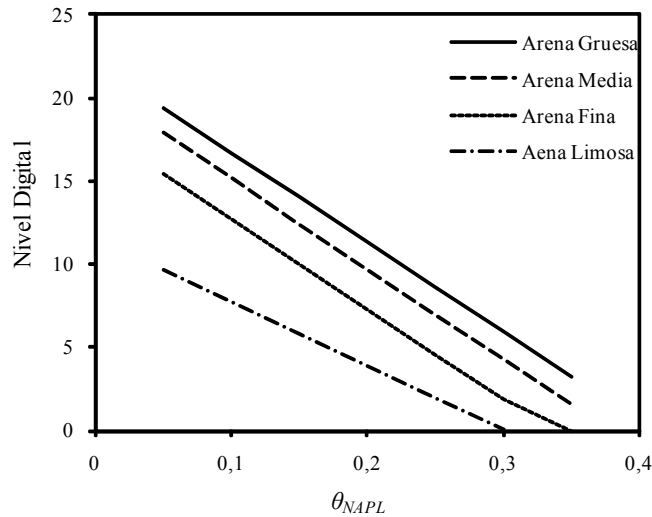


Figura 5.11: Cambio en el nivel digital de las imágenes con el cambio en el contenido volumétrico de fluido orgánico en muestras de diferentes suelos obtenidas a partir de las ecuaciones de la Tabla 5.7.

El tamaño promedio de los píxeles de las imágenes es de 0,17 mm de lado con una superficie promedio de 0,03 mm². Este es un dato importante ya que el tamaño medio de diámetro de las arenas medias utilizadas en los ensayos es de 0,41 mm y en consecuencia el tamaño medio de los poros formados por estas partículas es aproximadamente un orden de magnitud inferior (0,041 mm). Esto significa que cada píxel resume información de más de un poro. Para no perder tanta información a las imágenes se las suavizó utilizando un filtro gaussiano de media de 3 píxeles por 3 píxeles de tamaño.

A cada una de las imágenes filtradas se le aplicó la correlación correspondiente presentada en la Tabla 5.7 según el tipo de muestra con que se trataba para determinar la distribución de contenidos volumétricos de contaminante orgánico en la cara visible de la muestra durante diferentes instancias del lavado.

A las imágenes de las secciones transversales obtenidas una vez finalizado los ensayos se les aplicó el mismo tratamiento, con el objeto de estimar el contenido de

contaminante orgánico en las secciones verticales luego de la segmentación de las muestras.

5.8 Medición de la Permitividad Dieléctrica

5.8.1 Reflectómetro en el dominio de la frecuencia (FDR)

Para las mediciones de permitividad dieléctrica se utilizó un reflectómetro en el dominio de la frecuencia (FDR) marca Stevens Vitel. La designación comercial de este sensor es HydraProbe.

Este sensor está compuesto por cuatro agujas de 0,3 mm de diámetro, tres exteriores y una interior. Las agujas exteriores están dispuestas en forma de triángulo equilátero separadas 2,2 cm. entre sí (Figura 5.12). La aguja central es una termocupla que permite determinar la temperatura de la muestra. El equipo permite determinar en forma simultánea la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica de los suelos mediante la generación de una onda de 50 MHz de frecuencia que se transmite a las agujas que constituyen una línea de transmisión coaxial. La señal de salida está constituida por cuatro voltajes diferentes que son transmitidos a la unidad de lectura y almacenamiento de datos. Los tres primeros voltajes son utilizados para determinar la componente real e imaginaria de la permitividad y el cuarto para determinar la temperatura de la muestra.

Los valores que se obtienen resultan del promedio de estas propiedades dentro del volumen de medición. Este volumen está delimitado en forma lateral por las agujas exteriores (con un diámetro aproximado de 2,5 cm.) y posee una longitud igual a la de las agujas (6 cm.). La exactitud en las mediciones de las componentes real e imaginaria de la permitividad es de $\pm 1\%$ o $\pm 0,5$ (el número que resulte mayor).

La distribución de los puntos de determinación de la permitividad dieléctrica se realizó de tal forma de cubrir toda la superficie de la muestra y distribuidos a tres bolillos de forma de poder realizar interpolaciones.

Para verificar la confiabilidad de los resultados que se obtienen con el sensor, se determinó mediante el empleo del mismo la permitividad dieléctrica de muestras de fluidos de permitividad conocida y se las comparó con las permitividades de estas

sustancias recopiladas de la literatura. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos.

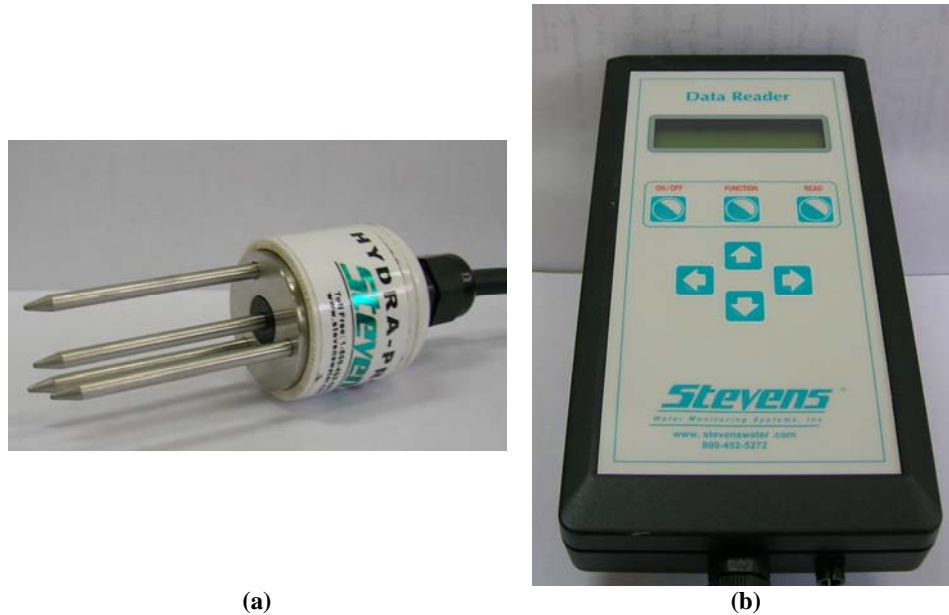


Figura 5.12: Fotografía del sensor FDR, (a) puntas sensoras, (b) unidad de lectura y almacenamiento.

Tabla 5.8: Componente real de la permitividad dieléctrica determinadas utilizando el sensor e informadas en la literatura (recopilados de CRC 2008).

Fluido	κ' (medido)	κ' (Reportado en la literatura)
Aire	1,30	1,00
Agua destilada	78,65	78,50
Agua de red	79,82	-
Querosén	2,07	2,00
Aceite de parafina	2,10	2,01
Alcohol etílico	26,47	26,50

Para verificar el funcionamiento del equipo y estudiar posibles influencias de condiciones de borde en las mediciones, se realizaron determinaciones de permitividad en agua destilada introduciendo gradualmente las puntas del sensor. De esta manera se determinó el cambio en la permitividad con la profundidad de las agujas. En la Figura 5.13 se muestran los cambios de κ' con la longitud de penetración. Se debe notar que la variación de κ' resulta lineal con la profundidad de penetración, como así también que sólo cuando las agujas se encuentran totalmente en contacto con el medio se obtienen valores que pueden ser considerados propiedades del material (κ' para una profundidad de 6 cm).

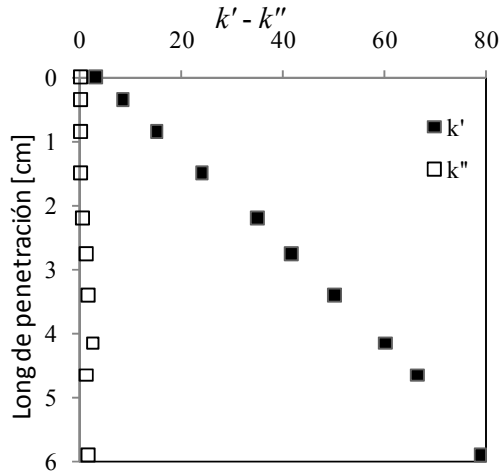


Figura 5.13: Variaci3n de k' medido con la longitud de penetraci3n de las agujas en agua destilada.

5.9 S3ntesis y Conclusiones

En este Cap3tulo se presentan las principales propiedades fisicoqu3micas de los suelos y fluidos ensayados en esta Tesis y las caracter3sticas de las mezclas de suelos preparadas en los diferentes ensayos ejecutados.

Para los ensayos de l3mites de consistencia y de propiedades reol3gicas se emplearon muestras de limo, zeolita y bentonita. Para el grupo de ensayos de conductividad hidr3ulica con diferentes fluidos se emplearon mezclas de arena con distintos porcentajes de los suelos finos.

Para el grupo de ensayos de desplazamiento se utilizaron en general muestras de arena media formada por la mezcla de un 50% de arena gruesa y un 50% de arena fina, tambi3n se ensayaron casos particulares de muestras heterog3neas con inclusiones de arena media con 3ngulo de contacto con agua cambiado y en otros casos arena limosa o inclusiones de arena limosa.

Los fluidos permeantes utilizados consisten en agua deionizada, soluciones inorg3nicas y derivados del petr3leo. Las soluciones inorg3nicas se prepararon con tres concentraciones conocidas de cloruro de calcio, mientras que los fluidos org3nicos empleados fueron queros3n y dos aceites de parafina de diferente viscosidad. En los ensayos de desplazamiento en la celda plana con monitoreo mediante toma de im3genes digitales se emple3 como fluido desplazante una soluci3n de fluoresce3na al 3% en

volumen en agua destilada de forma de permitir contraste que facilitara el análisis digital de las imágenes.

Para la medición de la conductividad hidráulica de las muestras con los distintos fluidos se empleó la técnica de gradiente variable, siguiendo los lineamientos generales sugeridos por la norma ASTM D5856.

Los ensayos de conductividad hidráulica fueron realizados en todos los casos en permeámetros de pared rígida. Estos ensayos fueron finalizados cuando se alcanzaron los lineamientos de corte indicados en las normas ASTM D5084 y D6766.

Los ensayos de desplazamiento se realizaron a carga constante determinando el volumen de cada fase recuperada a la salida de la muestra. Se complementó el monitoreo de estos ensayos mediante análisis digital de imágenes, para lo cuál se determinaron correlaciones entre el contenido de contaminante orgánico en la muestra y los valores de niveles digitales esperables para cada muestra de suelo estudiada. Como complemento también se analizaron imágenes digitales de secciones transversales de la muestra adquiridas una vez finalizado el ensayo.

Para la determinación de la permitividad dieléctrica se utilizó un sensor cuyo principio de funcionamiento es el de la reflectometría en el dominio de la frecuencia.

Se calibró este sensor y se encontró una buena correspondencia para la permitividad real de los fluidos entre los valores medidos en este trabajo y los publicados en la literatura.

CAPÍTULO 6

Interacción Fluido–Partícula en el Desplazamiento de Fluidos en Medios Granulares

6.1 Introducción

En este Capítulo se estudian los efectos de interacción fluido partícula. Estos efectos se deben a fuerzas de origen eléctrico motivadas por la presencia de cargas eléctricas no balanceadas en las caras de las partículas minerales que conforman los suelos. Por su magnitud este tipo de fuerzas tiene importancia cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas y en consecuencia su peso es despreciable.

Es común en la geotecnia utilizar el cambio en los valores de los límites de consistencia como un indicador de la magnitud de la interacción entre el fluido (en general agua) y las partículas de las muestras de suelos finos, pero siempre desde la óptica de tratar de identificar el tipo de mineral arcilloso presente en la muestra de suelo. Aquí se presentan los resultados obtenidos para los límites de consistencia determinados con distintos tipos de fluidos y se analizan los fenómenos que dan origen al cambio en esos valores.

Por la naturaleza de las fuerzas eléctricas de interacción éstas son de mayor importancia en estructuras del suelo del tipo sueltas. Para evaluar la relevancia de las mismas se determinó la viscosidad de suspensiones de partículas en diferentes fluidos. A partir de los resultados obtenidos se analizan los mecanismos de interacción que controlan el comportamiento reológico y las microestructuras que se forman entre las partículas.

Finalmente, se estudia el impacto de estos fenómenos de interacción en la permeabilidad intrínseca de los suelos. En este trabajo se considera a la permeabilidad como una característica del medio poroso. En el análisis se intenta identificar los motivos del cambio en la permeabilidad de los suelos cuando los mismos son puestos en contacto y permeados con sustancias diferentes al agua.

6.2 Resultados Experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales correspondientes a tres grupos diferentes de ensayos. El primer grupo se corresponde con la determinación de los límites de Atterberg de las diferentes fracciones finas disponibles (limo, zeolita y bentonita). El segundo grupo se corresponde con ensayos de determinación de viscosidad en suspensiones de partículas. Finalmente, el tercer grupo de ensayos se corresponden con ensayos de conductividad hidráulica en muestras de arena y mezclas de arena con diferentes contenidos de partículas finas.

Los fluidos utilizados en los experimentos son agua destilada, querosén, dos aceites de parafina con diferentes viscosidades y soluciones de cloruro de calcio con distintas concentraciones (Capítulo 5).

6.2.1 Ensayos de límites de Atterberg

En la Figura 6.1 se muestra el cambio en la ubicación de los distintos suelos ensayados en la carta de Casagrande debido al cambio en el fluido utilizado para la determinación de los límites. En la Figura 6.1a se muestran los resultados obtenidos para el limo cuando la determinación se realizó con fluidos orgánicos, en tanto que en la Figura 6.1b se muestran los resultados obtenidos para el caso en que las muestras de limos fueron ensayadas con soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. En la Figura 6.1 c y d se muestran los resultados obtenidos para las muestras de zeolita ensayadas con los fluidos orgánicos y las soluciones de cloruro de calcio, en tanto que las Figuras 6.1e y 6.1f muestran idéntica información para las muestras de bentonita.

Los tres suelos presentan una importante disminución del límite líquido y la pérdida de plasticidad cuando se utiliza un fluido orgánico en lugar de agua destilada, por otro lado también se manifiesta una disminución del límite líquido y el índice de plasticidad cuando aumenta la concentración de iones en el agua destilada empelada para la determinación de los límites. Es importante notar que al cambiar la posición en la carta de plasticidad cambia el nombre del grupo característico que representa al suelo.

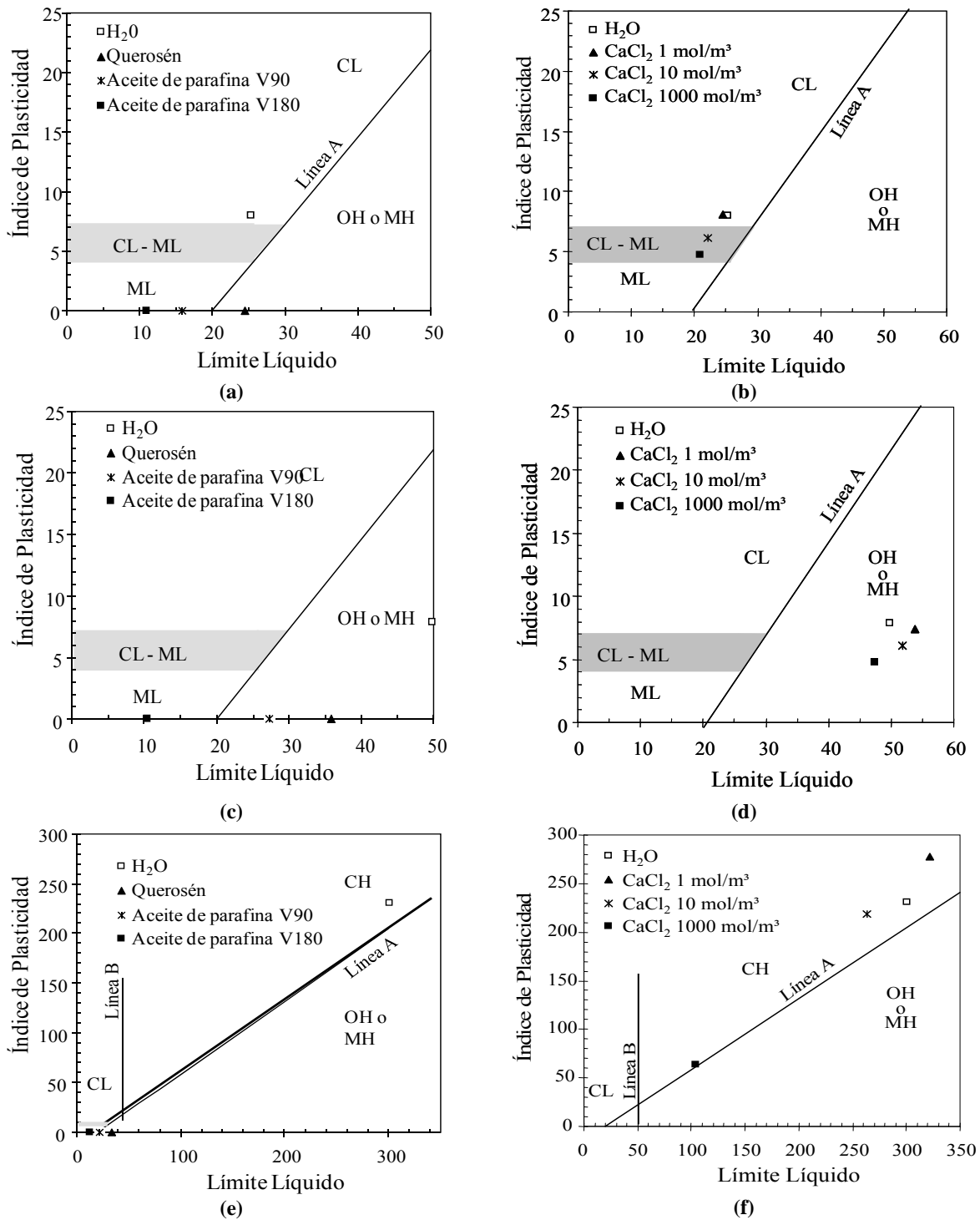


Figura 6.1: Límites de Atterberg para las diferentes muestras de suelos finos. **A)** muestra de limo determinados con fluidos orgánicos, **b)** muestra de limo determinados con soluciones de cloruro de calcio, **c)** muestra de zeolita determinados con fluidos orgánicos, **d)** muestra de zeolita determinados con soluciones de cloruro de calcio, **e)** muestra de bentonita determinados con fluidos orgánicos, **f)** muestra de bentonita determinados con soluciones de cloruro de calcio.

6.2.2 Ensayos de viscosidad dinámica

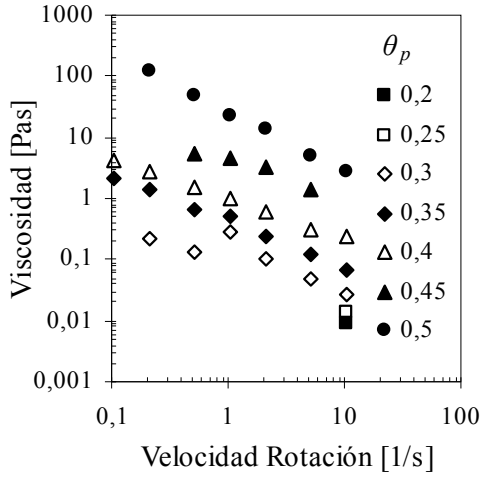
En las Figuras 6.2 a 6.4 se muestran los resultados de las mediciones de viscosidad de suspensiones de las fracciones finas en electrolitos, querosén, aceite de parafina 90 y aceite de parafina 180.

En la Figura 6.2a se muestra el cambio en los valores de la viscosidad determinados en suspensiones de limo con distintos contenidos volumétricos de partículas utilizando agua destilada como fluido de suspensión y distintas velocidades de rotación de los usillos. En las Figuras 6.2b a 6.2d se muestran los resultados obtenidos cuando las partículas se encuentran en suspensiones en querosén y los dos aceites de parafina, respectivamente.

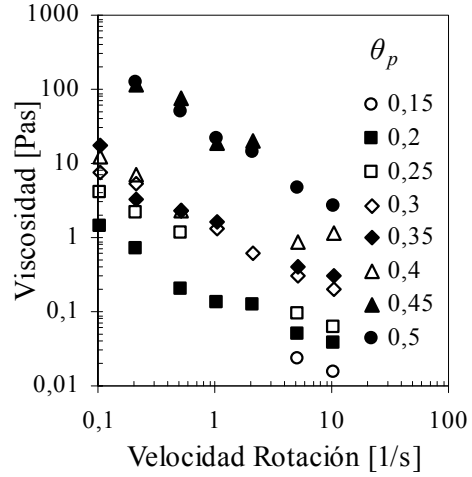
En todos los casos se obtuvo una respuesta de disminución de la viscosidad con el aumento en la velocidad de rotación del husillo. Es posible observar que la viscosidad de las suspensiones aumenta a medida que aumenta el contenido volumétrico de partículas.

En el caso de la Figura 6.3 y 6.4 se muestra idéntica información pero para el caso de muestras de zeolita y bentonita. Los resultados obtenidos son similares aunque se debe notar que las máximas concentraciones de partículas en las suspensiones disminuyen a medida que aumenta la superficie específica de las partículas.

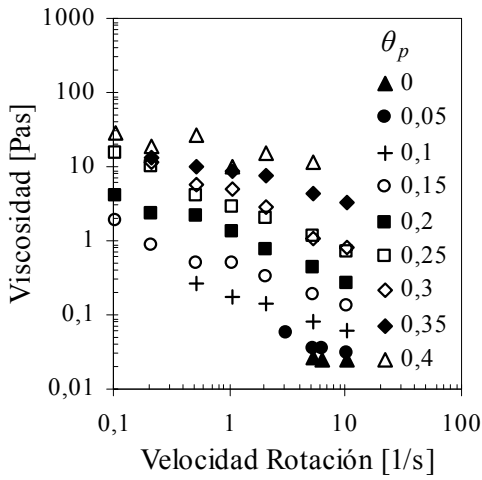
En la Figura 6.5 se muestra el cambio en la viscosidad con la velocidad de rotación del husillo de suspensiones de bentonita utilizando soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. En todos los casos se obtuvieron resultados dentro del mismo rango. Sin embargo se debe resaltar que al disminuir la concentración de cloruro de calcio disminuye el contenido volumétrico de partículas en suspensión para el rango de viscosidad con el que se trabaja.



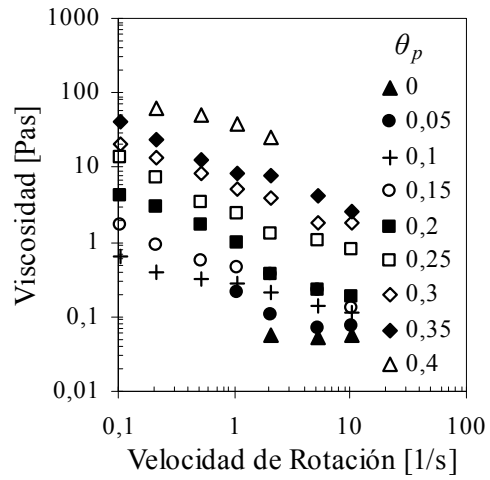
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.2: Viscosidad en suspensiones de partículas de limo con diferentes contenidos volumétricos de partículas. **a)** agua destilada, **b)** querosén, **c)** aceite de parafina 90, **d)** aceite de parafina 180.

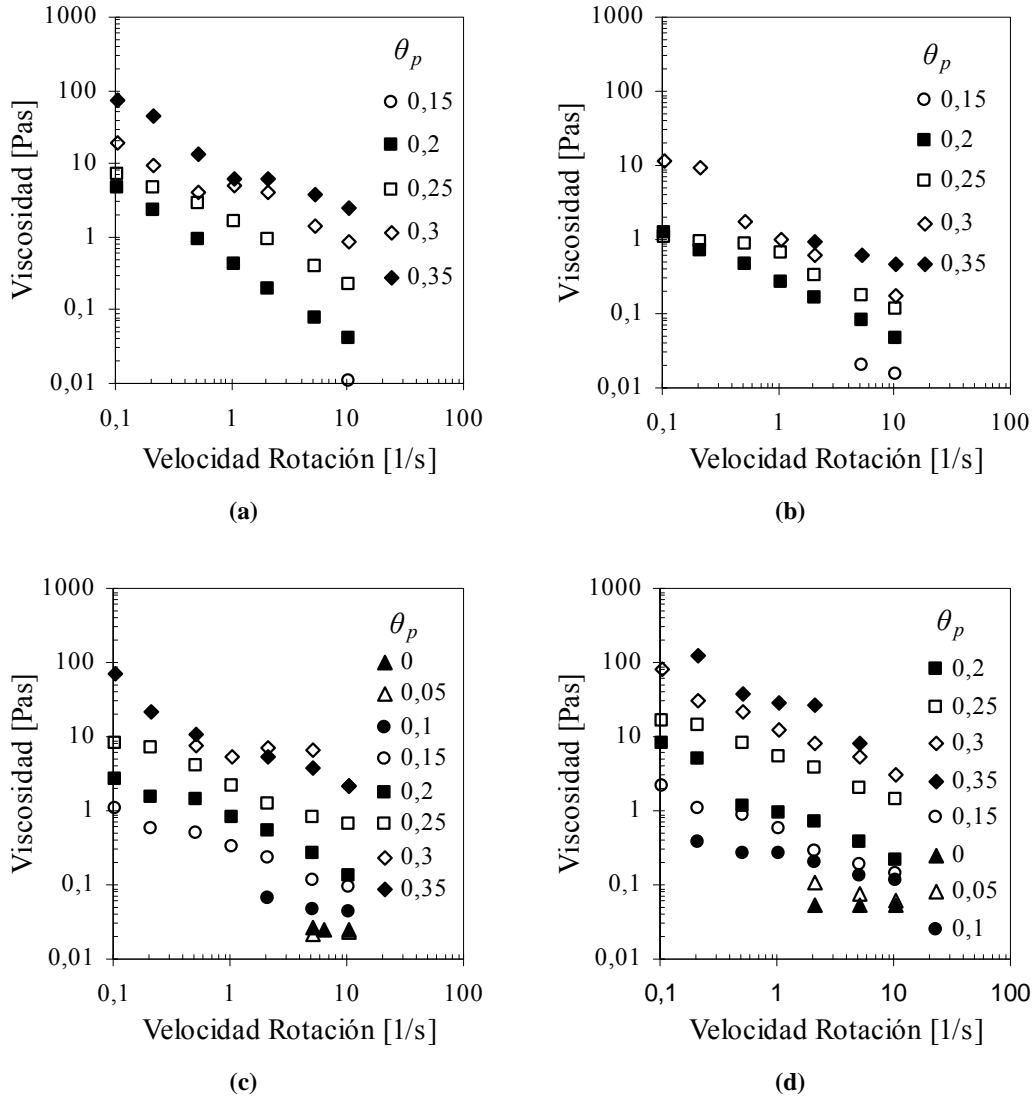
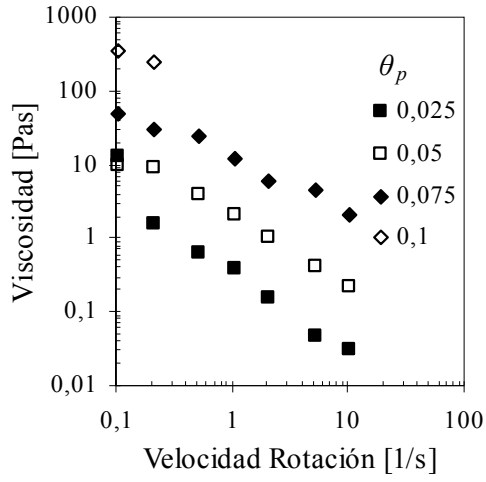
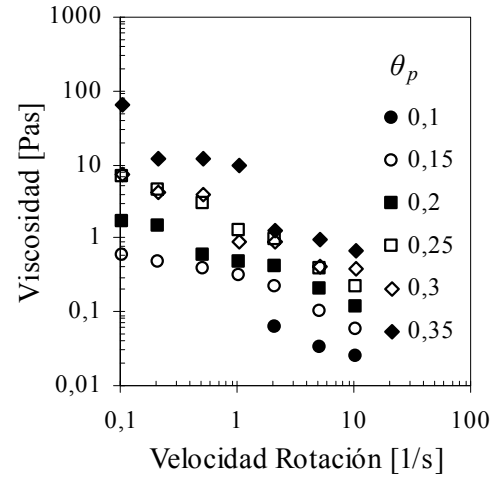


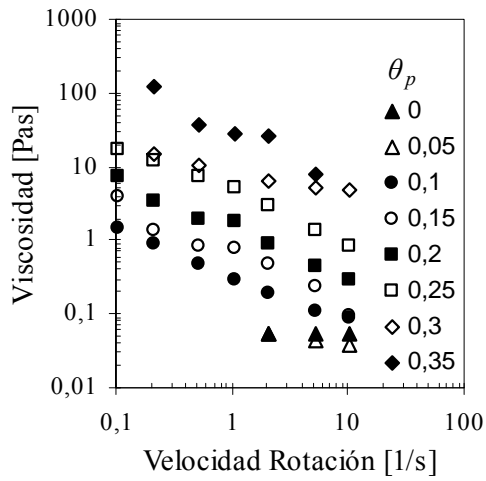
Figura 6.3: Viscosidad en suspensiones de partículas de zeolita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. **a)** agua destilada, **b)** querosén, **c)** aceite de parafina 90, **d)** aceite de parafina 180.



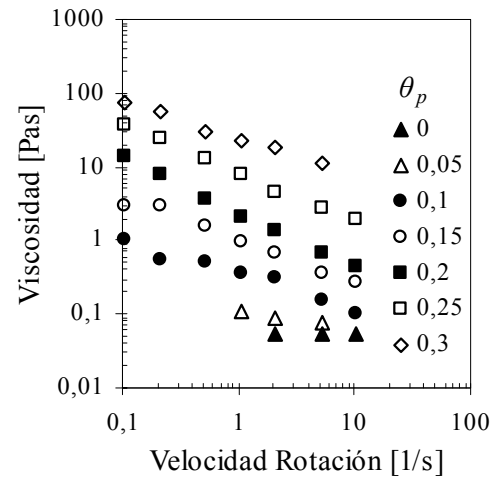
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.4: Viscosidad en suspensiones de partículas de bentonita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. a) agua destilada, b) querosén, c) aceite de parafina 90, d) aceite de parafina 180.

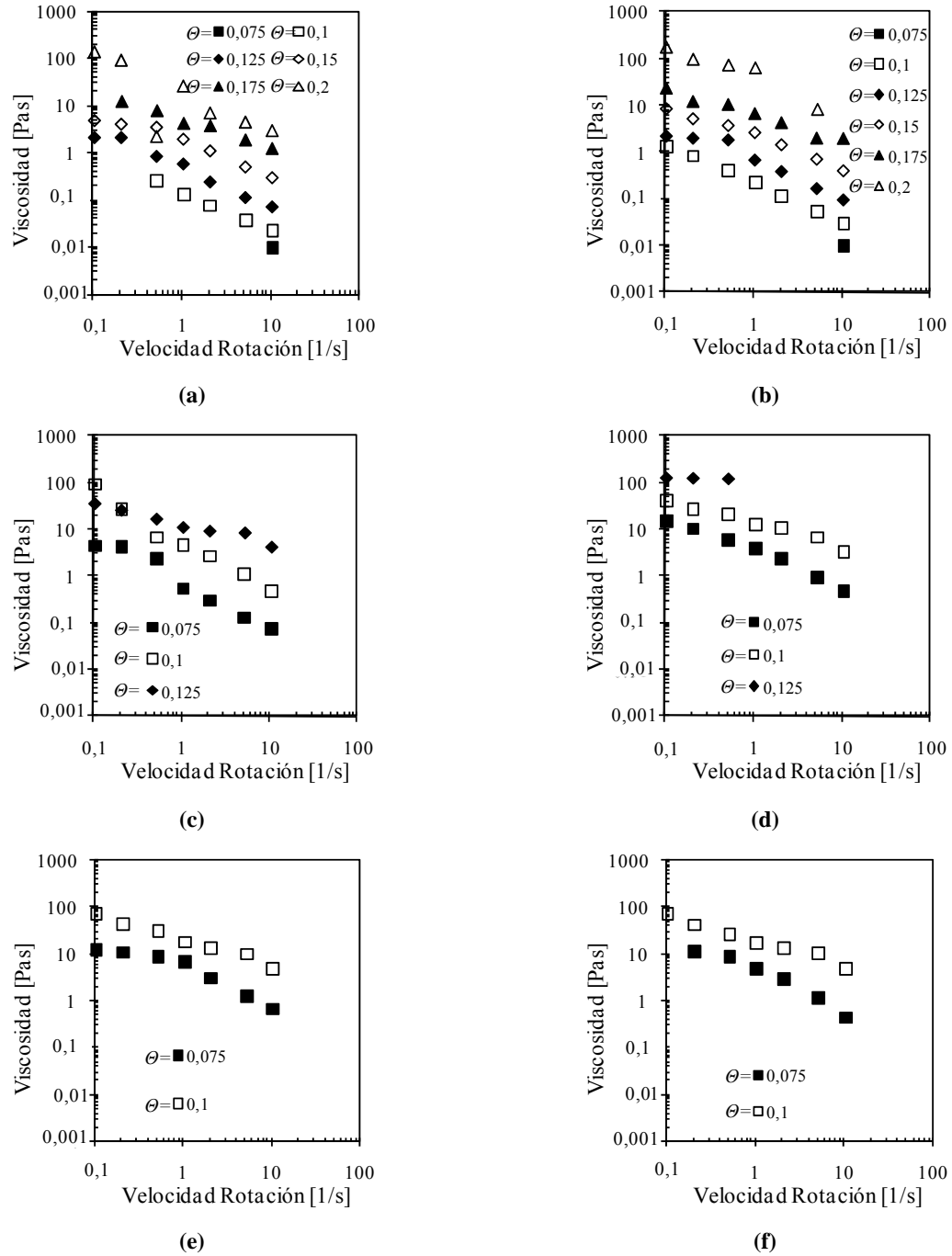


Figura 6.5: Viscosidad en suspensiones de partículas de bentonita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. **a)** solución de cloruro de calcio $C = 1000 \text{ mol/m}^3$, **b)** solución de cloruro de calcio $C = 100 \text{ mol/m}^3$, **c)** solución de cloruro de calcio $C = 10 \text{ mol/m}^3$, **d)** solución de cloruro de calcio $C = 1 \text{ mol/m}^3$, **e)** solución de cloruro de calcio $C = 0,01 \text{ mol/m}^3$, **f)** solución de cloruro de calcio $C = 0,0001 \text{ mol/m}^3$

6.2.3 Ensayos de conductividad hidráulica

En este apartado se presentan los resultados de conductividad hidráulica obtenidos en muestras de arena gruesa con diferentes contenidos de limo, zeolita o bentonita. Para los ensayos se utilizó agua destilada, querosén, aceite de parafina 90, aceite de parafina 180 y soluciones de cloruro de calcio con concentraciones de 1000, 10 y 1 mol/m³. La duración de los ensayos depende de la conductividad hidráulica de las muestras. En la Tabla 6.1 se muestran los valores de relación de vacíos logrados en las diferentes muestras con los distintos fluidos utilizados para su compactación.

La compactación de las muestras se realizó con el mismo fluido de ensayo, salvo en los casos de las muestras ensayadas con las soluciones de cloruro de calcio. Por ello las densidades y las estructuras de partículas obtenidas son diferentes muestra a muestra. Se debe notar la similitud en las relaciones de vacíos logradas para muestras con igual porcentaje de partículas finas compactas con el mismo fluido o con fluidos de características químicas similares.

Tabla 6.1: Relación de Vacíos de las diferentes muestras con los distintos fluidos utilizados para la compactación.

Muestra	% Finos	Relación de vacíos (<i>e</i>)				
		Agua	Querosén	Aceite parafina V90	Aceite parafina V180	Solución de CaCl ₂ ^(a)
Arena	0	0,79	0,67	0,56	0,55	0.66
	2	0,71	0,58	0,55	0,58	-
Arena + Limo	5	0,74	0,56	0,51	0,50	0.5
	12	0,80	0,49	0,44	0,42	0.31
	25	0,72	0,44	0,41	0,35	0.31
Arena + Zeolita	2	0,56	0,60	0,53	0,53	-
	5	0,56	0,55	0,52	0,52	0.49
	12	0,58	0,43	0,37	0,42	0.45
	25	0,66	0,70	0,63	0,47	0.74
Arena + Bentonita	2	0,83	0,60	0,49	0,50	-
	5	0,89	0,58	0,51	0,48	0.2
	12	0,58	0,46	0,43	0,38	0.84
	25	1,08	0,44	0,44	0,47	1.16

Nota: (a) las muestras fueron compactadas con agua destilada y luego ensayadas sucesivamente con agua destilada, solución de cloruro de calcio con concentración de 1 mol/m³, 10 mol/m³, 1000 mol/m³ y agua destilada nuevamente.

En la Figura 6.6 se presentan los resultados de conductividad hidráulica (*k*) en función del porcentaje de fracción de suelo fino obtenidos para las distintas muestras utilizando agua destilada como fluido permeante.

Para el caso de las muestras fabricadas con limo o zeolita como fracción fina, la disminución de la conductividad hidráulica es gradual y no presenta un quiebre muy marcado, mientras que para el caso de la bentonita el quiebre se produce cuando la presencia de finos está entre el dos y cinco por ciento, a partir de ese valor la disminución de la conductividad hidráulica con el porcentaje de finos presenta poco cambio y tienden a un valor asintótico.

Para el caso de las muestras de arena con un contenido de finos superior al 5% el valor de la conductividad hidráulica medido resulta similar a los valores típicos de conductividad hidráulica de muestras compuestas únicamente por partículas de suelo fino. Este resultado se da a partir de muestras con contenidos de finos superiores al 5%. En muestras con contenidos de finos superiores al 5% las propiedades de la misma empiezan a ser influenciada en gran medida por las propiedades de la fracción fina (Lambe y Whitman 1969).

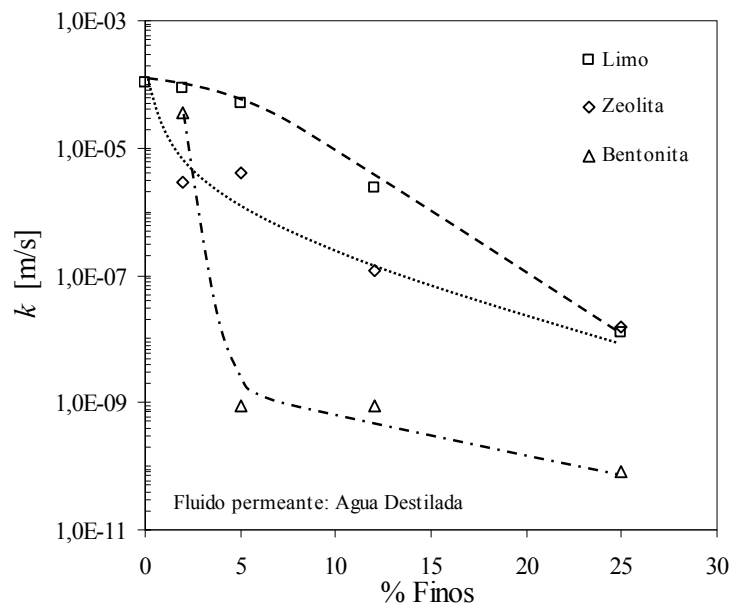


Figura 6.6: Conductividad hidráulica de mezclas de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con agua destilada.

En la Figura 6.7 se muestran los resultados de conductividad hidráulica determinados utilizando querosén como fluido permeante. Los valores de conductividad hidráulica obtenidos en este caso son similares a los obtenidos en muestras de arena con limo empleando agua destilada.

En las Figuras 6.8 y 6.9 se muestra idéntica información que en la figura anterior pero para muestras permeadas con aceite de parafina 90 y 180, respectivamente. En este caso los valores de conductividad presentan una disminución respecto de los medidos con querosén y a los de las muestras de arena y limo determinados con agua destilada.

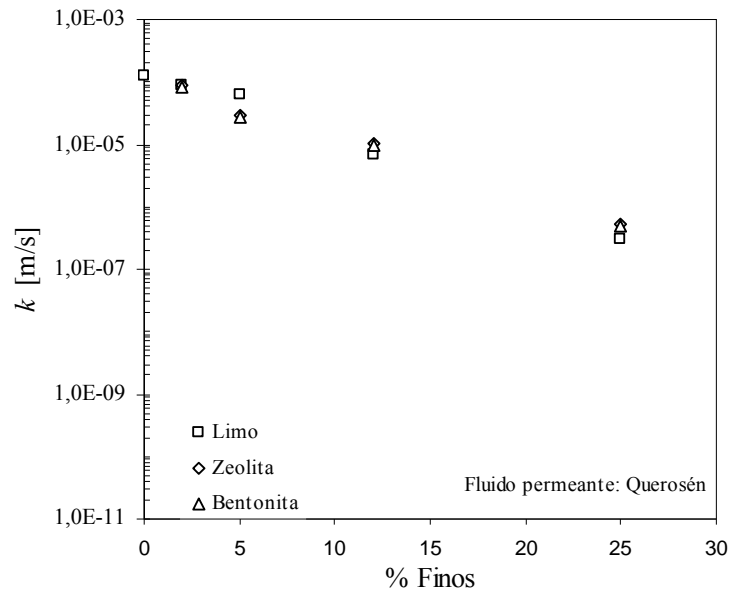


Figura 6.7: Conductividad hidráulica de mezclas de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con querosén.

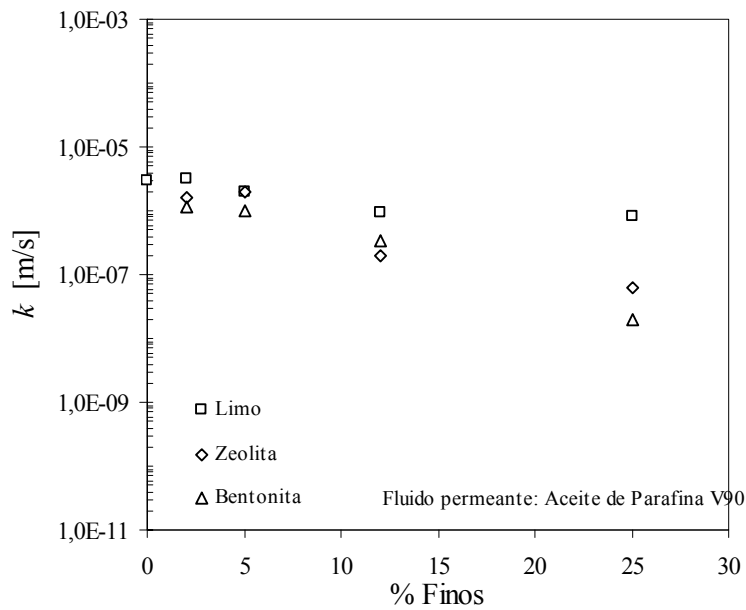


Figura 6.8: Conductividad hidráulica de las muestras de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con aceite de parafina AP90.

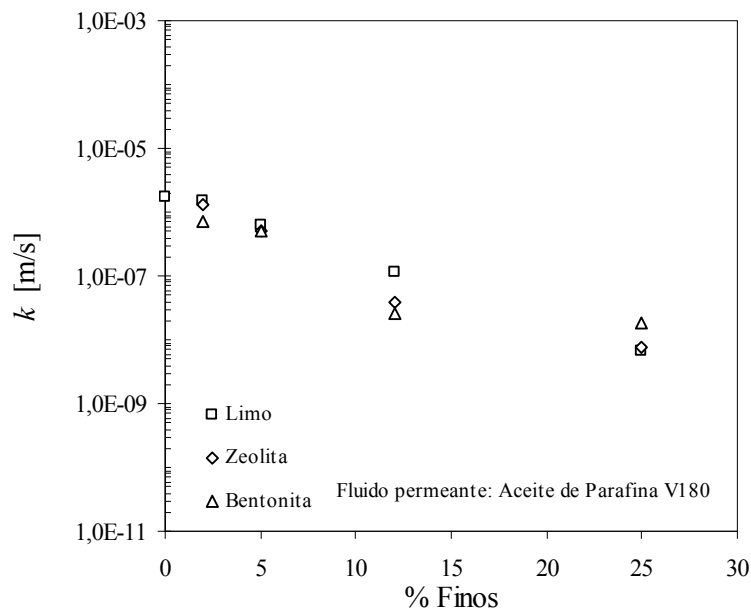


Figura 6.9: Conductividad hidráulica de las muestras de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con aceite de parafina AP180.

A diferencia de los ensayos realizados con fluidos orgánicos como fluido permeante, los ensayos realizados con las soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones fueron realizados siempre sobre la misma muestra de suelo. Primero se permeó la muestra de suelo con agua destilada y luego en forma sucesiva con la solución de cloruro de calcio con concentraciones crecientes de 1 mol/m³, 10 mol/m³ y 1000 mol/m³ y luego nuevamente con agua destilada.

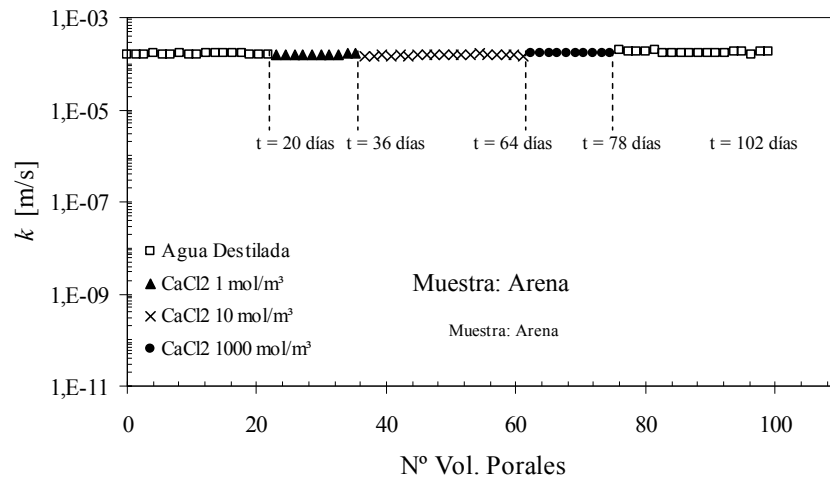
A la salida de la muestra se recolecta el fluido y se le mide la conductividad eléctrica. Este valor de conductividad eléctrica se considera representativo de la concentración iónica presente en el fluido poral al momento de la determinación de la conductividad hidráulica. El cambio de concentración en la solución se realiza una vez que se alcanza un valor estable en la medición de la conductividad hidráulica y de la conductividad eléctrica.

En la Figura 6.10 se indican los resultados obtenidos en la muestra de arena en tanto que en la Figura 6.11 se indican los resultados obtenidos en la muestra de arena con un 25% de partículas de zeolita.

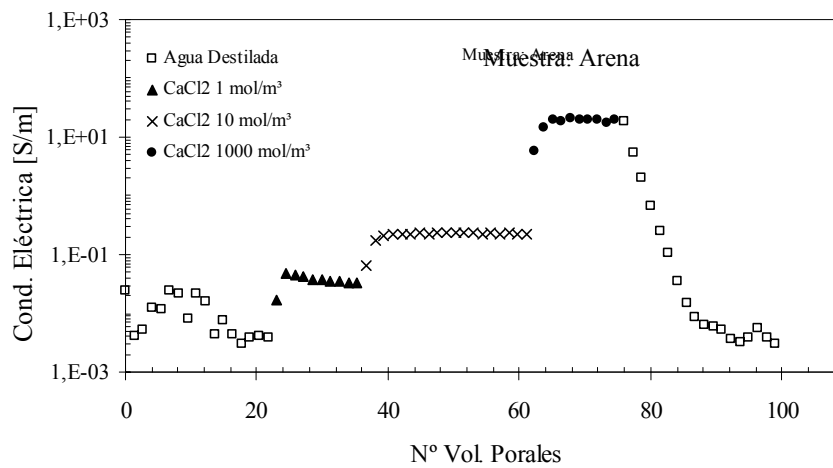
Es importante resaltar la diferencia en el resultado obtenido para estas dos muestras. En el caso de la muestra de arena gruesa no se evidencia ningún cambio en la

conductividad hidráulica (Figura 6.10a), sin embargo se tienen cambios importantes en los valores de la conductividad eléctrica (Figura 6.10b). Para el caso de la muestra con un 25% de zeolita los cambios en los valores de conductividad hidráulica (Figura 6.11a) guardan correspondencia con los cambios en la conductividad eléctrica del fluido recuperado (Figura 6.11b).

En el Anexo A se muestran las tendencias obtenidas en las muestras de arena con distintos contenidos y tipos de partículas finas.

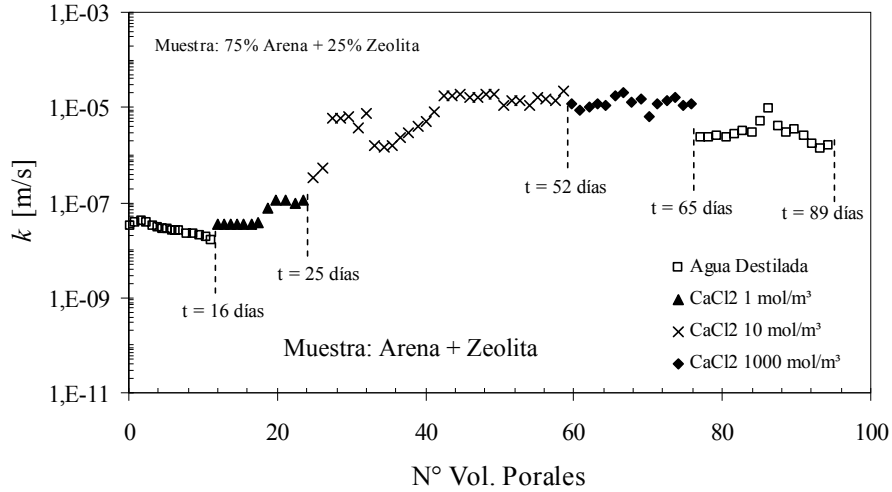


(a)

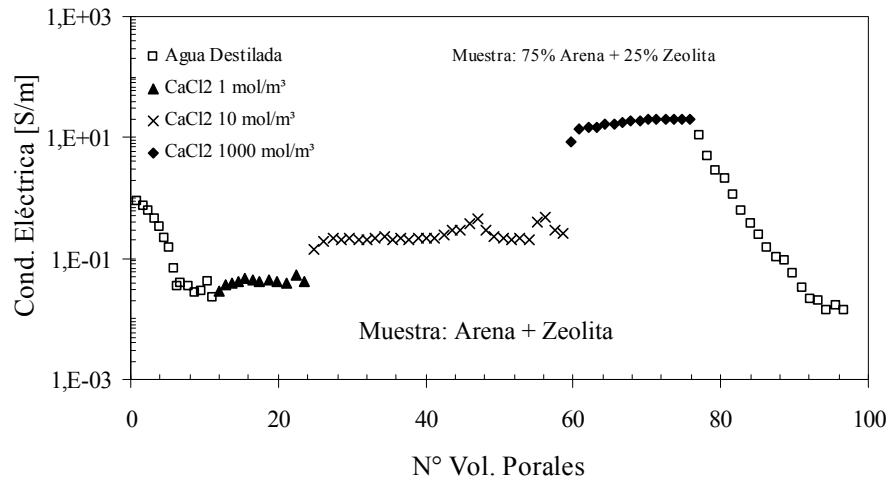


(b)

Figura 6.10: a) Conductividad hidráulica de la muestra de arena en función del número de volúmenes porales permeados para cada una de las soluciones, b) conductividad eléctrica del fluido recolectado a la salida de la muestra.



(a)



(b)

Figura 6.11: **a)** Conductividad hidráulica de la muestra con 25% de zeolita en función del número de volúmenes porales permeados para cada una de las soluciones, **b)** conductividad eléctrica del fluido recolectado a la salida de la muestra.

A partir de los resultados obtenidos y presentados en las figuras 6.10, 6.11 y Figuras A1 a A8 del Anexo A se tomó el promedio de las últimas cuatro determinaciones de conductividad hidráulica con cada concentración como el representativo para la muestra y fluido considerados. A partir de esto se puede determinar el valor de conductividad hidráulica para cada una de las muestras y cada solución electrolítica.

En las Figuras 6.12 a 6.14 se muestran los valores de conductividad hidráulica representativos de cada muestra y de cada concentración iónica empleada. Se puede

notar un importante incremento en los valores de conductividad hidráulica en las muestras con altos contenidos de partículas finas (12 y 25%) a medida que aumenta la concentración iónica, por otro lado los cambios son más importantes en las muestras con partículas de superficie específica alta.

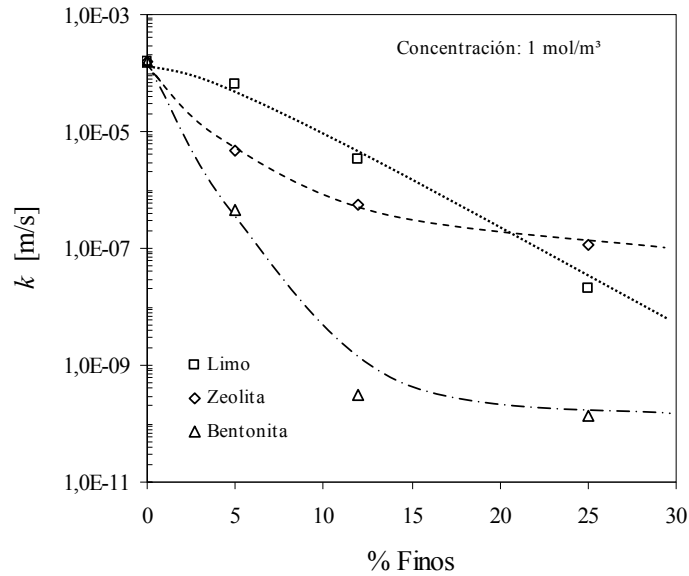


Figura 6.12: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl₂ de 1 mol/m³.

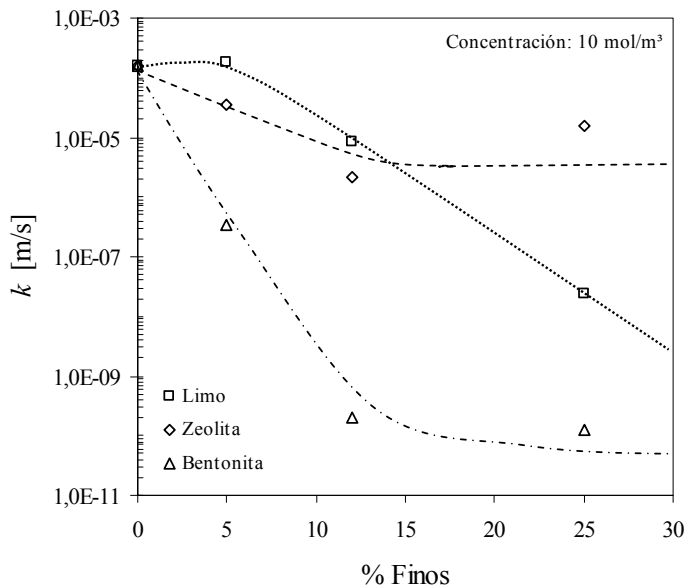


Figura 6.13: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl₂ de 10 mol/m³.

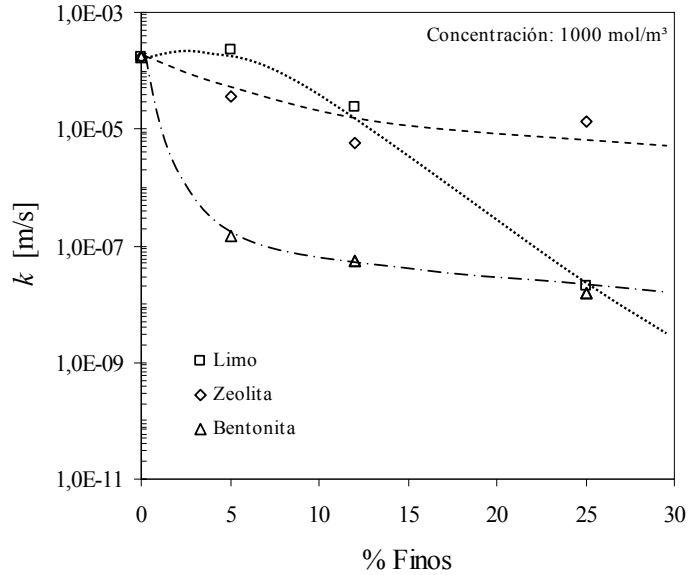


Figura 6.14: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl_2 de 1000 mol/m^3 .

6.3 Análisis y Discusión

6.3.1 Efecto de las propiedades del fluido en los límites de Atterberg

Tradicionalmente se consideran los límites de consistencia de los suelos como un indicador de los fenómenos de interacción entre el fluido y las partículas (Mitchell y Soga 2005). De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se verifica una disminución del límite líquido cuando las partículas de todos los suelos finos estudiados se ponen en contacto con los fluidos orgánicos (Figura 6.15). Junto con esto se verifica la pérdida total de plasticidad. Se evidencia una disminución del límite líquido con el aumento en la viscosidad dinámica, ambos parámetros representativos de la resistencia al corte del suelo por un lado y del fluido por otro. Esta tendencia se justifica por la naturaleza multifásica de los suelos en donde cada componente contribuye a las propiedades del conjunto.

En el caso de los suelos ensayados con las soluciones de CaCl_2 también se manifiesta una disminución del límite plástico (Figura 6.16a) y una marcada disminución del índice de plasticidad (Figura 6.16b) a medida que aumenta la concentración.

Los límites de consistencia dependen tanto de la interacción de las partículas con el fluido como de la interacción entre partículas (Seed *et al.* 1960a). Este tipo de

interacciones en las partículas de suelos finos y minerales arcillosos está controlado por los espesores de las dobles capas que se desarrollan y la magnitud de las fuerzas de interacción que se generan y determinan el tipo de microestructura que se puede dar entre las partículas del suelo (Seed *et al.* 1960a, Luckham y Rossi 1999, Palomino 2003, Schmitz *et al.* 2004).

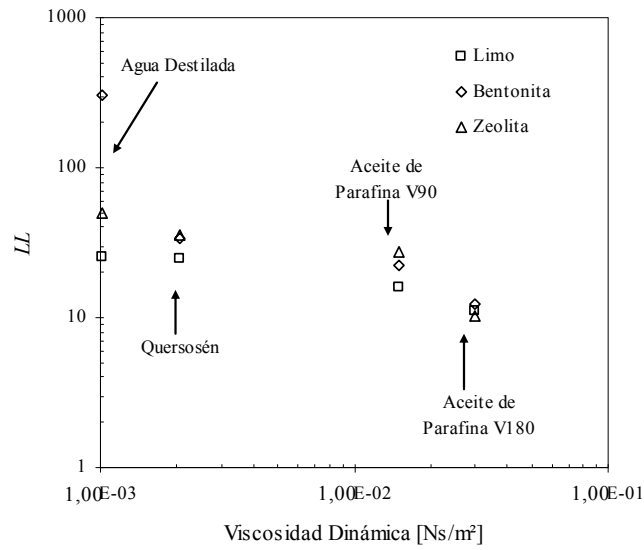


Figura 6.15: Cambio en el límite líquido de los suelos con el cambio en la viscosidad dinámica del fluido empelado en su determinación.

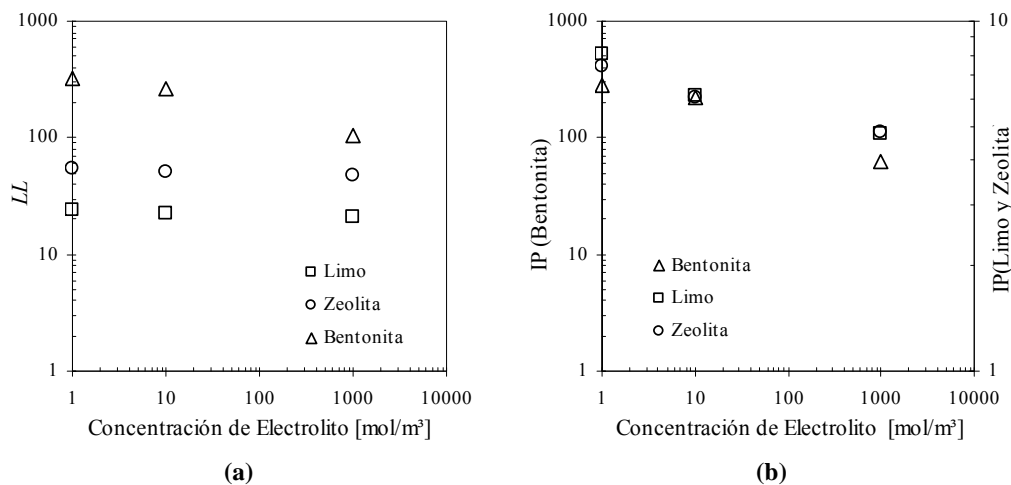


Figura 6.16: Cambio en los límites de Atterberg con el cambio en la concentración de electrolitos, **a)** límite líquido, **b)** índice de plasticidad.

Cuando se disminuye la permitividad dieléctrica del fluido que ocupa los poros, se tienen valores de la longitud de Debye – Hückel menores que para el caso de que los

poros estuviesen ocupados por agua (ecuación (2.8)). Esto sucede al poner en contacto las muestras de suelos con los fluidos orgánicos cuya permitividad dieléctrica real es aproximada a 2, lo que implica espesores de dobles capas esperados muchos menores que para el caso de que en los poros hubiese presencia de agua con un permitividad dieléctrica de 80.

Por otro lado, los espesores de doble capa dependen en forma inversa de la concentración de iones y del estado de oxidación de los mismos. Al aumentar la concentración de iones de cloruro de calcio en la solución que ocupa los poros del suelo se disminuye el espesor de doble capa esperado. Resultados similares fueron reportados Gleason *et al.* (1997) para montmorillonitas cálcicas y sódicas utilizando distintas soluciones de cloruro de sodio o de calcio. Estos investigadores también reportan que los cambios mayores se obtienen para el caso de las montmorillonitas sódicas en lugar de las cálcicas ya que el cambio en el espesor de la doble capa se debe tanto al aumento de la concentración de electrolito como al aumento del estado de oxidación en los casos en que se utiliza cloruro de calcio.

Para todos los casos estudiados se computaron las fuerzas de interacción utilizando las ecuaciones (2.15) y (2.16) y la Tabla (2.2) obteniéndose en todos los casos fuerzas netas resultantes de atracción y de mayor intensidad a menores valores de longitud de Debye-Hückel. Esto implica que disminuye la separación entre partículas y se favorece la tendencia a la formación de estructuras floculadas (Acar *et al.* 1985, Gnappagasam *et al.* 1995, Luckham y Rossi 1999, Santamarina *et al.* 2001).

Las menores separaciones entre partículas esperadas como consecuencia de la disminución del espesor de doble capa implica que hay menor espacio disponible para que sea ocupado por el fluido y en consecuencia se esperan contenidos de humedades inferior y menores valores de la humedad correspondiente al límite líquido (Seed *et al.* 1960a).

Por otro lado, se debe considerar que el límite líquido está estrechamente vinculado con la resistencia al corte no drenado de los suelos normalmente consolidados (Holtz y Kovacz 1981). Por definición el límite líquido es el estado de humedad para el cuál la muestra de suelo presenta una resistencia al corte no drenada entre 1,7 a 2 KPa (Seed *et al.* 1960a, Mitchell y Soga 2005).

La magnitud de los cambios en los valores de límites de consistencia indica la influencia de la superficie específica, ya que para una alta superficie específica (bentonita) los cambios son más importantes que para superficies específicas bajas (limo).

6.3.2 Viscosidad de las suspensiones de partículas y propiedades reológicas

A partir de los resultados presentados en las Figuras 6.2 a 6.5 resulta claro que todas las suspensiones estudiadas presentan un comportamiento no newtoniano, presentando disminución de la viscosidad con el aumento en la velocidad de medición. Tendencias similares fueron reportadas por Palomino (2003) para suspensiones de caolinita en soluciones de CINa con diferentes concentraciones. Esto se justifica en el hecho de que a mayores velocidades de aplicación del esfuerzo se rompen menos vínculos entre partículas y se mide la viscosidad de la suspensión pero la interacción se produce entre agregados de partículas.

La viscosidad de las suspensiones relativas a la viscosidad del fluido de base se pueden determinar mediante el modelo de Einstein (Ecuación 2.28) cuando el contenido de partículas es inferior a 0,2 (volumen de partículas/volumen total) (Viswanath *et al.* 2002). Cuando el contenido de partículas en la suspensión supera esos límites, la viscosidad relativa se puede determinar a partir del modelo de Dougherty – Krieger (Ecuación 2.30, Hiemenz y Rajagopalan 1997). Este modelo presenta dos parámetros tradicionalmente empleados como parámetros de ajustes para las suspensiones particulares que se representan. Estos parámetros son el contenido de partículas máximo que puede contener una suspensión, generalmente adoptado a partir de mediciones y simulaciones numéricas entre 0,63 y 0,76 (Hiemenz y Rajagopalan 1997, Adamzyck *et al.* 2004) y la viscosidad intrínseca ($[\mu]$) definida en forma teórica de acuerdo a la ecuación 6.1 (Hiemenz y Rajagopalan 1997).

$$[\mu] = \lim_{\theta_p \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1 \right)}{\theta_p} \quad (6.1)$$

En la Figura 6.17 se muestran los resultados obtenidos para suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita en agua destilada y querosén para diferentes contenidos de partículas y para velocidades de medición de 10,5; 1,05 y 0,21 (1/s). Para los casos de suspensiones en los aceites de parafina y para suspensiones de bentonita en soluciones

con distintas concentraciones de cloruro de calcio se obtuvieron tendencias similares (Figuras 6.18 y 6.19). Es claro que la representación gráfica de los datos en estas figuras no presentan una tendencia lineal con pendiente 2,5 tal como corresponde al modelo de Einstein. Las líneas sólidas presentadas en la Figura 6.17 representan la respuesta del modelo de Dougherty – Krieger que mejor ajustan a los datos experimentales.

En la Figura 6.18 se presenta la misma información que para el caso anterior pero considerando solamente las mediciones realizadas a una velocidad de 10,5 (1/s). En la Figura 6.18a se muestra el cambio en la viscosidad relativa para suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita en agua destilada en tanto que en la Figura 6.18b se muestra idéntica información pero con suspensiones realizadas en querosén. Para los mismos contenidos volumétricos de partículas las viscosidades relativas de las suspensiones son más altas en el caso de partículas de mayores superficies específicas. Esta tendencia es notoria en el caso de las suspensiones realizadas en agua destilada en tanto que para el caso de las suspensiones en los fluidos orgánicos no se registran diferencias importantes.

Estas diferencias de comportamiento se atribuyen a los efectos de interacción entre el fluido y las partículas y entre partículas. En el caso de las suspensiones en agua destilada se esperan fuerzas de repulsión entre partículas importantes. Debido a la magnitud de estas fuerzas se forman estructuras entre partículas del tipo dispersas. Estas estructuras dispersas se caracterizan por fuerzas repulsivas entre partículas y mayores separaciones. Esto se manifiesta en un aumento en la viscosidad de la suspensión por la dificultad que presenta el deslizamiento relativo entre partículas y por la magnitud del efecto de las interacciones cara – cara entre partículas las cuáles son más importantes en partículas de mayores superficies específicas.

Para el caso de las suspensiones en los fluidos orgánicos, los espesores de Debye son menores que en el caso de soluciones inorgánicas debido a la baja constante dieléctrica de los fluidos orgánicos. En este caso al no manifestarse los efectos de interacción superficial ante lo cual el comportamiento es similar sin importar la superficie específica de las partículas en suspensión.

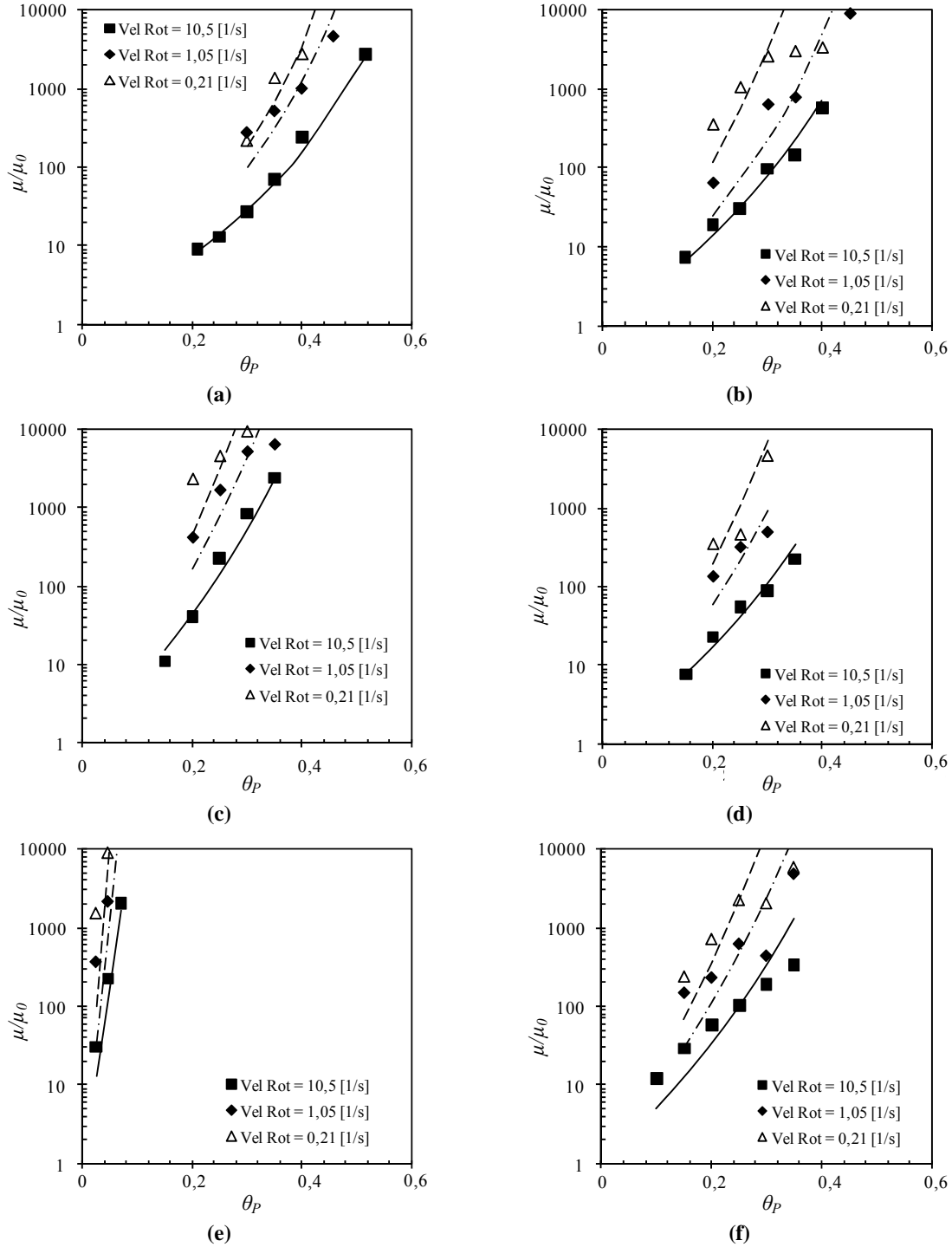


Figura 6.17: Relación entre la viscosidad relativa de la suspensión y el contenido volumétrico de partículas, a) suspensión de partículas de limo en agua destilada, b) suspensión de partículas de limo en querosén, c) suspensión de partículas de zeolita en agua destilada, d) suspensión de partículas de zeolita en querosén, e) suspensión de partículas de bentonita en agua destilada, f) suspensión de partículas de bentonita en querosén.

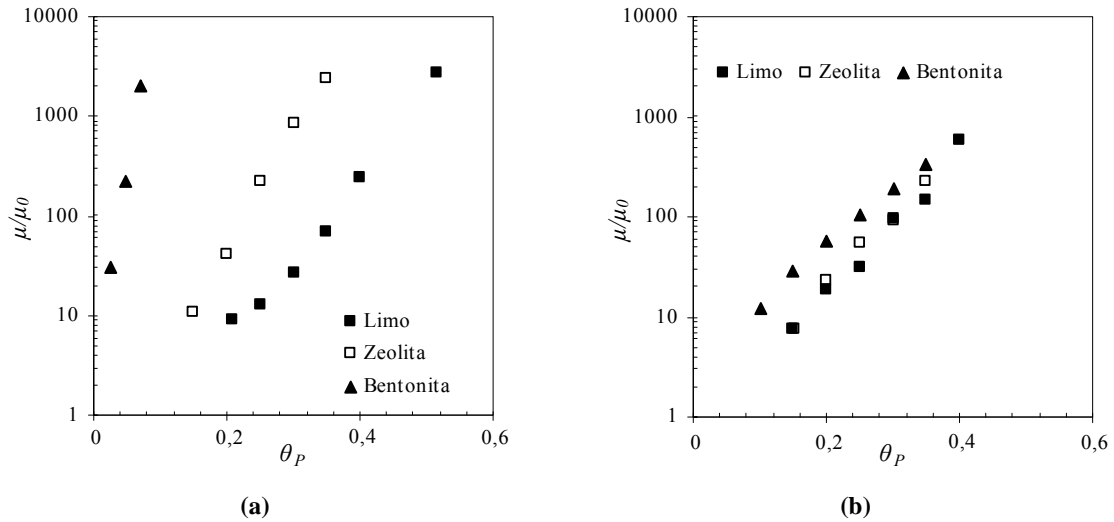


Figura 6.18: Cambio en la viscosidad relativa de las suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita para velocidades de medición de 10,5 (1/s), **a)** suspensiones en agua destilada, **b)** suspensiones en querosén.

En la Figura 6.19 se compara el cambio en la viscosidad relativa en las suspensiones en agua destilada y los tres fluidos orgánicos estudiados. Se puede observar que para el caso de las suspensiones de partículas de limo los resultados de viscosidad relativa obtenidos son muy similares sin importar el tipo de fluido (Figura 6.19a). Para el caso de la suspensiones de partículas de zeolita, para bajos contenidos volumétricos se obtiene una tendencia similar al limo, pero a medida que aumenta la concentración de partículas las viscosidades relativas para el caso de suspensiones en agua destilada aumentan en mayor medida que el caso de las suspensiones en los fluidos orgánicos (Figura 6.19b). Para el caso de las suspensiones de bentonita las diferencias se magnifican. En este último caso las respuestas son muy diferentes cuando se trata de suspensiones en agua destilada que cuando se trata de suspensiones en fluidos orgánicos.

En la Figura 6.20 se muestra idéntica información que en la Figura 6.19 pero en este caso se representa el cambio en la viscosidad relativa para partículas de bentonita puestas en suspensión en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. Se debe notar como disminuye la viscosidad relativa a medida que aumenta la concentración de electrolitos en la solución. Esto se debe a que a medida que aumenta la concentración de electrolitos disminuyen los espesores de las dobles capas y en consecuencia se posibilita la formación de estructuras floculadas ya que las partículas pueden estar más cercas unas de otras y se incrementan las fuerzas atractivas netas. Por

la forma en que se mide la viscosidad mediante viscosímetros rotativos, al girar el husillo en estructuras floculadas lo que hace es romper algunos vínculos entre las partículas, por lo que se mide la interacción entre flóculos formados por agrupaciones de partículas y no la interacción directa entre las partículas como cuando se tienen situaciones de estructuras de partículas dispersas.

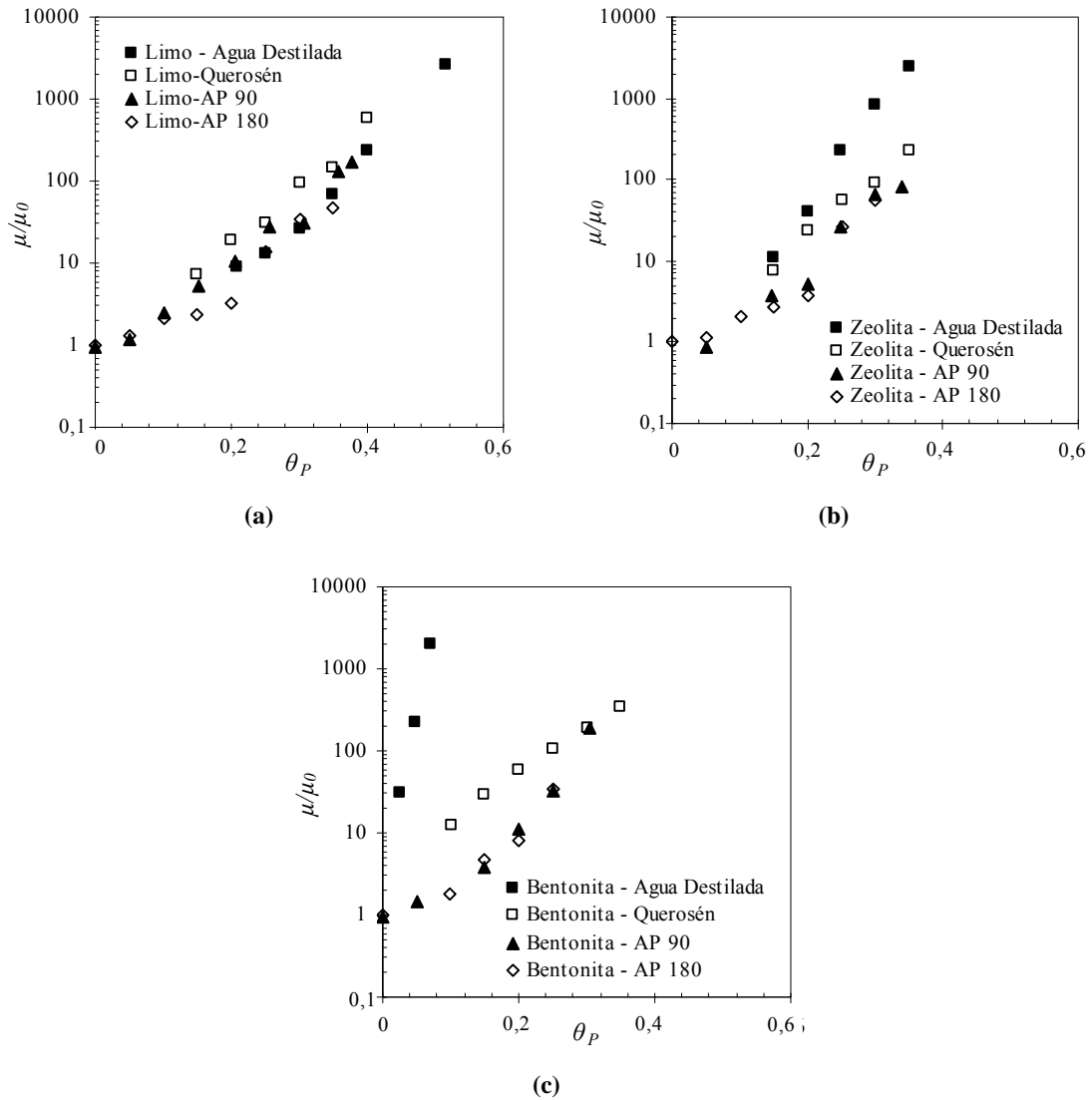


Figura 6.19: Cambio en la viscosidad relativa en suspensiones en agua destilada, querosén, aceite de parafina 90 y aceite de parafina 180, **a)** suspensiones de partículas de limo, **b)** suspensiones de partículas de zeolita, **c)** suspensiones de partículas de bentonita.

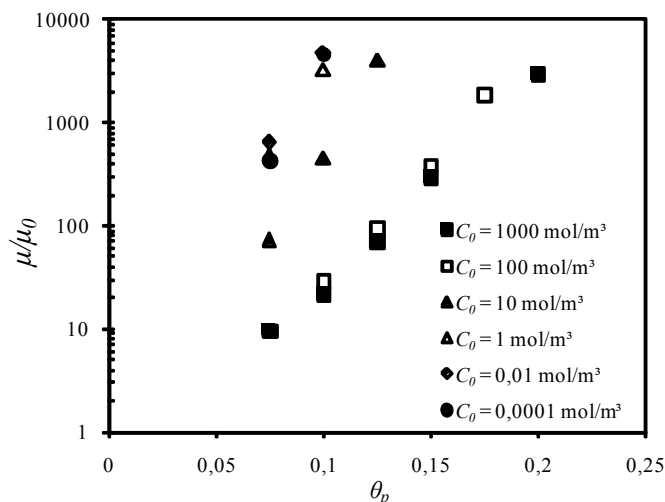


Figura 6.20: Cambio en la viscosidad relativa de suspensiones de partículas de bentonita en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones.

Las diferencias en el comportamiento de las suspensiones se deben a fenómenos de interacción por las fuerzas eléctricas entre las partículas entre sí y las partículas con las moléculas del fluido circundante. El desvío del comportamiento esperado se denomina efecto electroviscoso (Capítulo 2). Es usual representar y cuantificar los efectos electroviscosos mediante la determinación por ajuste de la viscosidad intrínseca en el modelo de Dougherty – Krieger (Hiemenz y Rajagopalan 1997, Adamczyk *et al.* 2004, Amorós *et al.* 2010). En la Figura 6.21a se muestran los valores de viscosidad intrínseca determinados en suspensiones de zeolita, limo y bentonita en agua destilada y en los tres fluidos orgánicos utilizados en función de la viscosidad dinámica del fluido en el cuál se realiza la suspensión de partículas. Por otro lado en la Figura 6.21b se muestran los valores de la viscosidad intrínseca determinados para suspensiones de bentonita en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones.

Del análisis de las figuras surge que para el caso de las suspensiones de limo la viscosidad intrínseca aumenta cuando se pasa de trabajar con agua destilada a fluidos orgánicos, en tanto que para las suspensiones de zeolita y bentonita la viscosidad intrínseca disminuye cuando se trabaja con los fluidos orgánicos en relación a la determinada para las suspensiones realizadas en agua destilada. Esto sugiere que la magnitud de los efectos de interacción eléctricos es de gran importancia en el caso de las suspensiones en agua destilada y de mayor magnitud a mayor superficie específica de las partículas en suspensión.

Por otro lado, la viscosidad intrínseca también manifiesta una disminución a medida que aumenta la concentración de cloruro de calcio para las suspensiones de bentonita. En la Figura 6.21b se puede apreciar un cambio en la pendiente de la variación para concentraciones superiores a 1 mol/m³, lo cuál indica un cambio en la estructura de las partículas, de dispersas para concentraciones menores a 1 mol/m³ a floculadas para concentraciones superiores. Esto confirma las tendencias obtenidas mediante las determinaciones de los límites de consistencia.

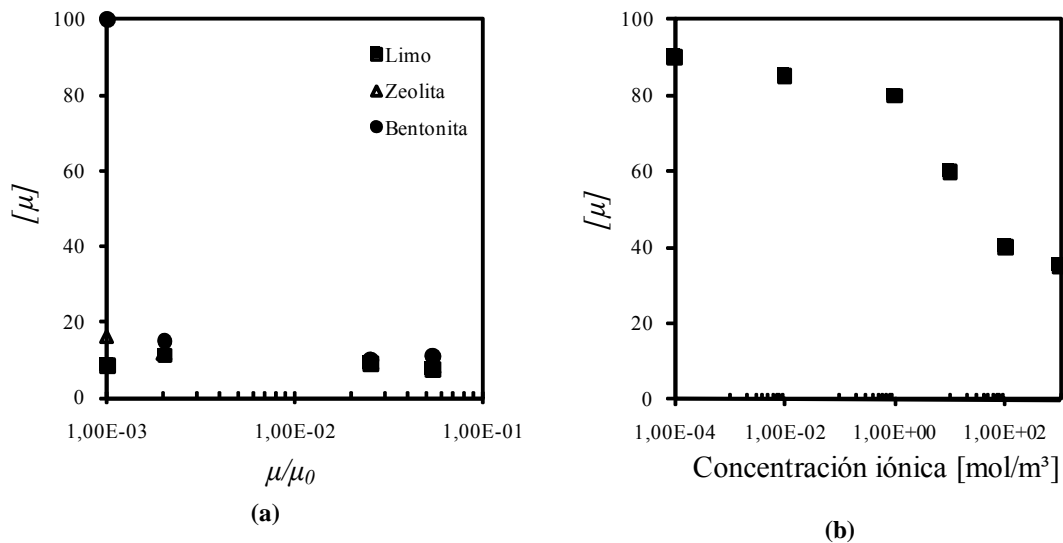


Figura 6.21: Viscosidad intrínseca de las suspensiones, **a)** suspensiones de diferentes partículas en agua destilada, querosén, aceite de parafina 90 y aceite de parafina 180, **b)** suspensiones de partículas de bentonita en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones.

Existe mucho trabajo realizado tendiente a cuantificar los efectos electroviscosos en las propiedades reológicas de las suspensiones (Adamczyk *et al.* 2004, Amorós *et al.* 2010). Sin embargo, es muy difícil cuantificar e identificar en forma independiente los efectos viscosos primarios, secundarios y terciarios. En función de los resultados obtenidos en este trabajo no es posible identificar si los fenómenos que se observan se deben a procesos electroviscosos primarios o secundarios. Sin embargo considerando los resultados obtenidos se puede decir que los efectos son proporcionales a alguna potencia de la permitividad dieléctrica del fluido, al potencial eléctrico de las partículas, al espesor de la doble capa difusa formada e inversamente proporcional al tamaño de las partículas y la viscosidad dinámica del fluido. Estas apreciaciones coinciden con algunas formulaciones disponibles para la cuantificación de estos fenómenos (Hiemenz y Rajagopalan 1997). A partir de estas formulaciones se puede deducir que para estos

casos el efecto electroviscoso primario es despreciable y que los fenómenos observados se deben principalmente a los efectos electroviscosos secundarios caracterizados por las interacciones entre las dobles capas difusas de las partículas, en tanto que fenómenos del tipo terciario no se manifiestan ya que no existen polielectrolitos puestos en juego en estos ensayos.

6.3.3 Efecto de la interacción fluido – partícula en la permeabilidad

El fluido permeante puede afectar el flujo en medios porosos por dos motivos: a) viscosidad y densidad del líquido, b) debido al efecto de la interacción fluido–partícula.

Para evidenciar los efectos de interacción fluido–partícula y eliminar la influencia de las propiedades físicas de los fluidos, en lo que sigue se trabajará con la permeabilidad intrínseca K (ecuación 2.18), la cual se asume como una propiedad del medio poroso y se calcula a partir de las conductividades hidráulicas medidas. Esto último implica que un cambio en la permeabilidad intrínseca sólo se debe a un cambio en la estructura del medio. Esta es la línea que se sigue en el análisis de los resultados debido a que los ensayos fueron realizados sobre muestras diferentes, por lo tanto no se puede garantizar que todas poseen la misma estructura; aunque, según se presentó en la Tabla 6.1, se trabaja en un rango de relaciones de vacíos muy estrecho, atribuibles a posibles errores experimentales en la confección de las muestras.

En la Figura 6.22a se presentan las permeabilidades intrínsecas de las diferentes muestras de suelo determinadas con agua destilada. En la misma se observa que para suelos con igual contenido de finos, pero diferente mineralogía, el valor de la permeabilidad intrínseca cambia entre tres y cuatro órdenes de magnitud para un contenido de finos superior al 5%.

Las diferencias en los valores de permeabilidad se atribuyen a diferentes estructuras debidos a los efectos de interacción fluido–partícula, ya que los efectos de viscosidad y densidad ya son tenidos en cuenta en la obtención de K . Si se considera sólo la presencia de una capa molecular de agua rodeando las partículas finas y fuertemente adsorbidas a las mismas, se tienen humedades del 20%; 1,7% y 0,02% para bentonita, zeolita y limo respectivamente. Esto afecta notablemente la microestructura final del medio poroso, la cual de acuerdo a la humedad y energía de compactación puede ser floculada o dispersa (Seed *et al.* 1960a, Lambe y Whitman 1969).

El efecto de la interacción por formación de doble capa cuando las muestras se ensayan con agua destilada es más notable si se considera el estrecho rango en que se encuentran los valores de permeabilidad determinados con los fluidos orgánicos no polares en las muestras con diferentes tipos de finos (Figuras 6.22b, 6.22c y 6.22d). Cuando se utilizaron fluidos orgánicos no hubo formación de dobles capas por lo que las estructuras logradas para los diferentes finos fueron similares. Más aún, todos los valores de permeabilidad determinados con fluidos orgánicos se localizan en una franja de dos órdenes de magnitud, mientras que los determinados con agua destilada se localizan en una franja de seis órdenes de magnitud.

A partir del cálculo de la permeabilidad intrínseca se logra independencia de los efectos de las características físicas de los fluidos (viscosidad y densidad). Las diferencias entre las permeabilidades intrínsecas de la misma muestra determinadas con dos fluidos diferentes es un indicador de la magnitud de los fenómenos de interacción entre el fluido permeante y las partículas. En la Figura 6.23 se presentan los valores de conductividad hidráulica de cada muestra determinados con los distintos fluidos y las permeabilidades correspondientes.

Para el caso de las muestras con limos como fracción fina (Figura 6.23a y 6.23b) las mayores conductividades hidráulicas se obtienen cuando se permea el suelo con querosén, mientras que con agua presenta conductividades intermedias a pesar de que las muestras ensayadas con querosén tienen menor relación de vacíos, esto se debe a la ausencia de efectos de interacción entre las moléculas del fluido y las partículas de la fracción fina.

En todas las muestras con contenidos de finos superiores al 12 % los efectos de interacción se vuelven muy importantes, lo cual se evidencia en las diferencias de permeabilidad. Además, estas diferencias son más importantes a medida que aumenta la superficie específica del suelo.

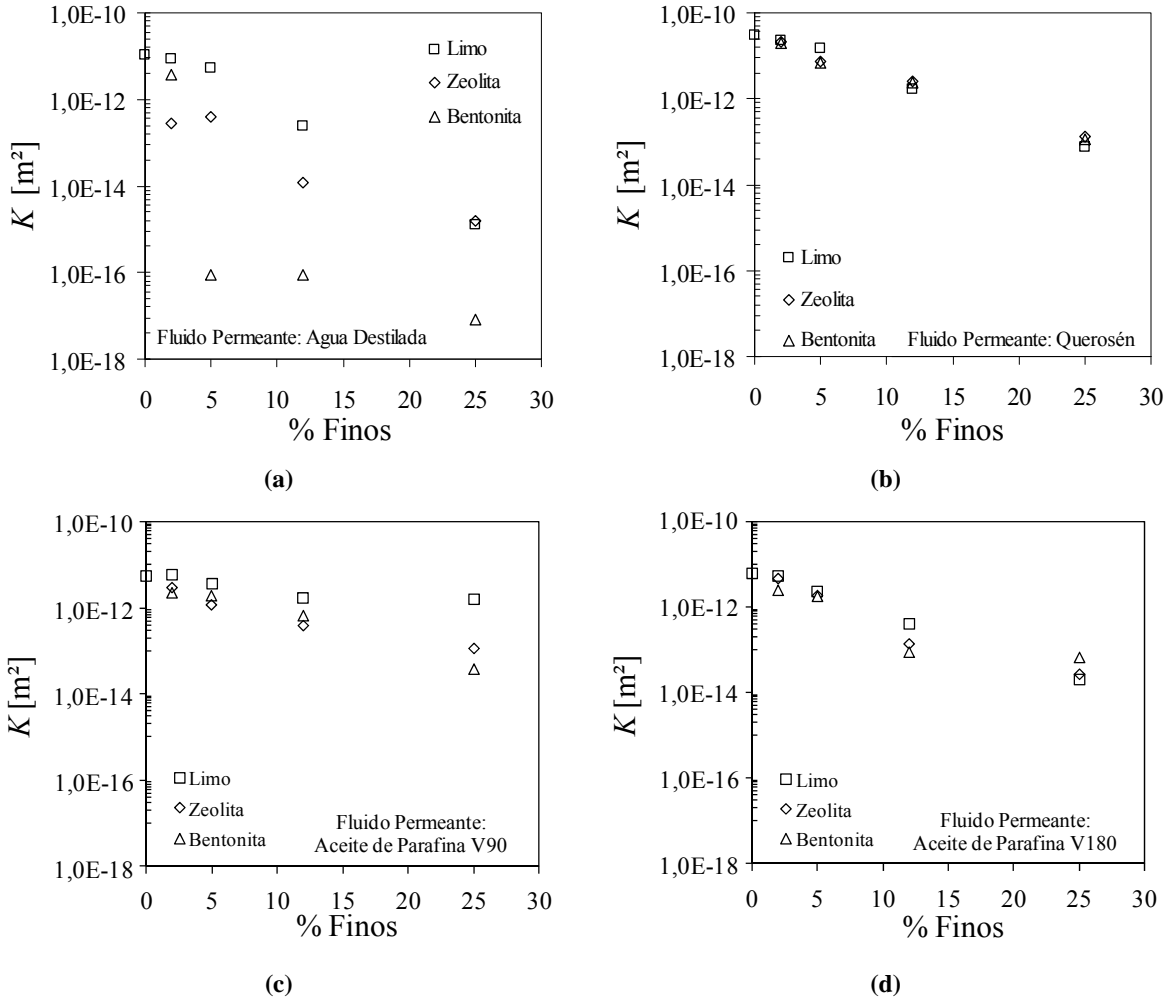


Figura 6.22: Permeabilidad intrínseca de arena con finos determinadas con: **a)** agua destilada, **b)** querosén, **c)** aceite de parafina V90. **d)** aceite de parafina V180.

En las Figuras 6.23 se presentan los resultados de permeabilidad intrínseca obtenidos para las muestras de arena mezclada con limo, zeolita y bentonita permeadas con soluciones de cloruro de calcio con tres concentraciones diferentes. La permeabilidad de las muestras aumentó a medida que se incrementaron las concentraciones iónicas en la solución permeante. Esto se adjudica a la disminución en los espesores de las dobles capas difusas y al aumento de las fuerzas atractivas entre partículas, lo que favorece la formación de estructuras floculadas y en consecuencia más permeables. El cambio en la permeabilidad intrínseca, propiedad únicamente del medio poroso, permite suponer que existen cambios en la microestructura del medio cuando se sustituye el agua destilada por la solución de cloruro de calcio.

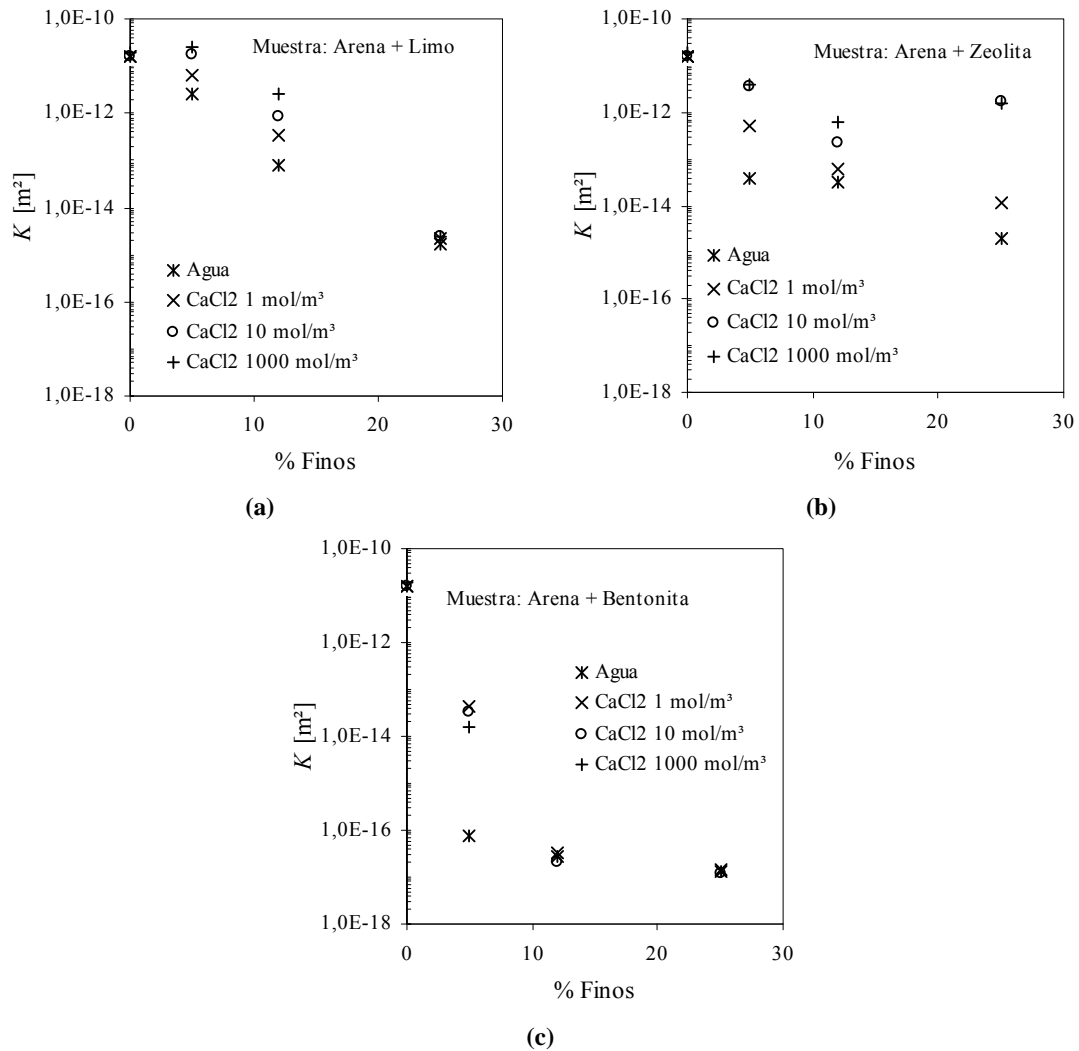


Figura 6.23: Permeabilidad intrínseca determinada con soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. **a)** Muestras de arena con limo, **b)** muestras de arena con zeolita, **c)** muestras de arena con bentonita.

A partir de los resultados presentados en las Figuras 6.10 y 6.11, se determinó la variación de la conductividad hidráulica en función de la conductividad eléctrica del fluido recuperado. En las Figuras 6.24 y 6.25 se presentan las tendencias obtenidas.

En el caso de la muestra de arena (Figura 6.24) no se pueden distinguir cambios en los valores de conductividades hidráulicas medidos con agua destilada antes y después de realizar el flujo de las soluciones iónicas. En cambio, para el caso de la muestra con un 25% de zeolita (Figura 6.25) existen diferencias cercanas a dos órdenes de magnitud entre las conductividades hidráulicas determinadas con agua destilada antes y después del flujo de las soluciones. Como las conductividades eléctricas del fluido recuperado resultaron idénticas, se infieren iguales concentraciones iónicas en el fluido, por lo que

se lo elige como patrón de comparación. Similares tendencias fueron obtenidas en todos los ensayos, dependiendo de la magnitud de cambio en la conductividad hidráulica, del tipo de suelo y de la densidad inicial de la muestra. En el Anexo C se presentan los resultados obtenidos en cada una de las mezclas estudiadas.

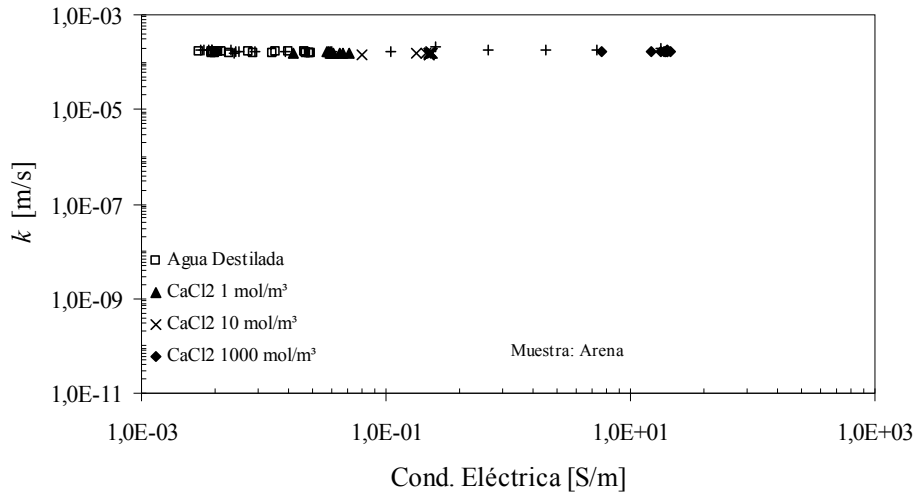


Figura 6.24: Variación de la conductividad hidráulica con la conductividad eléctrica del fluido recuperado a la salida de la muestra de arena.

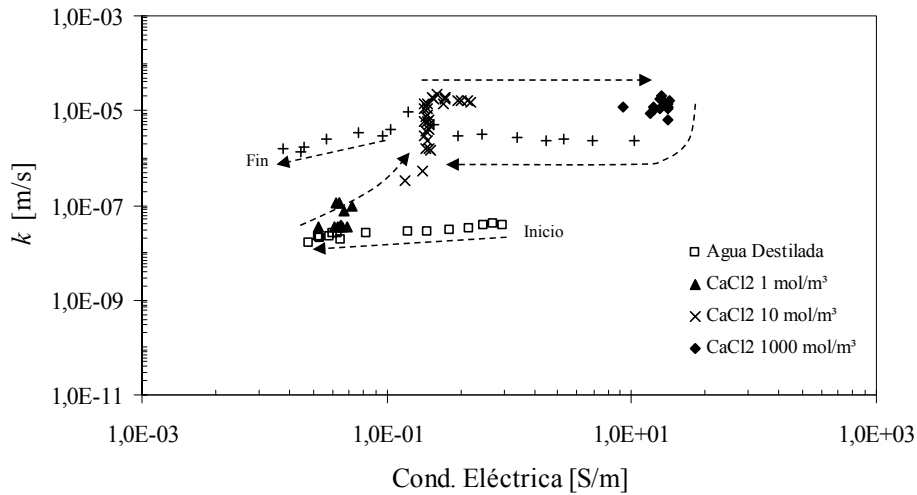
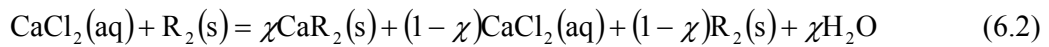


Figura 6.25: Variación de la conductividad hidráulica con la conductividad eléctrica del fluido recuperado a la salida de la muestra de arena con 25% zeolita.

Las diferencias entre las conductividades hidráulicas con agua destilada determinadas antes y después del permealto con las soluciones de cloruro de calcio guardan relación con la magnitud de la interacción fluido-partícula, es decir, que en general se verificó

mayores diferencias para suelos con mayor superficie específica. Este comportamiento se atribuye a dos causas posibles. Por un lado, se puede adjudicar la mayor conductividad hidráulica al cambio de estructura debido a la disminución del espesor de las dobles capas difusas con el aumento de la concentración iónica. Sin embargo, al medir por segunda vez con agua destilada, la concentración iónica en el fluido permeante es nula, por lo que las dobles capas deberían ensancharse nuevamente. Esto no sucede debido a que los iones de calcio incorporados durante el permeado se encuentran fuertemente adsorbidos a las superficies minerales y no son desplazados fuera de la muestra por el flujo del agua destilada.

La reacción de adsorción de iones de calcio por parte de las superficies minerales es posible, mientras que la reacción de desorción no lo es. Esto se puede demostrar planteando el cambio en la energía libre de Gibbs de las reacciones químicas. La reacción de adsorción de iones de calcio por parte de la superficie mineral se puede escribir como:



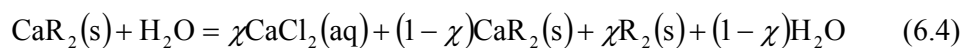
En donde χ es la eficiencia de la reacción y R hace referencia a las terminales de las partículas sólidas disponibles para la reacción. El parámetro χ permite considerar que no todos los iones que se introducen en la muestra son adsorbidos a la superficie mineral ni que toda la superficie mineral terminará cubierta de iones de calcio. El planteo del cambio en la energía libre de Gibbs se realiza considerando las energías libres estándar de los compuestos obtenidos de la bibliografía y presentados en el Capítulo 2.

Por lo tanto, el cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción propuesta en la ecuación (6.2) resulta:

$$\Delta G_B^0 = \sum_{\text{productos}} G_B^0 - \sum_{\text{reactivos}} G_B^0 = -242,4\chi \quad (6.3)$$

El resultado de la ecuación (6.2) muestra que el cambio en la energía libre de Gibbs es directamente proporcional a la eficiencia de la reacción. Se debe notar que el coeficiente de proporcionalidad es negativo, con lo que cualquiera que sea la eficiencia de la reacción planteada la reacción de izquierda a derecha siempre será posible.

Si se considera la reacción que se da cuando se cambia la solución de cloruro de calcio como fluido permeante por agua destilada y se considera que hay arrastre de iones de calcio, la reacción química resulta:



En el planteo de la ecuación (6.4) también se considera que la reacción no es total. El cálculo del cambio en la energía libre cuando se considera la reacción de izquierda a derecha se da en la ecuación (6.5).

$$\Delta G^0 = \sum_{\text{productos}} G^0 - \sum_{\text{reactivos}} G^0 = 242,4\chi \quad (6.5)$$

Este resultado muestra que cualquiera sea la eficiencia de la reacción, el cambio en la energía libre es positivo, por lo que la reacción no sucederá en el sentido planteado salvo que se incorpore energía al sistema.

Si el cambio de la energía libre es nulo, el sistema se encuentra en equilibrio químico, lo que no implica que no haya adsorción o desorción, sino que ambas se producen en tasas iguales. Por otro lado, cuando un sólo catión de calcio hidratado es adsorbido por la superficie mineral, la carga eléctrica de la misma no va a poder ser balanceada por una molécula de agua libre en forma espontánea, sino que deberá incorporarse energía al sistema.

Si se considera la posibilidad de reemplazar los cationes de calcio por cationes de sodio la reacción resulta ser no espontánea, lo que se condice con la posición relativa de estos cationes en la serie liotrópica presentada en el Capítulo 2. Sin embargo, en la práctica, esto puede ocurrir sólo en el caso de que las concentraciones de sodio sean mucho mayores que las de calcio. Estas reacciones no espontáneas también pueden ocurrir debido a actividad bacteriana. Mitchell y Soga (2005) encontraron que aumentando la temperatura de arcillas marinas en aproximadamente 15° C el reemplazo y desplazamiento de cationes aumenta en un 13%.

Otro fenómeno al que se puede atribuir el aumento de conductividad hidráulica es a la posibilidad de que la muestra de suelo se contraiga al disminuir el espesor de las dobles capas y aumentar las fuerzas de atracción entre partículas, generando cambios volumétricos que al estar la muestra en un permeámetro de pared rígida permite la aparición de fisuras que no se cierran cuando se reemplaza la solución iónica por agua destilada. Estas fisuras pueden ser pequeñas e incluso no detectables a simple vista, pero alcanzan a modificar el valor de conductividad hidráulica. Sin embargo de acuerdo a lo observado durante el desarmado de las muestras estudiadas, no se pudo detectar separación de las mismas con las paredes del permeámetro, ni se detectaron fisuras

visibles a ojo desnudo. Este resultado es de suma importancia para cualquier problema de derrame de sustancias contaminantes polares con altos contenidos de sales, o bien para el caso de suelo formando parte de barreras de contención de fluidos con altas concentraciones iónicas. En ambos casos se deberán considerar las características del suelo antes de que entre en contacto con el líquido y se deberá evaluar en que condición final quedará luego de que se manifiesten efectos producidos por la interacción fluido-partícula.

Finalmente, en la Figura 6.26 se muestra la variación de la permeabilidad intrínseca de mezclas de arena con finos medida con fluidos orgánicos y agua destilada en función de la relación de vacíos. De acuerdo al modelo de Kozeny – Carman en ausencia de interacciones de importancia la permeabilidad intrínseca guarda una relación lineal con $e^3/(1+e)$ (Ecuación 2.21). En la figura se puede apreciar que para las situaciones en las que se emplearon los fluidos orgánicos los resultados presentan una tendencia lineal, mientras que para el caso en que se empleó agua destilada la tendencia no es clara debido a los efectos de interacción que tienen lugar durante el proceso de flujo.

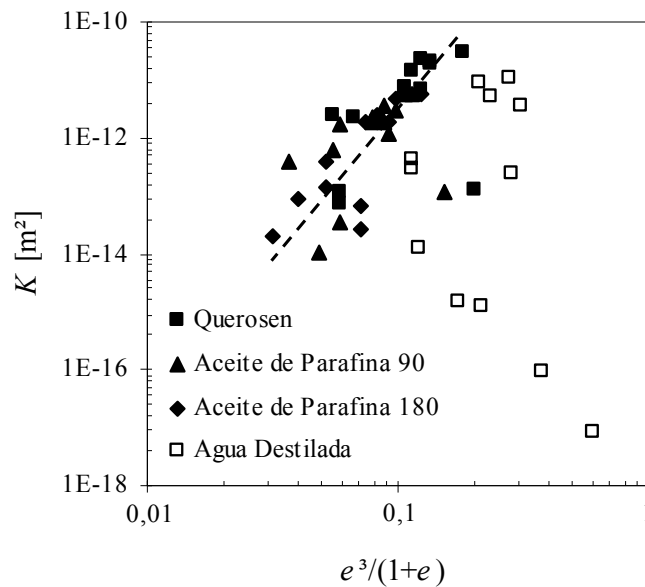


Figura 6.26: Efecto de la función de Kozeny – Carman de la relación de vacíos en la permeabilidad intrínseca medida con fluidos orgánicos y con agua destilada para las muestras de arena con diferentes contenidos de limo, zeolita o bentonita.

6.3.4 Conductividad hidráulica y viscosidad relativa

En los casos en los que la permeabilidad intrínseca (K) puede considerarse como una propiedad del medio poroso, la conductividad hidráulica (k) del medio respecto a un fluido se puede predecir a partir de la conductividad determinada con un fluido diferente y la relación de viscosidades dinámicas (μ) y de las densidades (ρ):

$$k_j = k_i \frac{\mu_i \rho_j}{\rho_i \mu_j} \quad (6.6)$$

En todos los casos la aplicación de esta metodología depende de la relevancia de los mecanismos de interacción fluido – partícula. La Figura 6.27 muestra la conductividad hidráulica de mezclas de arena con finos calculada mediante el uso de la ecuación (6.6) a partir de valores medidos con agua destilada como fluido permeante. Las líneas de punto indican los límites definidos como ± 1 orden de magnitud de error. Este error puede considerarse aceptable en las predicciones en el campo de la geotecnia (Benson 1993, Duncan 2000). Solamente las predicciones realizadas para las muestras de arena-limo presentan desvíos menores que un orden de magnitud (Figura 6.27a) a su vez la dispersión de las predicciones aumenta para las muestras de arena-zeolita (Figura 6.27b) y arena bentonita (6.27c). Esto se debe a la mayor superficie específica de las partículas de bentonita y zeolita respecto de las del limo. Debido a las superficies específicas más importantes, se tiene mayor cantidad de moléculas de agua involucradas en la formación de las dobles capas y en consecuencia limita la aplicación de este método.

La Figura 6.27d presenta la conductividad hidráulica calculada utilizando la ecuación (6.6) a partir de la conductividades hidráulicas medidas con querosén. Se puede apreciar que en este caso únicamente los valores de conductividad hidráulicas predichos para agua destilada son los que se ubican fuera de los límites definidos como válidos. Esto se debe a que para el caso del querosén y los aceites de parafina no se producen fenómenos de interacción fluido-partícula de magnitud importante. Esto implica que la conductividad hidráulica de un suelo frente a un fluido orgánico puede ser determinada a partir de la conductividad hidráulica del mismo suelo ensayado con otro fluido no polar.

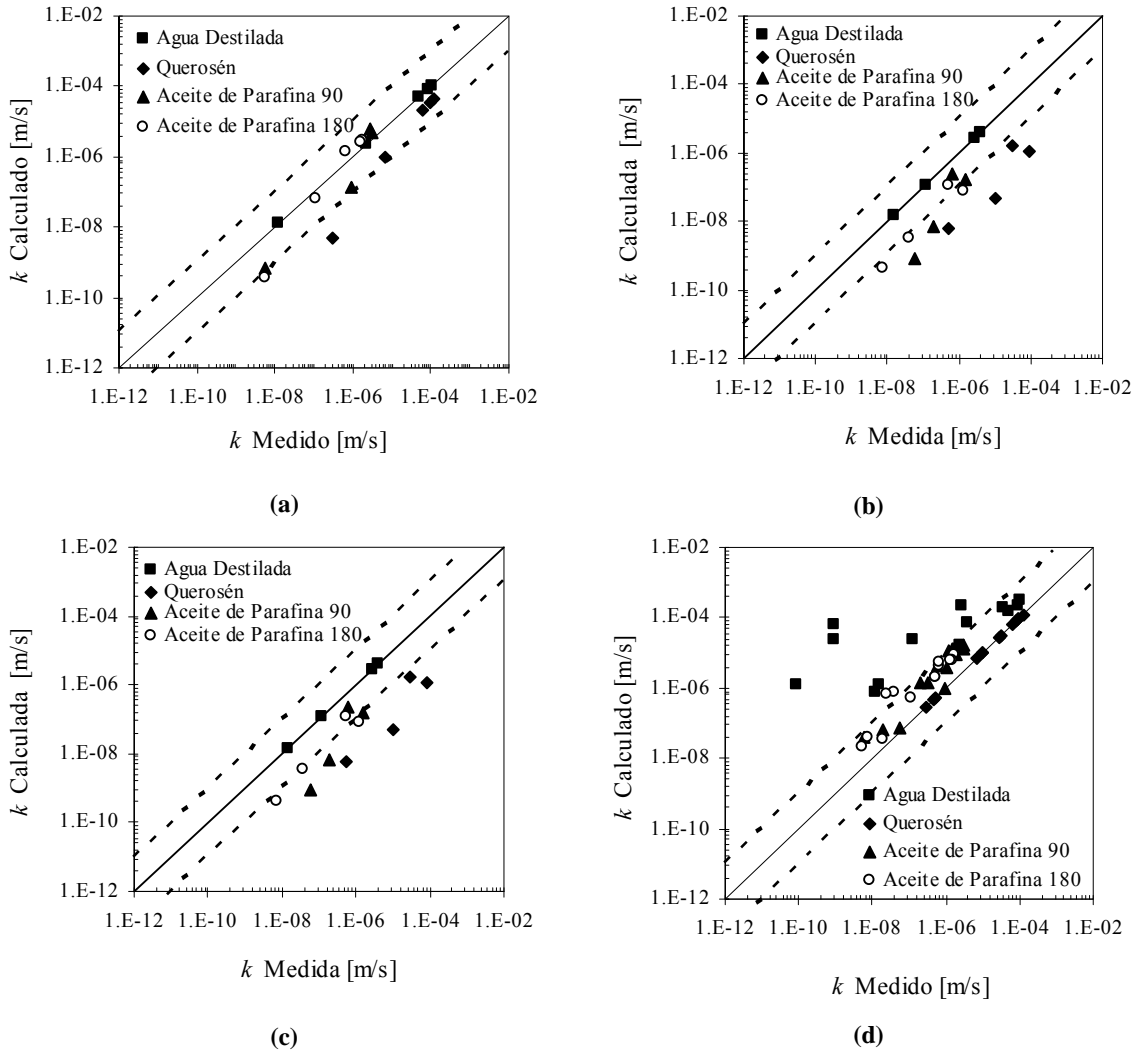


Figura 6.27: Comparación entre las conductividades hidráulicas medidas y las predichas mediante el uso de la ecuación (6.6) utilizando los valores medidos con agua, **a)** muestras de arena – limo, **b)** muestras de arena-zeolita, **c)** muestras de arena-bentonita, **d)** predicciones a partir de los valores medidos con querosén.

6.4 Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los resultados obtenidos para ensayos de límites de consistencia y ensayos de viscosidad utilizando muestras de suelos de partículas finas de limo, zeolita y bentonita. También se presentaron resultados de ensayos de conductividad hidráulica realizados en muestras de arena con diferentes contenidos de partículas finas. En todos los casos se utilizó agua destilada, tres fluidos orgánicos y soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. A partir de estos resultados y las interpretaciones realizadas se llegó a las siguientes conclusiones:

- El límite líquido disminuye cuando el mismo es determinado con fluidos orgánicos o a medida que aumenta la concentración de iones en la solución con la que se realiza el ensayo. Esto se atribuye a la baja permitividad dieléctrica de los fluidos orgánicos y la estructura no polar de sus moléculas por lo que no se forman las dobles capas difusas. En el caso de las soluciones al aumentar la concentración se esperan menores espesores de dobles capas difusas y esto se refleja en la disminución del límite líquido.
- Los ensayos de viscosidad ponen de manifiesto el efecto y la magnitud de la interacción fluido-partícula. Sin importar la superficie específica de las partículas cuando las suspensiones se realizan en fluidos orgánicos de moléculas no polares los resultados de viscosidad de las suspensiones de limo, zeolita o bentonita con diferentes contenidos volumétricos de partículas son muy similares entre sí. Sin embargo cuando las suspensiones se realizan en agua destilada o electrolitos los resultados dependen de la superficie específica de las partículas puestas en suspensión.
- La viscosidad intrínseca es un parámetro muy utilizado para cuantificar la magnitud de los efectos de interacción fluido partícula. La misma se puede determinar a partir del ajuste del modelo de Dougherty – Krieger en casos de suspensiones con altas concentraciones de partículas.
- La viscosidad de las suspensiones disminuye a medida que aumenta la concentración de electrolito. Esto se debe a que por la forma y velocidades en las que se realizan las mediciones lo que se está determinando es el efecto de interacción entre flóculos de partículas en lugar de interacciones entre partículas. Este resultado sugiere que las estructuras que se logran entre partículas es floculada.
- La magnitud de los efectos de interacción en las suspensiones de partículas de bentonita disminuyen a partir de una concentración de un mol/m³.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo y a lo revisado en la literatura en estas suspensiones el efecto electroviscoso predominante es el secundario debido a la interacción entre las dobles capas difusas de las partículas.

- Los valores de permeabilidad intrínseca determinados con fluidos orgánicos para todas las muestras de arena con diferentes contenidos de partículas finas son similares entre sí para el mismo contenido de finos en la muestra sin importar el tipo de partículas presente.
- La permeabilidad intrínseca de las muestras aumenta con la concentración iónica debido a la tendencia de las partículas a formar microestructuras más floculadas como consecuencia de la disminución del espesor de las dobles capas y del aumento de las fuerzas eléctricas de atracción entre partículas.
- Luego de que las muestras estuvieran en contacto con soluciones de cloruro de calcio de alta concentración, las mismas presentan conductividades hidráulicas determinadas con agua destilada superiores a las medidas originalmente. Esto se atribuye a que luego de que se produzca la disminución del espesor de la doble capa por adsorción de iones de calcio, el proceso de desorción no es espontáneo, por lo que no se recuperan los espesores de las dobles capas.
- Se verificó una tendencia al incremento en la permeabilidad con el aumento de la relación de vacíos de las muestras. Para el caso de los resultados determinados con fluidos orgánicos se verifica una relación lineal con la función de relación de vacíos propuesta por el modelo de Kozeny – Carman.
- La determinación de la conductividad hidráulica de una muestra para un fluido determinado cuando se conoce la conductividad hidráulica determinada en forma experimental con un fluido diferente se puede hacer considerando la viscosidad relativa sólo en los casos en los que los efectos de interacción fluido –partícula son despreciables.

CAPÍTULO 7

Desplazamiento de Fluidos No Miscible en Medios

Porosos Granulares

7.1 Introducción

La saturación residual de contaminantes orgánicos en medios porosos es de fundamental importancia para cuantificar la eficiencia del proceso de flujo no miscible (Donaldson *et al.* 1985, Corey 1986). En el Capítulo 3 se revisaron diferentes variables y propiedades de los medios porosos y de los fluidos que controlan el valor final de la saturación residual de contaminante no miscible (NAPL).

En este Capítulo se presentan los principales resultados experimentales de flujo no miscible en arenas, considerando variables que tradicionalmente no son tenidas en cuenta como por ejemplo el contenido de partículas finas y la variabilidad espacial del tamaño de partículas. De igual forma se estudiaron medios con anisotropía en la afinidad mineral – agua y el efecto de la viscosidad del contaminante, de la acción gravitatoria en el flujo y la saturación residual de la fase no mojante.

Los resultados obtenidos se analizan mediante técnicas de análisis digital de imágenes para obtener relaciones de tamaño y distribución de ganglios de contaminantes en las diferentes situaciones de flujo estudiadas.

En el análisis también se consideran diferentes propiedades típicas de los medios porosos como son la porosidad, los tamaños de granos característicos y los coeficientes que describen la forma de las curvas granulométricas de los medios porosos empleados.

Se presenta un análisis de los patrones de flujo obtenidos a partir de la consideración de diferentes parámetros adimensionales que tienen en cuenta la magnitud relativa de las diferentes fuerzas que intervienen en el flujo y en el desplazamiento de los ganglios de contaminante.

Finalmente, se presenta el ajuste de los modelos de permeabilidad relativa que mejor describen los resultados obtenidos en este trabajo.

7.2 Resultados Experimentales

7.2.1 Medios porosos granulares homogéneos

La mayoría de los ensayos realizados en este trabajo fueron ejecutados con muestras de arena media. Los resultados obtenidos sobre este medio son utilizados como referencia a partir de los cuáles se realizan comparaciones con resultados obtenidos en muestras de otros suelos o condiciones de mojabilidad.

En la Figura 7.1 se muestra el resultado obtenido de la evolución de la saturación de contaminante orgánico en función del número de volúmenes de lavado. Estos resultados corresponden a una serie de ensayos de desplazamiento realizados en la celda prismática en muestras de arena media.

Los resultados que se presentan fueron obtenidos a partir de mediciones volumétricas en el fluido recuperado en el puerto de salida de la celda. En la Figura 7.1 se representan los valores medios obtenidos y el desvío estándar correspondientes. En esta figura se resumen los resultados obtenidos en una serie de 10 repeticiones. Tres de estas repeticiones fueron realizadas hasta los 20 volúmenes porales de desplazamiento. El resto de los ensayos fueron interrumpidos a diferentes números de volúmenes porales a fines de poder efectuar sobre estas muestras otros tipos de mediciones. El desvío estándar fue determinado considerando que entre los resultados extremos de las series debe existir 6 desvíos estándares (Baecher y Christian 2003).

En la misma figura se puede apreciar la disminución gradual de la saturación de contaminante orgánico en la muestra con el aumento del número de volúmenes porales de lavado. Resulta importante marcar la disminución en los desvíos a medida que aumenta el número de volúmenes de lavado. Esto indica que la muestra tiende siempre al mismo valor de saturación última de contaminante orgánico.

En la Figura 7.2 se muestra la evolución de la saturación de contaminante orgánico en función del número de volúmenes porales de lavado para las muestras de arena gruesa, media y fina. Las tres curvas obtenidas se encuentran bien diferenciadas entre sí. Para altos números de volúmenes porales de flujo cada muestra de arena tiende a un valor de

saturación última diferente. Estos resultados indican que cada arena tiene un comportamiento único y bien definido.

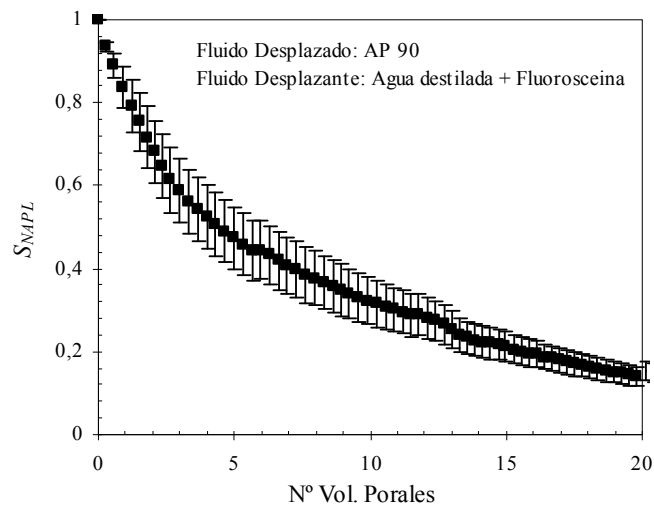


Figura 7.1: Influencia del número de volúmenes porales de flujo en la saturación de contaminante orgánico en arena media. Se indica el valor medio \pm 1 desvío estándar.

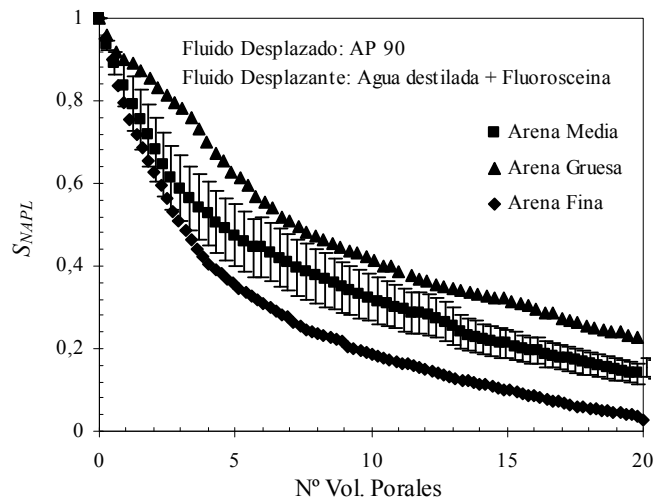


Figura 7.2: Influencia del número de volúmenes porales de flujo en la saturación de contaminante orgánico en arena gruesa, media y fina.

Sobre las muestras de arena media se evaluaron los efectos de diferentes condiciones de flujo. En la Figura 7.3 se presentan los resultados para la saturación de contaminante orgánico obtenidos en ensayos de desplazamiento con flujo ascendente en contra del sentido de la acción gravitatoria y en la misma arena pero con flujo descendente (mismo sentido que la acción gravitatoria). Se debe observar que los resultados son similares para las dos situaciones de flujo mencionadas.

Para la situación de cambio en la dirección de flujo las curvas de cambio de saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales indican prácticamente el mismo resultado tanto en evolución de la saturación durante el desplazamiento como en el valor final alcanzado. Esto se justifica en el hecho de que para los experimentos realizados en este trabajo se ha empleado un gradiente hidráulico de 1, como consecuencia los efectos de las fuerzas de arrastres viscosas y las velocidades de flujo obtenidas son bajas en comparación con los efectos de las fuerzas capilares.

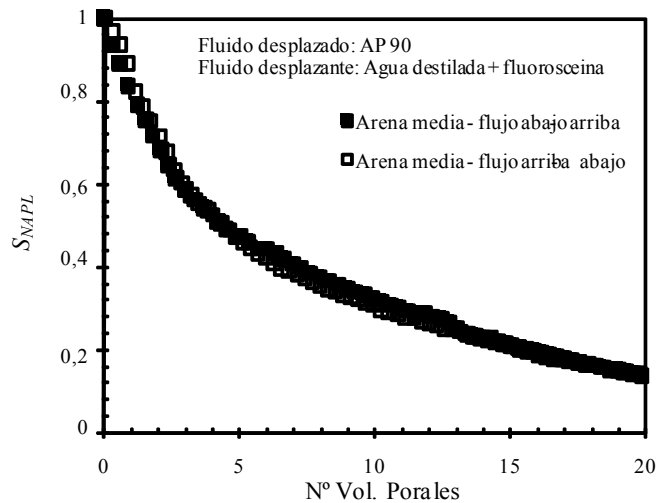


Figura 7.3: Cambio de la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena media con flujo en sentido contrario y a favor de la acción gravitatoria respectivamente.

En la Figura 7.4 se muestran las curvas de cambio de saturación residual en función del número de volúmenes porales de desplazamiento para ensayos en los que se utilizó un aceite de parafina con el doble de viscosidad que el aceite de parafina original.

Se puede apreciar que el efecto importante del aumento de la viscosidad es el desplazamiento más gradual del contaminante orgánico respecto del caso de menor viscosidad aunque el resultado final de saturación de contaminante orgánico en la muestra es similar para ambos casos. Sin embargo, en todos los casos la curva obtenida para la muestra contaminada con el aceite de mayor viscosidad presenta siempre valores de saturación más altos que en el caso de la muestra contaminada con el aceite de menor viscosidad. Esto se debe a que el arrastre en la muestra de mayor viscosidad requiere de mayores fuerzas viscosas, o un mayor gradiente hidráulico que permita aumentar la velocidad del flujo o el número capilar (Capítulo 3).

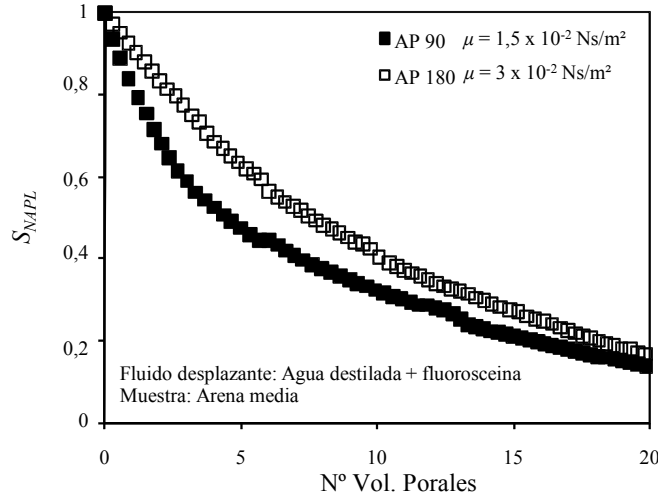


Figura 7.4: Efecto de la viscosidad del fluido en el cambio de la saturación del contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena media.

7.2.2 Medios porosos granulares con presencia de partículas finas

En este trabajo se ensayaron también muestras de arena gruesa con diferentes contenidos de partículas finas. Los contenidos de partículas finas utilizados fueron los mismos que los empleados en las mezclas para la realización de los ensayos de interacción fluido – partícula presentada en el Capítulo 6. En este caso en particular se ensayó toda la serie de mezclas de arena gruesa con 2, 5, 12 y 25% de limo y 5% de zeolita o bentonita (en peso de suelo seco).

En la Figura 7.5 se muestran los resultados de la evolución de la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en los ensayos realizados en muestras de arena con diferentes contenidos de partículas de limo. En la Figura 7.6 se muestra idéntica información para los resultados obtenidos en muestras arena con 5% de partículas finas (limo, zeolita y bentonita).

En ambas figuras se puede apreciar una rápida disminución de la saturación de contaminante orgánico para bajos números de volúmenes porales de lavado. Las menores saturaciones finales se obtuvieron para el caso de la muestra de arena con un 2% de partículas de limo, en tanto que para las otras muestras con mayor contenido de partículas de limo las saturaciones finales logradas son similares.

Para el caso de las muestras con 5% de partículas finas se registran tendencias similares, se verifica una disminución rápida de la saturación de contaminante orgánico para bajos

números de volúmenes porales de lavado y luego una variación suave con la evolución del lavado.

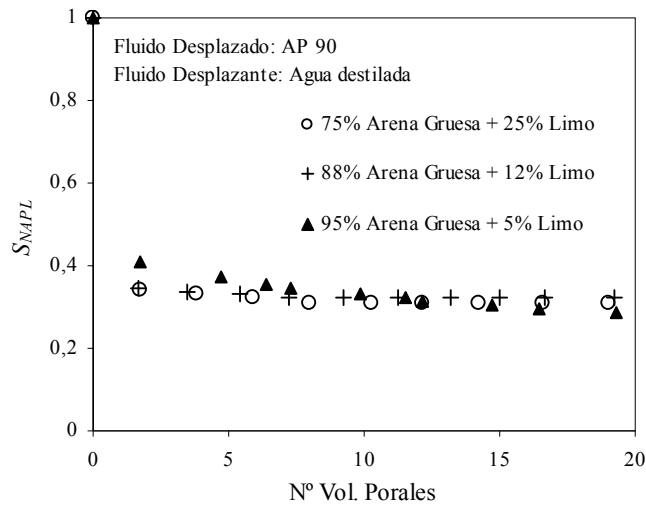


Figura 7.5: Cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena gruesa con diferentes contenidos de partículas de limo.

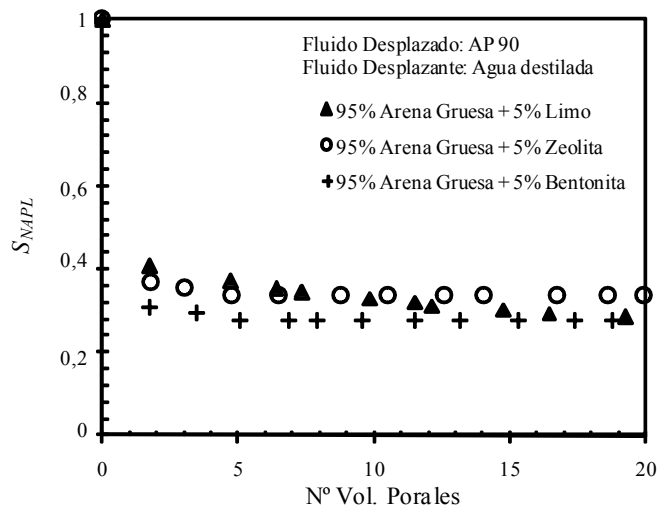


Figura 7.6: Cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena gruesa con 5% de partículas finas de distintos tipos de finos.

7.2.3 Medios porosos granulares anisótropos con presencia de estratos con partículas de suelos finos

Para estudiar los efectos de la anisotropía de la estructura porosa en el flujo no miscible se realizaron ensayos de desplazamientos en muestras de arena media y mezclas de arena gruesa con partículas de limo (25% en peso de suelo seco) disponiendo cada uno

de estos materiales con diferentes geometrías. Particularmente se construyeron tres muestras diferentes en la celda prismática para tener posibilidad de adquirir imágenes digitales durante el desplazamiento.

Una de las muestra fue formada con arena media y una lente central de arena limosa de 5 cm de diámetro ocupando toda la profundidad de la muestra. La segunda muestra fue armada por una capa de arena limosa entre dos capas de arena media dispuestas en forma paralela a la dirección del flujo (1). Finalmente la tercera muestra se armó disponiendo capas sucesivas de arena media y arena limosa en forma normal a la dirección de flujo (estratos en serie).

Los resultados del desplazamiento obtenidos en esta serie de ensayos se muestran en la Figura 7.7. En la misma figura se presentan como referencia los resultados obtenidos en la arena media. Se puede apreciar que sin importar la geometría de la muestra en todos los casos las curvas de desplazamiento presentan un cambio suave con el aumento del número de volúmenes porales de lavado. Por otro lado, no se pudo identificar una tendencia única en el desarrollo de la limpieza debido a que las curvas se entrecruzan.

Para el caso de las muestras con estratos de arena limosa en paralelo el desplazamiento inicial es inferior al del resto de las muestras debido a las menores velocidades de flujo registradas por el efecto de la presencia de estratos menos permeables en dirección normal al flujo. Sin embargo con el aumento del número de volúmenes porales este efecto resulta favorable en comparación a la muestra con estratos en dirección paralela al flujo. Esto es porque en el primer caso el fluido desplazante está obligado a invadir si o si los estratos menos permeables, mientras que en el segundo caso no.

Para el caso de la presencia de la lente de arena limos los resultados son intermedios debido a que el flujo tiende a rodear la lente.

7.2.4 Medios porosos granulares con afinidad mineral – fluido modificada

Con el objeto de identificar el efecto en el cambio de afinidad entre las partículas minerales y la fase fluida no miscible (NAPL) con el agua se prepararon muestras de arena media con diferentes porcentajes de partículas cuya afinidad con el agua se modificó de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 5. Estos ensayos se realizaron en los permeámetros cilíndricos y las principales curvas de evolución de la saturación de la fase no miscible con el número de volúmenes porales de lavado se muestran en la Figura 7.8.

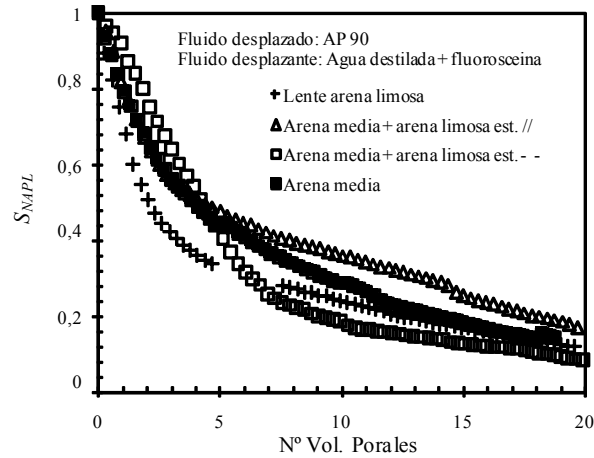


Figura 7.7: Influencia de la anisotropía y heterogeneidades del medio poroso en el cambio de la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado.

En esta figura se puede apreciar una importante disminución inicial de la saturación para los primeros volúmenes porales de lavado y luego una disminución más suave. Se debe observar que las curvas con 25 y 50% de la fracción de arena media no mojeable (NM) presentan resultados muy similares entre sí. En tanto para la muestra con un 75% del material no mojeable, las saturaciones de contaminante orgánico obtenidas fueron superiores para iguales números de volúmenes porales de lavado.

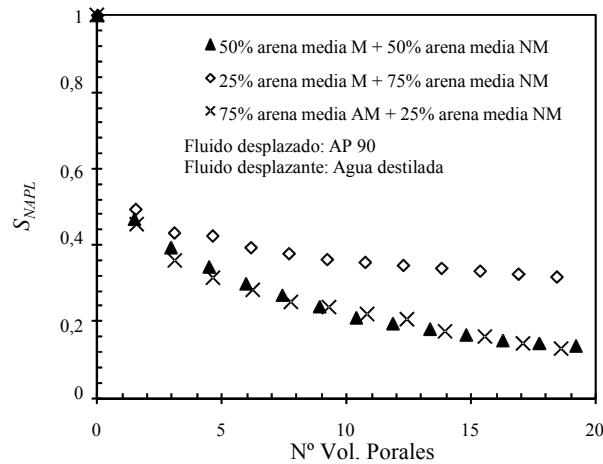


Figura 7.8: Efecto de la mojabilidad fraccional en muestras de arena media en la saturación de contaminante orgánico durante el lavado.

7.2.5 Medios porosos granulares con anisotropía en la afinidad mineral – fluido

El efecto de la anisotropía en la afinidad mineral – fluido se evaluó en muestras de arena media con diferente distribución espacial en la mojabilidad. En particular se ensayó una

muestra con lente de arena media no mojable por agua en el centro y otra muestra compuesta por tres estratos paralelos a la dirección del flujo en donde el estrato intermedio se formó con arena no mojable (NM).

En la Figura 7.9 se muestra el cambio en la saturación de contaminante orgánico en la muestra con el número de volúmenes de poros de lavado. En la misma se observa una disminución gradual de la saturación de contaminante orgánico para los dos casos estudiados. Las curvas son similares a las obtenidas para la muestra de arena media mojable por agua. En principio la mayor eficiencia en el desplazamiento se obtuvo para la muestra con estratos en la dirección paralela al flujo mientras que las mayores saturaciones se registraron en el caso de la muestra con la presencia del lente de arena no mojable.

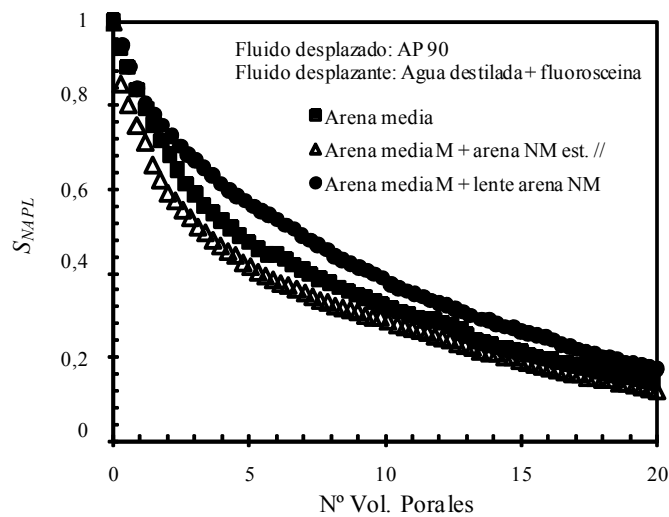


Figura 7.9: Efecto de la anisotropía en la mojabilidad del medio en el cambio de saturación de contaminante orgánico durante el lavado de las muestras.

7.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.3.1 Análisis digital de imágenes

A partir de las curvas de cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de fluido desplazante permeados (Figuras 7.1 a 7.9) se monitorea la muestra en forma integral. Es decir, no es posible conocer cuál es la saturación o contenido volumétrico de contaminante orgánico en puntos específicos de la muestra. Este último requerimiento es de gran relevancia en muestras de medios

anisótropos, en los que por las diferentes propiedades de los granos minerales que conforman la muestra se puede favorecer la formación de ganglios de contaminante no miscible o el atrapamiento del mismo en sectores específicos del medio.

Este inconveniente se puede sortear mediante el monitoreo complementario del proceso a partir del análisis digital de las imágenes de la cara visible de la muestra adquiridas durante los ensayos de desplazamiento.

A partir de estas imágenes es posible identificar en forma cualitativa regiones de las muestras en las que el fluido contaminante fue desplazado y regiones de la muestra en las que aún existe presencia de fluido orgánico. Posteriormente, a partir de un procesamiento digital de las imágenes es posible cuantificar el contenido de contaminante orgánico.

En la Figura 7.10 se muestra la evolución de la saturación de fluido orgánico medido y predicho durante los ensayos de lavado de arena inicialmente saturada con aceite de parafina. En este caso particular durante el análisis digital de las imágenes para la determinación del contenido de contaminante orgánico en cada uno de los píxeles de la misma se aplicaron las correlaciones determinadas en este trabajo y presentadas en la Sección 5.7 el modelo de Niemet y Selker (2001) (Ecuación 3.58) y el modelo de Bob et al. (2008) (Ecuación 3.60).

Las figuras muestran una diferencia importante entre las saturaciones determinadas mediante la medición volumétrica directa respecto de las determinadas mediante las determinadas por análisis digital de imágenes. Las diferencias son más significativas cuando se aplican las curvas de calibración propuestas en este trabajo y el modelo de Bob et al. (2008). Por otro lado, las saturaciones determinadas utilizando el modelo propuesto por Niemet y Selker (2001) son las que mejor representan los resultados experimentales.

La diferencia importante en la determinación de las saturaciones cuando se aplicó la correlación determinada en esta Tesis y la medida volumétricamente se atribuye principalmente al hecho de que las imágenes sólo capturan lo que sucede en la superficie de la única cara visible. El aplicar la correlación o el modelo de Bob et al. (2008) implica considerar que todo lo que sucede en el cuerpo de la muestra puede ser representado por lo que sucede en la cara visible de la misma. A partir de las diferencias obtenidas se puede concluir que lo observado en la cara de la muestra no es

representativo del comportamiento global de la misma. Sin embargo, la observación directa de la cara aporta datos de gran valor en cuanto a patrones de flujo, caminos de flujo preferencial en contacto con la cara de la celda, formación y distribución de ganglios, etc. Estos datos pueden ser cuantificados a partir del análisis digital de la imagen.

Se debe destacar que tanto la correlación determinada en el Capítulo 5 de esta Tesis como el modelo de Bob et al. (2008) aportan datos locales o contenido de contaminante orgánico presente en la muestra píxel por píxel.

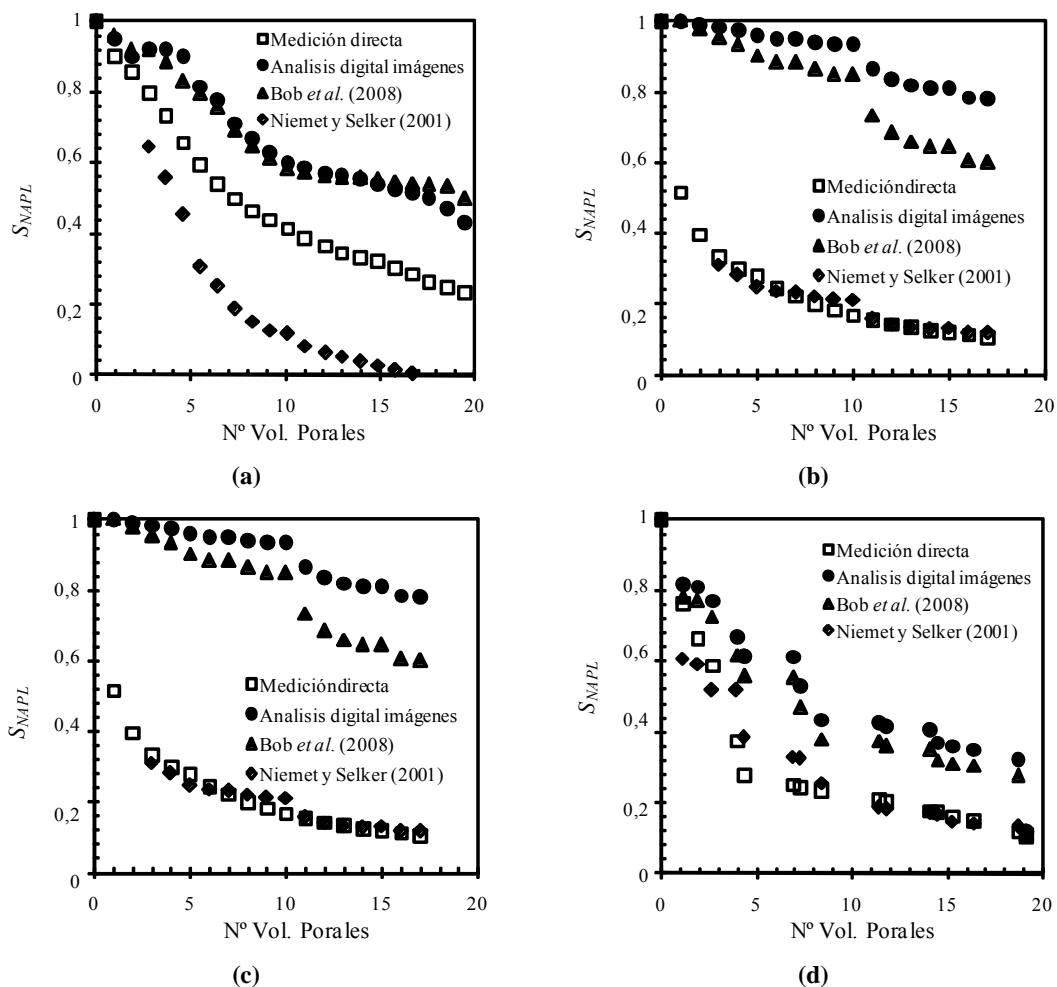


Figura 7.10: Comparación del cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de flujo determinado mediante mediciones experimentales y mediante análisis digital de imágenes aplicando las correlaciones presentadas en este trabajo, el modelo de Niemet y Selker (2001) y el modelo de Bob et al. (2008).; (a) arena gruesa, (b) arena media, (c) arena fina y (d) arena limosa.

La elección de la aplicación de uno u otro conlleva a tener en cuenta una serie de ventajas y desventajas para cada alternativa. Las principales ventajas de la aplicación

del modelo de Bob et al. (2008) radica en el hecho de que la ecuación fue deducida en forma determinística a partir de principios físicos conocidos. Por otro lado, la practicidad de la misma se basa en que no necesita calibración para casos particulares y los únicos datos de relevancia son los valores de niveles digitales del medio completamente saturado con agua y completamente saturado con el fluido orgánico.

La aplicación de las correlaciones presentadas en esta Tesis requiere que los coeficientes sean ajustados para cada caso en particular. La aplicación de las correlaciones presume una mayor confiabilidad en el resultado debido a que las mismas tienen en cuenta puntos intermedio de nivel digital (ND) conocidos y valores de saturación de contaminante orgánico conocidas.

El modelo de Niemet y Selker (2001) presenta en algunos casos un ajuste excelente. Si bien este modelo fue derivado en forma similar al modelo de Bob (2008), el mismo conserva un parámetro de ajuste (ζ) que depende de la cantidad de poros invadidos por el fluido en la dirección transversal de la muestra. Este parámetro fue ajustado mediante mínimos cuadrados con el objeto de minimizar el error de las predicciones. Sin embargo no se pudo encontrar un patrón definido para este parámetro en relación a las propiedades del medio poroso.

7.3.2 Desplazamiento en medios poroso granulares homogéneos

En la Tabla 7.1 se muestran las saturaciones de contaminante orgánico obtenidas para diferentes instancias del desplazamiento en ensayos realizados en muestras de arena media interrumpidos a distintos números de volúmenes porales de flujo. En estas imágenes y en todas las que siguen en este capítulo el color blanco indica la presencia de contaminante orgánico en tanto que el color negro indica las regiones de la muestra que han sido invadidas por agua.

Se debe observar cómo a medida que aumenta el número de volúmenes porales de lavado incrementa la superficie de la muestra que ha sido invadida por agua, obteniendo imágenes cada vez más oscuras. También resulta importante destacar la variabilidad del proceso de desplazamiento, ya que para la misma cantidad de volúmenes porales de permeado diferentes muestras presentan mapas de saturación de contaminante orgánico completamente diferentes. Incluso, en algunos casos se obtiene una saturación de contaminante orgánico promedio inferior para un mayor número de volúmenes porales que otra muestra.

Esta variabilidad tiene que ver con pequeños cambios en la estructura a escala de poros como la distribución de los tamaños de poros y la interconectividad entre los mismos a pesar de que a nivel macroscópicas todas son similares entre sí con porosidades que oscilaron entre 0,36 a 0,38.

En algunos casos, si bien las mediciones directas eran consistentes con el desplazamiento del contaminante orgánico esto no se podía visualizar en la cara expuesta de la muestras ya que por algún motivo el fluido contaminante permanecía atrapado en la cara y la limpieza se daba fundamentalmente en la zona posterior y media de la muestra. La acumulación de contaminante orgánico en la cara de la muestra se debe a que la misma está construida con plexiglás y este material es mojable preferentemente por fluido orgánico en lugar de agua. Sin embargo, esto presenta como ventaja que es poco probable que se genere un camino de flujo preferencial en el contacto de la muestra con las paredes de la celda.

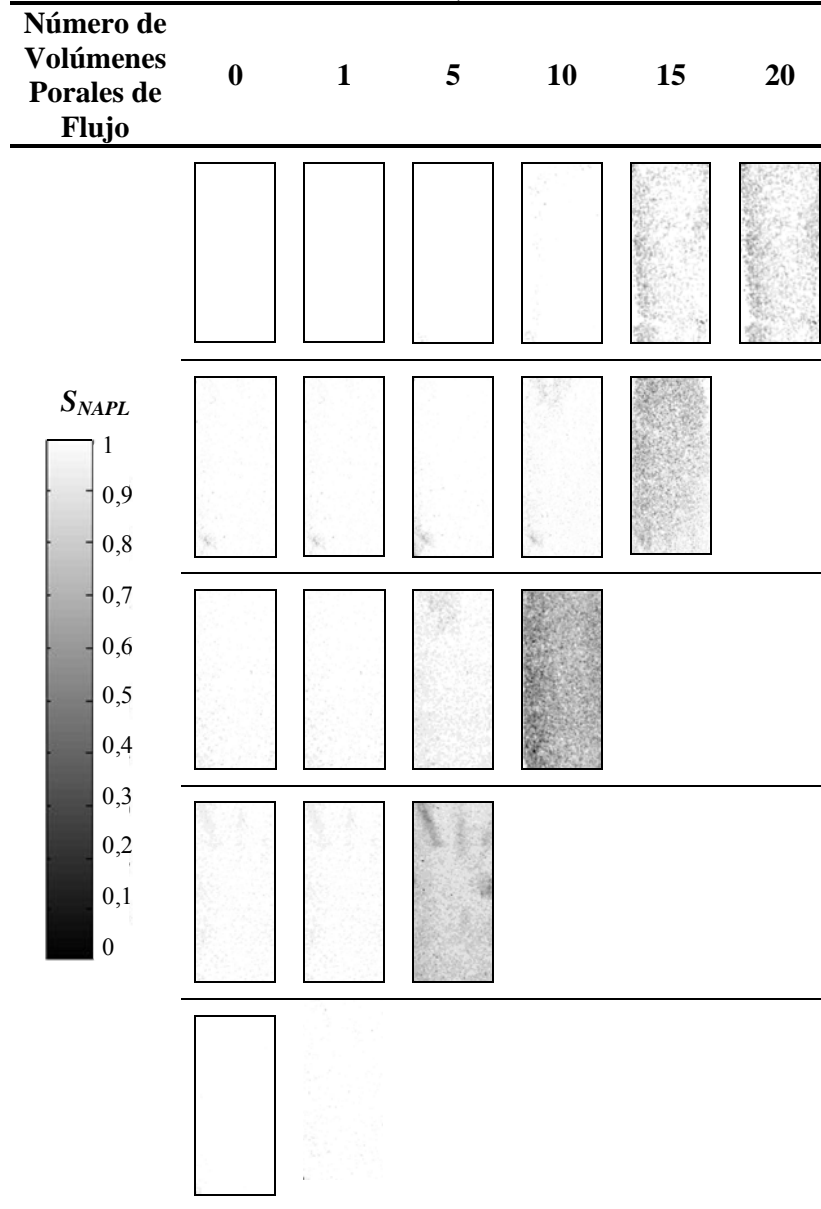
En las muestras de las distintas arenas estudiadas se obtuvieron diferentes patrones generales de flujo. Para el caso de la muestra de arena gruesa se manifestó en principio un camino de flujo preferencial sobre el contacto celda muestra en la pared izquierda. Sin embargo con el transcurrir de la limpieza por efecto de las fuerzas capilares el desplazamiento se expandió horizontalmente comenzando a abarcar el centro de la muestra en un patrón de limpieza bastante irregular aunque al final del ensayo se obtuvo una superficie uniforme a simple vista.

Para el caso de la arena fina en un principio se obtuvo un desplazamiento homogéneo. En ningún momento se observó un frente de avance bien definido y en general los mapas de saturaciones obtenidos indican un desplazamiento homogéneo y uniforme en toda la superficie de la muestra.

Los patrones obtenidos para la muestra de arena limosa fueron similares a los de arena media. En esta oportunidad también se observó dificultad en el desplazamiento en la cara frontal, en donde de acuerdo al análisis de las imágenes al final del ensayo sólo se registraron algunos sectores invadidos por agua.

En la Tabla 7.2 se muestran los mapas de saturación discutidos correspondientes a los ensayos realizados en las muestras de los distintos tipos de arena para diferentes volúmenes porales de flujo.

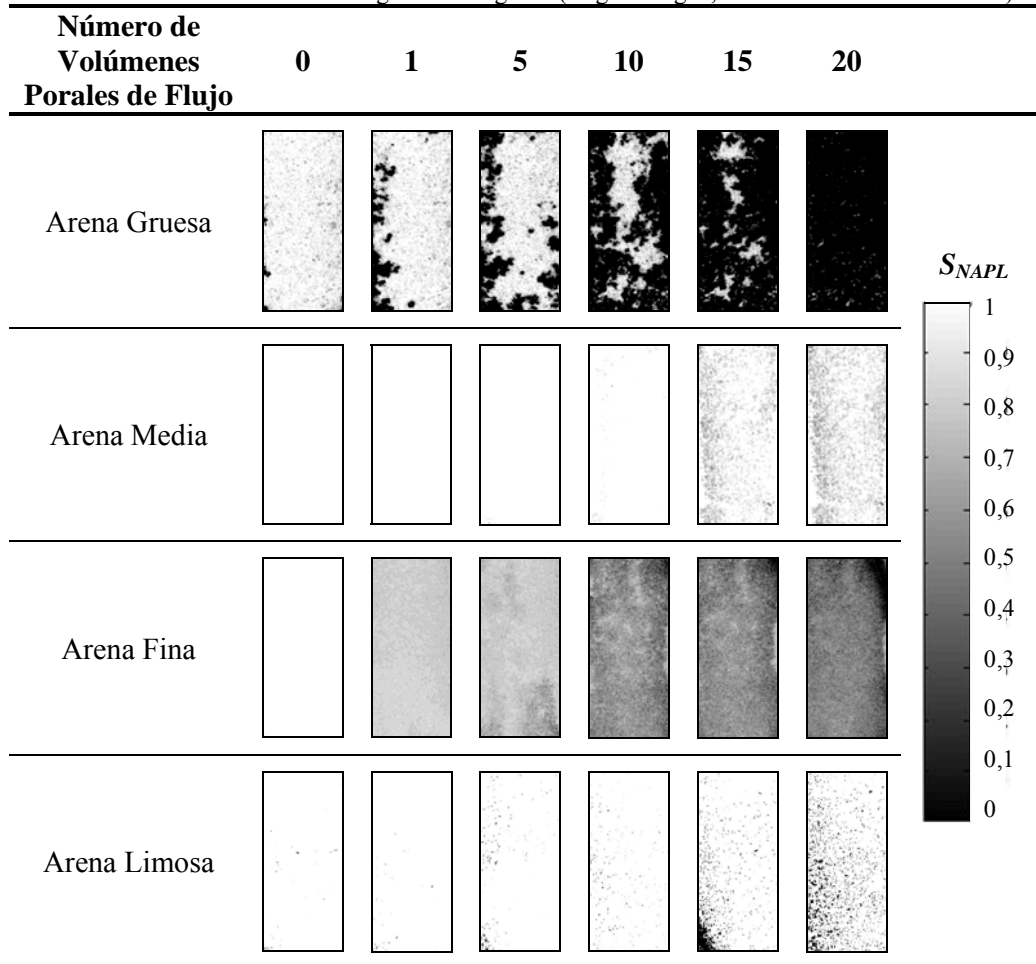
Tabla 7.1: Mapa de saturaciones de contaminante orgánico de la superficies de las muestras de arena media para diferentes números de volúmenes porales de permeado (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).



De la observación de los resultados obtenidos mediante análisis digital de imágenes, surge que las mejores eficiencias en el desplazamiento se obtuvieron para los casos de la arena gruesa y la arena fina. Este resultado debe ser considerado en conjunto con el obtenido a partir de las mediciones volumétricas directas por cuanto éstas últimas indican tendencias diferentes. De acuerdo a los volúmenes desplazados, el mayor reemplazo de contaminante orgánico se produjo en la arena fina, gruesa y arena limosa.

En la Tabla 7.3 se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis digital de imágenes en muestras de arena media sometida a diferentes condiciones, incluyendo dirección de flujo y viscosidad del fluido desplazado. Los resultados obtenidos no presentan un patrón de comportamiento y las imágenes resultaron similares entre sí en coincidencia con las tendencias obtenidas a partir de las mediciones volumétricas (Figura 7.3 y 7.4).

Tabla 7.2: Mapa de saturaciones de la superficies de las muestras de las diferentes arenas estudiadas determinados mediante análisis digital de imágenes (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).



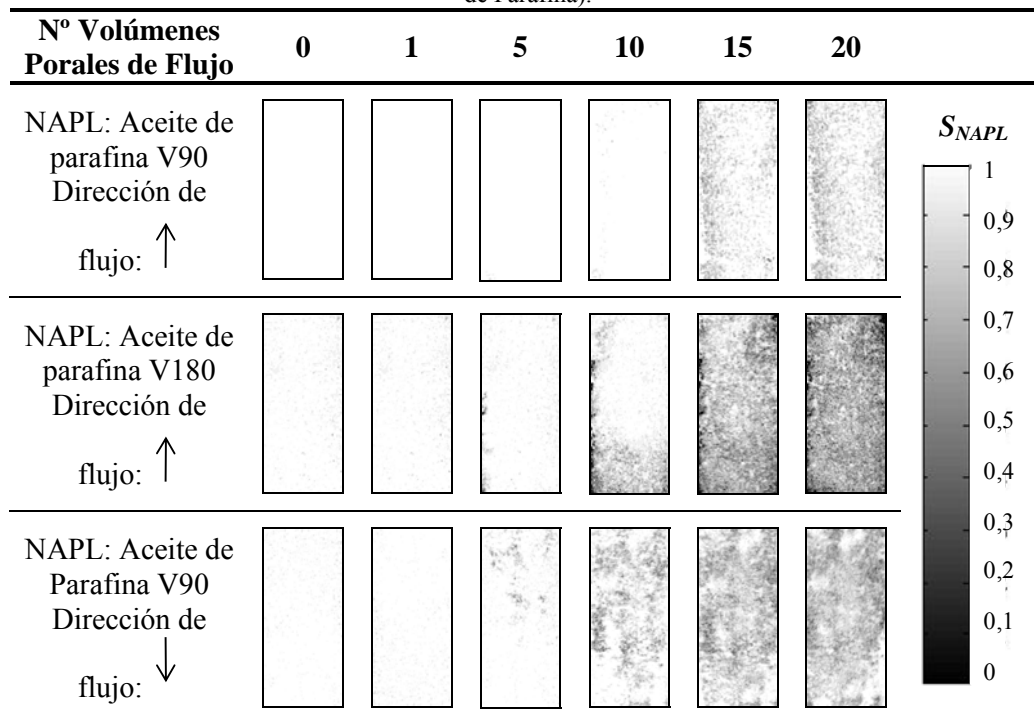
En el caso particular de la muestra contaminada con el fluido orgánico más viscoso, el análisis digital de las imágenes permite identificar que el desplazamiento durante los estadios iniciales de la limpieza no involucró la cara de la muestra. Con el incremento en el volumen de fluido inyectado, el desplazamiento avanzó sobre la cara visible de la

muestra y el estado final resultó similar al obtenido con el fluidos orgánico de menor viscosidad.

Los cambios en la saturación del contaminante orgánico en el medio generan incremento de la permeabilidad relativa del medio respecto a la fase desplazante, esto ocasiona velocidades de flujo mayores y mayores fuerzas dinámicas permitiendo el aumento en el arrastre de la fase contaminante la que en este caso es más complicada debido a la mayor viscosidad.

Para el cambio en la dirección de flujo la única particularidad que se puede identificar es el incremento de las zonas invadidas con agua comenzando en la zona superior de la muestra y avanzando hacia la zona inferior. Esto se debe a que la acción gravitatoria a pesar de no ser muy importante favorece el flujo y el desplazamiento.

Tabla 7.3: Mapa de saturaciones de la superficies de las muestras de arena media con diferentes condiciones de flujo determinados mediante análisis digital de imágenes (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).



El análisis digital de imágenes permitió aislar ganglios para obtener información relativa al tamaño de los mismos para diferentes situaciones de flujo. Para este caso en particular se definió como ganglio todo sector de la muestra sin presencia de agua. Para hacer esto se binarizó cada imagen separando los niveles digitales en dos grupos aquellos de valor igual al nivel digital medio de la imagen de la muestra completamente

saturada con fluido orgánico y todos aquellos con valor de nivel digital superiores al anterior. Si el nivel digital es superior al de la muestra completamente saturada con contaminante orgánico significa que ha sido invadido por agua. Esto no significa que el píxel esté completamente saturado por agua, lo único que significa es que en el sector representado por el píxel coexisten tanto agua, granos y contaminante orgánico. De esta forma se define como ganglio todo aquellos píxeles que no han tenido contacto con agua.

En la Figura 7.11 se muestran las curvas de distribución de tamaño de ganglios determinadas a partir de las imágenes en diferentes instancias del desplazamiento. En las mismas se determina que independientemente de la muestra de arena de la cuál se trate la curva de distribución de tamaños de ganglios se desplaza hacia la derecha (tamaños inferiores) a medida que aumenta el número de volúmenes porales de lavado, lo que significa que las ganglios disminuyen de tamaño durante la imbibición o limpieza. Si bien en la figura el desplazamiento que se observa a simple vista es poco, se debe recordar que la representación se realiza en escala logarítmica.

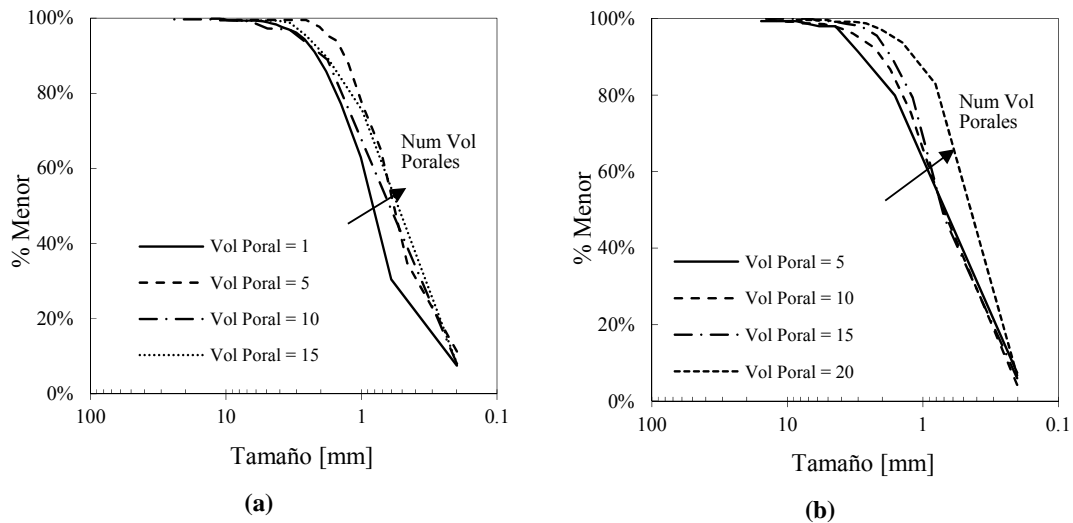


Figura 7.11: Curva de distribución de tamaños de ganglios para diferentes números de volúmenes porales de lavado; (a) arena gruesa; (b) arena fina.

A partir de las curvas de distribución de tamaños de ganglios es posible determinar tamaños característicos de las mismas en forma similar a lo que se hace con las curvas de distribución de tamaño de granos de los suelos. De la misma forma con estos tamaños característicos se pueden definir los parámetros de forma de las curvas como es

el coeficiente de curvatura (Ecuación 2.5) y el coeficiente de uniformidad (Ecuación 2.6).

En la Figura 7.12 se muestra la variación del coeficiente de curvatura (símbolos llenos) y del coeficiente de uniformidad (símbolos abiertos) de los ganglios formados en las muestras de arena gruesa y arena fina con el número de volúmenes porales de flujo. Contrario a lo que se puede esperar no se obtiene una tendencia clara y general de aumento o disminución de algunos de estos parámetros con el número de volúmenes porales de lavado. Para el caso de la arena gruesa tanto el coeficiente de uniformidad como el de curvatura tienden a disminuir con el lavado de la muestra en tanto que para el caso de la arena fina el coeficiente de curvatura presenta una muy leve tendencia a aumentar mientras que el de uniformidad tiene una clara tendencia a disminuir con la evolución del lavado.

El cambio en esos coeficientes depende de la modificación de los tamaños característicos y de la interrelación entre los diferentes tamaños que definen el coeficiente en cuestión. Así por ejemplo, la disminución del coeficiente de curvatura se puede deber a la disminución del diámetro d_{60} o bien del aumento del diámetro d_{10} . A su vez, el cambio en el coeficiente de uniformidad se puede deber sólo a cambios en las dimensiones de las ganglios más grandes (representadas por el d_{60}) pero sin modificaciones importantes en los tamaños de ganglios menores (d_{30} y d_{10}).

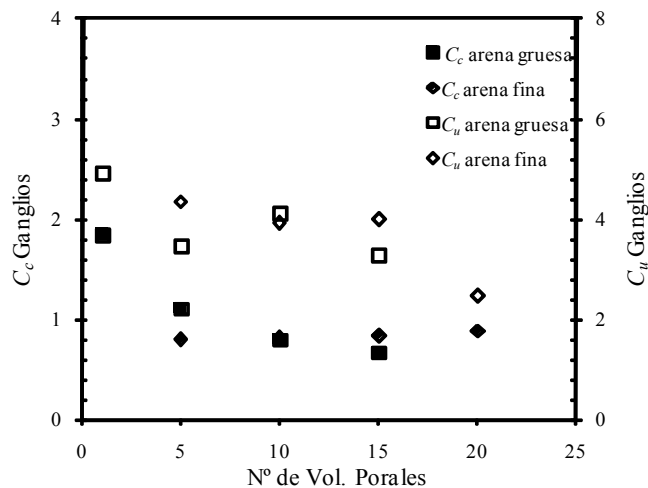


Figura 7.12: Cambio en el coeficiente de curvatura y uniformidad de la distribución granulométrica de los ganglios con la evolución del lavado en muestras de arena gruesa y arena fina. (C_u : símbolos abiertos; C_c : símbolos llenos)

7.3.3 Desplazamiento en medios porosos granulares heterogéneos

En este trabajo se consideran dos situaciones diferentes de heterogeneidad. Por un lado se consideran medios heterogéneos formados por arena media con la inclusión de estratos o lentes de arena limosa y por otro lado medios formados por arena media y arena media con mojabilidad modificada dispuesta también en lentes y/o estratos.

De acuerdo al análisis que se puede realizar sobre las curvas de desplazamiento obtenidas para estos casos los valores de saturación residual son similares a los obtenidos para la muestra homogénea de arena media (Figuras 7.7 y 7.9). Sólo se pueden apreciar algunos cambios en la forma de la curva obtenida.

Estos cambios en las formas de las curvas se pueden justificar a partir de cambios en las condiciones de flujo lo que tiene incidencia en la determinación de la velocidad de flujo promedio en la muestra y en el aumento de la velocidad de flujo en diferentes sectores de la muestra debido a la presencia de heterogeneidades.

En la Tabla 7.4 se incluyen los mapas de saturación de contaminante orgánico obtenidos mediante el procesamiento digital de imágenes tomadas en el transcurso de los experimentos en las muestras con presencias de estratos paralelos a la dirección de flujo (de arena limosa o arena media no mojable). En esta tabla también se incluye nuevamente el resultado obtenido para la muestra de arena media como referencia.

En el caso de la muestra de arena media con un estrato de arena limosa intermedio el fluido desplazante se concentró en el estrato de arena media posterior. También se verificó mediante el análisis de imágenes que en el estrato en contacto con la cara frontal el desplazamiento de contaminante fue escaso. En todo momento las saturaciones de contaminante orgánico en la muestra estratificada fueron superiores a la de la muestra de arena media para iguales números de volúmenes porales de flujo. A pesar de esto los valores finales de saturación logrados en ambas muestras fueron similares.

En el caso de la presencia de un estrato no mojable, el patrón de desplazamiento que se presentó fue muy diferente al anterior. Sin embargo, la saturación de contaminante orgánico final fue similar al caso de la muestra de arena media.

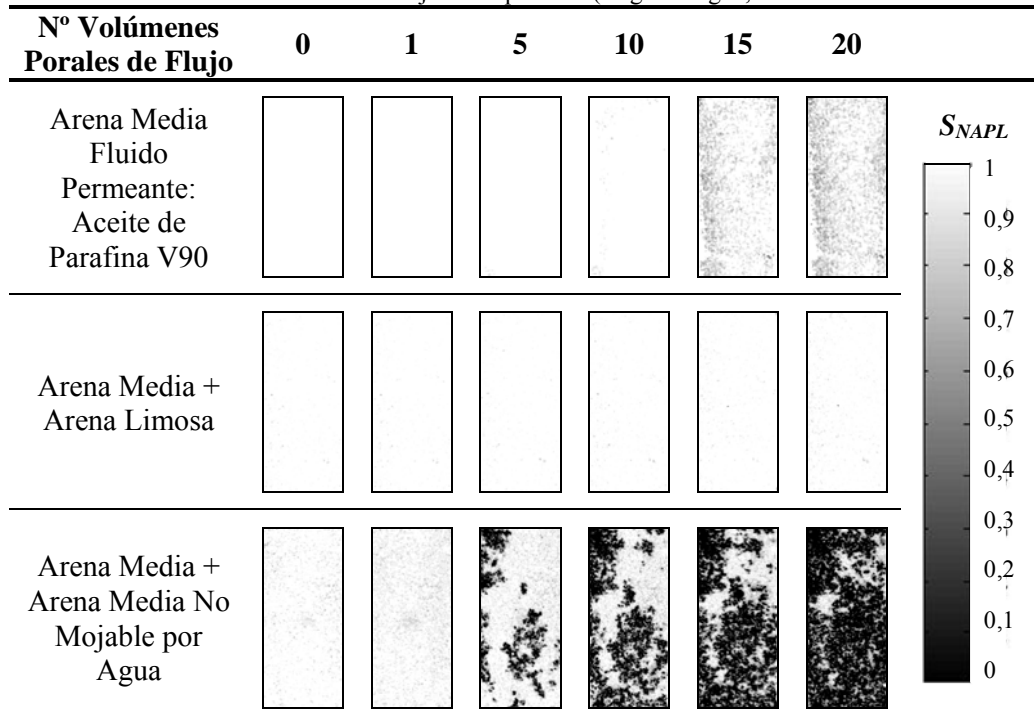
En esta oportunidad el análisis digital de imágenes revela un desplazamiento importante en la cara frontal, debido a que el fluido desplazante tiene mayor afinidad por los estratos exteriores de arena media respecto del estrato medio no mojable. A pesar del

mayor desplazamiento verificado en esta superficie de la muestra, en la misma aparecen ganglios y sectores con el contaminante retenido de tamaño importante.

A partir del análisis de la distribución de tamaños de ganglios se obtuvieron tendencias diferentes en el cambio de los coeficientes de uniformidad y curvatura con el avance del desplazamiento (Figura 7.13).

Para el caso de la muestra con presencia de un estrato de arena no mojable se obtuvo una disminución del coeficiente de curvatura de los ganglios y una tendencia poco definida para el caso del coeficiente de uniformidad. La disminución en el coeficiente de curvatura se debe a la disminución del tamaño de ganglios que se pueden observar en la superficie de la muestra entre un estado y otro. A su vez, la distribución también se modifica debido a la división de ganglios (de gran tamaño que entre un volumen poral y otro se dividen en dos o más de menores dimensiones). La tendencia poco clara que se obtuvo para el caso del coeficiente de uniformidad se debe a la mayor complejidad en la definición de este coeficiente ya que en el mismo intervienen tres diámetros característicos diferentes y uno lo hace en forma no lineal.

Tabla 7.4: Mapa de saturación de la superficies de las muestras de arena media y medios con presencia de estratos de arena limosa o arena no mojable en paralelo (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).



En la muestra con el estrato de arena limosa, el hecho de que la cara frontal haya tenido poco desplazamiento complica las posibilidades de análisis. A pesar de esto, se puede observar que el coeficiente de curvatura tiende a aumentar con el número de volúmenes porales de permeado (Figura 7.13). Este aumento se debe a la aparición de pocos ganglios de pequeño tamaño que se presentan en los pocos sectores de la muestra que han sido invadidos por el fluido desplazante. En todas las instancias del desplazamiento existen ganglios de gran tamaño y la modificación de estos coeficientes se debe a la aparición de ganglios de poco tamaño en un número escaso generando cambios en los valores de los tamaños característicos inferiores.

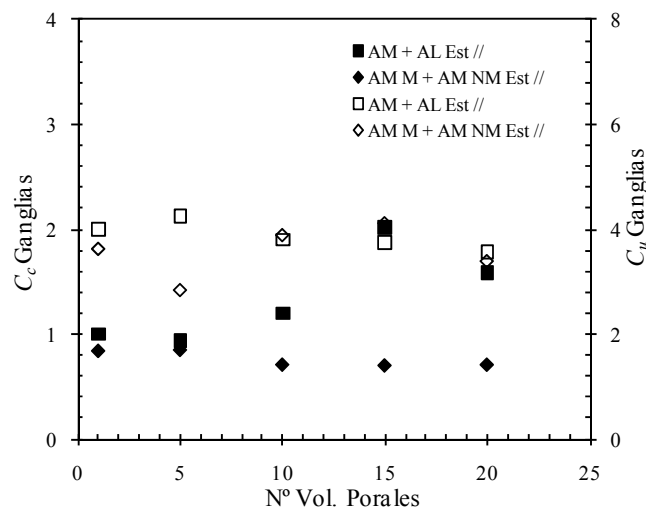






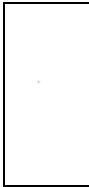
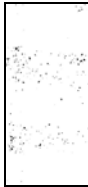


















Figura 7.13: Cambio en el coeficiente de curvatura y de uniformidad de la distribución granulométrica de ganglios con la evolución del lavado en muestras de arena media y arena limosa o arena media no mojable con estratos dispuestos en paralelo.

En la Tabla 7.5 se muestra la secuencia de limpieza obtenida para la muestra de arena media y arena limosa con estratos dispuestos en serie. La secuencia de abajo hacia arriba es arena limosa – arena media – arena limosa – arena media – arena limosa. Se presentan imágenes binarizadas utilizando cuatro límites diferentes para evidenciar diferentes grados de limpieza (píxeles con saturaciones de contaminante orgánico inferiores a 0,25; 0,5; 0,75 y 1). A partir de la observación de la serie es posible identificar que los estratos de arena media presentaron una limpieza elevada con gran parte de esta superficie con saturaciones de contaminante orgánico inferiores a 0,25. En tanto que también resulta posible identificar que los estratos de arena limosa fueron invadidos por agua, pero en los mismos la saturación de contaminante orgánico para diferentes instancias del desplazamiento es superior que para el caso de los estratos de

arena media. Por otro lado, también es posible identificar que el desplazamiento fue más importante en los estratos de arena limosa inferiores respecto de los superiores.

Tabla 7.5: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media y arena limosa con estratos dispuestos en serie. Imágenes binarizadas considerando diferentes límites de saturación de contaminante orgánico. La flecha indica la dirección de flujo

Número de Volúmenes Porales de Permeado	Límites de saturación de contaminante orgánico empleados en la definición de ganglios			
	0,25	0,50	0,75	1
0 ↑				
1 ↑				
5 ↑				
10 ↑				
15 ↑				
20 ↑				

En las Tablas 7.6 y 7.7 se presentan los resultados obtenidos en la arena media con una lente de arena limosa y arena no mojable, respectivamente. Es importante observar que sin importar de qué material está conformada la lente, durante el desplazamiento en ambos casos concentró una saturación importante de contaminante orgánico en la misma.

De la observación de la secuencia resulta importante destacar que en principio se generó una acumulación de fluido desplazante en la interfaz entre la muestra de arena media y el material que conforma la lente para luego continuar con el desplazamiento. Esta observación está de acuerdo a los resultados reportados por Das *et al.* (2004, 2006), Mirzaei y Das (2007) y Van Duijn *et al.* (2007).

7.3.4 Análisis digital de imágenes de secciones transversales

Al desarmar las muestras ensayadas en las celdas prismáticas fue posible seccionarlas y obtener imágenes de secciones transversales. A éstas imágenes se las analizó con la misma metodología que se aplicó a las imágenes de las caras ya descrita en la sección 5.7. A partir del análisis digital de estas imágenes resulta posible determinar tanto la presencia de caminos de flujo preferencial en todo el cuerpo de la muestra como también el nivel de saturación de contaminante orgánico presente en la muestra en el estado final. A su vez este estudio permite comparar los valores determinados mediante el análisis digital de las imágenes con las mediciones volumétricas.

En la Figura 7.14 se presentan los valores de saturación de contaminante orgánico obtenidos mediante análisis digital de imágenes para una serie de secciones transversales obtenidas de una muestra de arena media luego de permearla con un volumen poral de fluido desplazante. En este caso no se pudo apreciar desplazamiento alguno en la cara visible durante el ensayo. Sin embargo, el análisis digital de las imágenes de las secciones transversales revela la presencia de una zona de flujo en la parte central del espesor de las muestras. Se obtuvieron resultados similares en las cuatro repeticiones que se hicieron de este experimento, en donde no se pudo apreciar flujo en la cara visible pero al desarmar se detectaron zonas claras de flujo en el cuerpo de la muestra. Este resultado confirma la ausencia de efectos de borde.

La determinación de la presencia de caminos de flujo preferencial resulta de fundamental importancia a la hora de interpretar los resultados y eficiencia del

desplazamiento del contaminante orgánico por agua. La presencia de vías de flujo preferencial en la muestra o zonas con mayor presencia de contaminante ocluido depende de las heterogeneidades presentes.

Tabla 7.6: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media con presencia de un lente de arena limosa. Nota: La flecha indica la dirección del flujo.


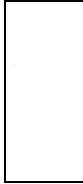
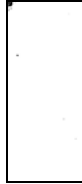
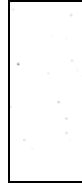

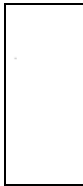
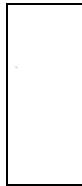


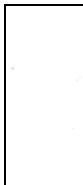
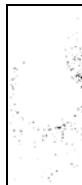


















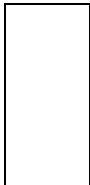
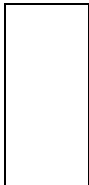














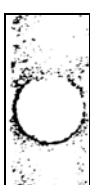


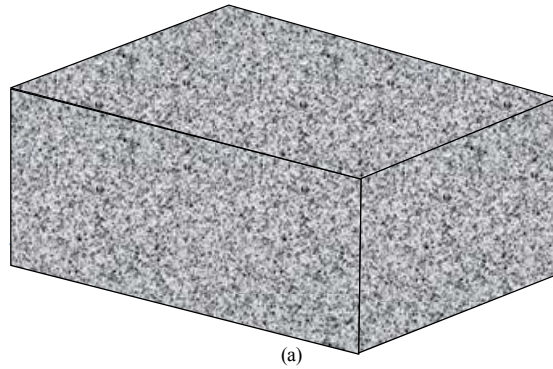
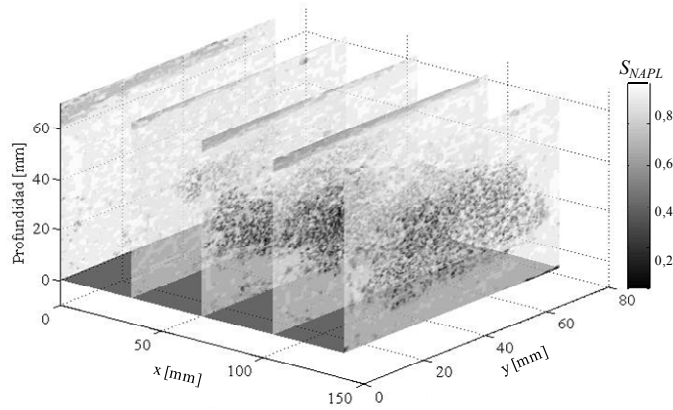
Número de Volúmenes Porales de Permeado	Límites de saturación de contaminante orgánico empleados en la definición de ganglios			
	0,25	0,5	0,75	1
0 ↑				
1 ↑				
5 ↑				
10 ↑				
15 ↑				
20 ↑				

Tabla 7.7: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media con presencia de un lente de arena no mojable por agua. Nota: La flecha indica la dirección del flujo.

Número de Volúmenes Porales de Permeado	Límites de saturación de contaminante orgánico empleados en la definición de ganglios			
	0,25	0,5	0,75	1
0 ↑				
1 ↑				
5 ↑				
10 ↑				
15 ↑				
20 ↑				



(a)



(b)

Figura 7.14: Mapa de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 1 volumen poral de lavado en una muestra de arena media. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. **(a)** Esquema de la muestra, **(b)** saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.

La presencia de heterogeneidades en muestras de suelo tiene un efecto muy conocido en la conductividad hidráulica. Los efectos de la presencia de distintos estratos ubicados en dirección normal y paralela al flujo cuando por el medio se desplaza sólo una fase fluida fueron muy estudiados y sus efectos son conocidos y reportados en la literatura clásica del tema (e.g. Das 2008). Por otro lado la presencia de heterogeneidades con otros tipos de geometrías en problemas de flujo de una sola fase fluida también fueron estudiados anteriormente, algunos resultados se pueden consultar en Narsilio (2006).

Sin embargo, el efecto de la presencia de estratos y/o inclusiones de diferentes materiales en medios porosos durante procesos de desplazamiento no miscible no está claro. Si bien hay mucho trabajo numérico realizado sobre el tema, no se cuenta en la actualidad con resultados experimentales que avalen los mismos.

En este trabajo se ha logrado obtener algunos resultados en medios heterogéneos compuestos por la presencia de estratos orientados en diferentes direcciones respecto al

flujo o por la presencia de lentes de diferentes materiales. Se debe resaltar la importancia del análisis de las imágenes de las secciones transversales en este tipo de muestras. A modo de ejemplo gracias a este análisis se pudo detectar una zona de flujo preferencial en el estrato posterior de la muestra de arena media con un estrato de arena limosa en dirección del flujo. Las saturaciones de contaminante orgánico determinadas en las secciones transversales al finalizar el experimento se muestran en la Figura 7.15.

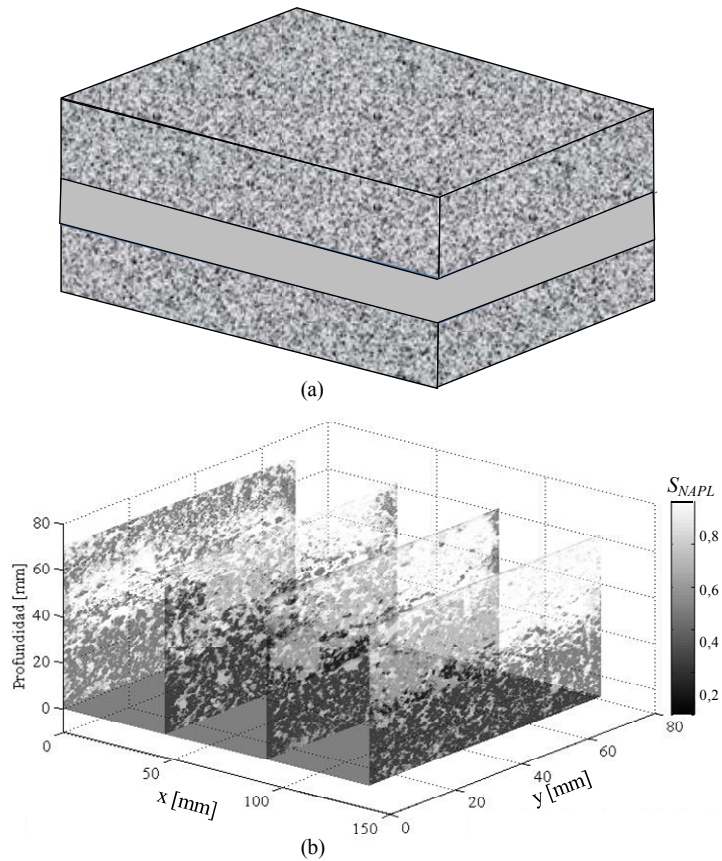


Figura 7.15: Mapa de de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un estrato de arena limosa ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. **(a)** Esquema de la muestra, **(b)** saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.

Una disposición geométrica similar pero con un estrato de arena media no mojable por agua en lugar del estrato de arena limosa, presenta un patrón de flujo diferente. En esta oportunidad el desplazamiento se concentró en ambos estratos de arena mojable. Esto se debe a que el medio dispuesto en la parte central de la muestra es más afín a estar en

contacto con el contaminante orgánico que con el agua, lo que dificulta el ingreso de la misma y en consecuencia la eficiencia de la remoción es menor (Figura 7.16).

En todos los casos de muestras heterogéneas con inclusiones de arena no mojable se observó mayor contenido de contaminante orgánico. Esto permite indicar que la afinidad mineral fluido es uno de los factores más relevantes en la formación de ganglios de contaminante orgánico durante los procesos de desplazamiento no miscible.

En la Figura 7.17 se muestran los resultados obtenidos de saturación de contaminante orgánico para el caso de una muestra con presencia de una lente de arena no mojable en todo el espesor. Se debe notar la importante diferencia de saturaciones obtenidas para esta lente respecto del resto del material.

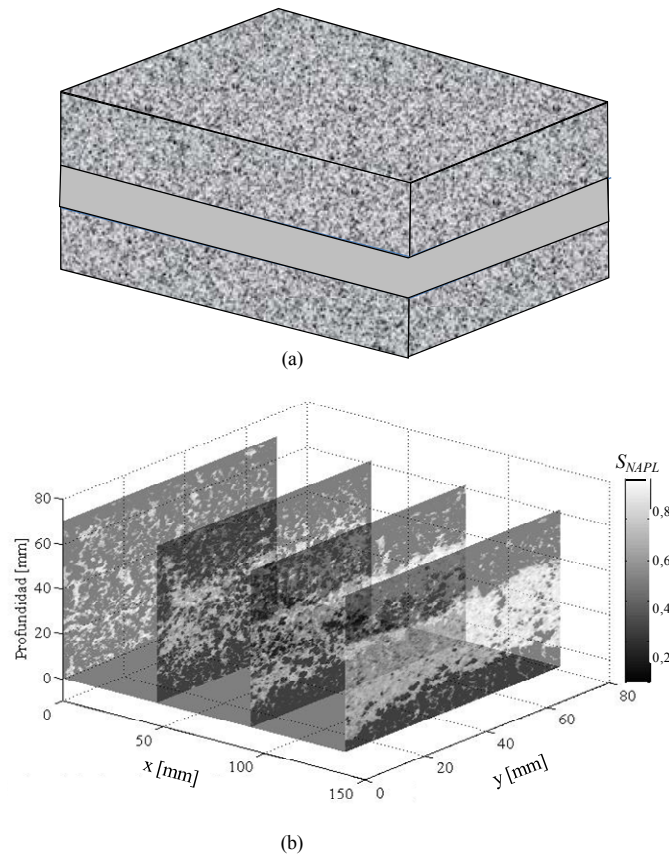


Figura 7.16: Mapa de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un estrato de arena no mojable ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. **(a)** Esquema de la muestra, **(b)** saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.

A partir de la consideración de los valores de saturación obtenidos en todas las secciones transversales de cada muestra resulta posible determinar un valor promedio de

saturación de contaminante orgánico. En la Figura 7.18 se presenta una comparación entre los valores de saturación de contaminante orgánico determinados mediante el análisis digital en las imágenes obtenidas en la cara visible de la muestra en la situación final de la misma y el análisis de las imágenes obtenidas para las secciones transversales. En ambos casos se utilizó la correlación presentada en el Capítulo 5. Es interesante notar como mejora la predicción del análisis digital de las imágenes cuando en el mismo interviene información de todo el volumen de la muestra.

Este resultado es de gran interés en este trabajo debido a que confirma la validez de la metodología y la certidumbre que se tiene de los resultados obtenidos para imágenes de la cara visible de la muestra a diferentes estados intermedios de los ensayos.

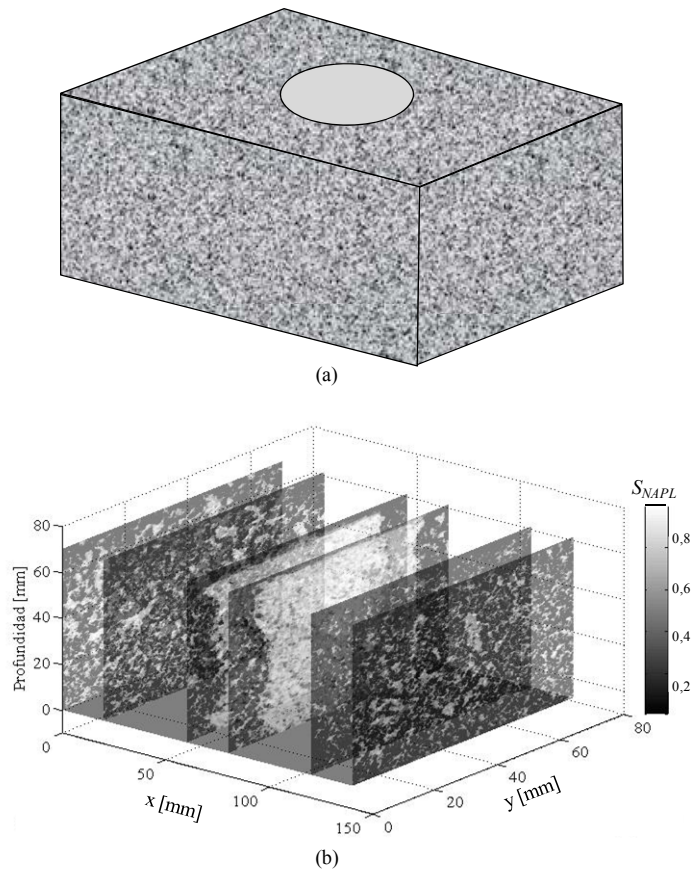


Figura 7.17: Mapa de de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un lente de arena no mojabla en toda la profundidad de la muestra ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. (a) Esquema de la muestra, (b) saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.

7.3.5 Influencia de la presencia de partículas finas

Si bien existen numerosos trabajos experimentales realizados sobre desplazamiento no miscibles en medios porosos, muy pocos realizan experimentos en medios con presencia de partículas finas. De acuerdo a los resultados presentados en el Capítulo 6 cuando en el medio poroso existe presencia de partículas finas, las propiedades del mismo dependen de las características del fluido que ocupa los poros. Particularmente se determinó que en contacto con fluidos orgánicos disminuyen los valores de los límites de consistencia de las muestras de suelo finos y en medios con altos contenidos de partículas finas, la permeabilidad de los mismos con contaminante orgánico es muy superior a la permeabilidad determinada utilizando agua.

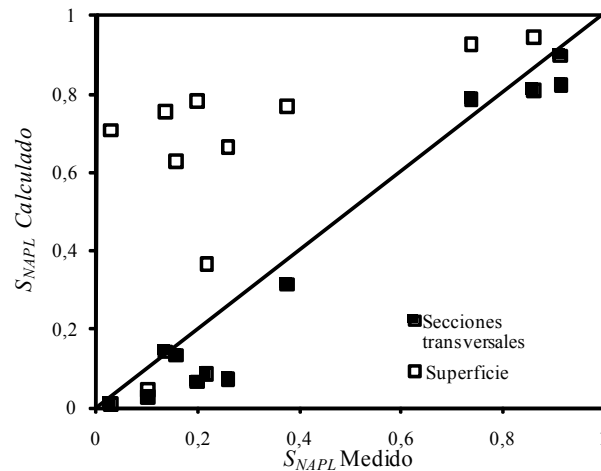


Figura 7.18: Saturaciones residuales de contaminante orgánico determinadas por análisis digital de imágenes realizadas en la superficie de la muestra (símbolos abiertos) y por consideración de las secciones transversales (símbolos llenos).

Estos cambios en las propiedades se deben a los fenómenos de interacción fluido – partícula (Mitchell y Soga 2005) debido a las diferencias en la naturaleza y las estructuras químicas de los fluidos. De acuerdo a lo observado en el Capítulo 6 y por la forma de armado y el fluido de compactación empleado en estas muestras, se favorece la formación de estructuras floculadas.

Al igual que los casos anteriores los experimentos se realizaron con las muestras inicialmente saturadas con fluido orgánico. En la Figura 7.19 se muestran los valores de conductividad hidráulica de las muestras de arena media con diferentes contenidos de partículas de limo para distintos números de volúmenes porales de permeado. En la

misma se puede apreciar cómo disminuye el nivel de conductividad hidráulica con el aumento en el contenido de partículas finas en la muestra.

Este efecto se debe a que al comenzar el desplazamiento del contaminante orgánico a partir del flujo de agua, ésta tiende a ocupar los poros más pequeños por efectos capilares, relegando al contaminante orgánico a los poros más grandes. Como los minerales que forman las partículas de los suelos que se utilizan en este trabajo son preferentemente mojados por agua al ingresar la misma, las moléculas tienden a tratar de estar en contacto con las partículas relegando el contaminante al espacio central de los poros.

Cuando las moléculas de agua se aproximan a las partículas de suelos finos las mismas son afectadas por el campo eléctrico debido a las cargas no balanceadas en la superficie de las partículas. En consecuencia, las moléculas de agua son adsorbidas a la superficie de las partículas disminuyendo el espacio poral disponible para el flujo tanto del fluido desplazante como del contaminante. Este fenómeno hace que disminuya la conductividad hidráulica de la muestra respecto de la determinada para el flujo de un único fluido orgánico. De esta forma la conductividad hidráulica de la muestra se aproxima más a la determinada con agua.

La disminución de conductividad hidráulica durante el desplazamiento no miscible registrada en todos los ensayos fue de alrededor de un orden de magnitud respecto de la determinada con fluido orgánico antes de comenzar el desplazamiento. Esta disminución en la conductividad hidráulica se traduce en la disminución de las fuerzas viscosas de arrastre, permitiendo que las fuerzas capilares tengan mayor importancia y en consecuencia favorezcan la retención de contaminantes en el medio.

En la Figura 7.20 se muestran los valores finales de saturación de contaminante orgánico después del flujo de 20 volúmenes porales de fluido desplazante en función del contenido de partículas finas presentes en la muestras. Se observa una clara tendencia de aumento en la saturación final de contaminante orgánico con el aumento del contenido de partículas de limo. También se debe prestar atención la pequeña diferencia en las saturaciones finales logradas para el caso de las muestras con zeolita y bentonita respecto de la muestra con igual contenido de partículas de limo.

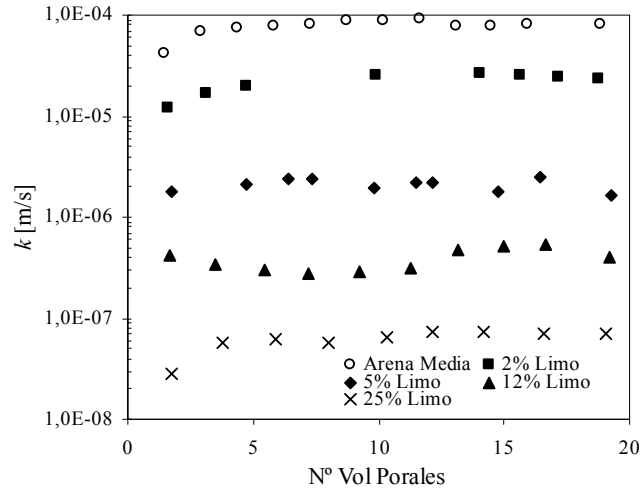


Figura 7.19: Cambio en la conductividad hidráulica de las muestras con distintos contenidos de partículas de limo durante el desplazamiento no miscible.

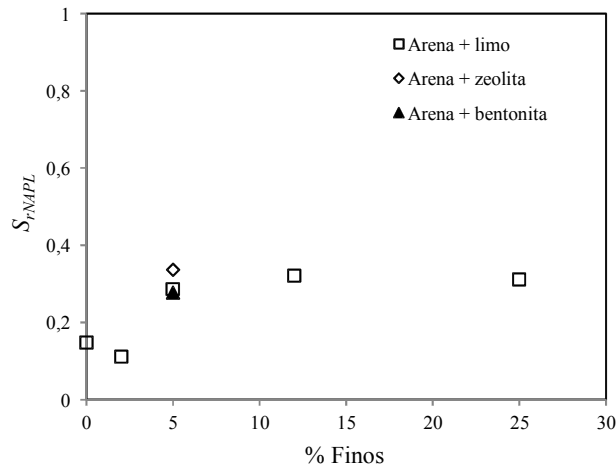


Figura 7.20: Influencia del contenido de finos en la muestra de arena en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.

En la Figura 7.21 se muestra la diferencia en las conductividades hidráulicas medidas durante el desplazamiento en muestras de arena con el mismo contenido de partículas de limo, zeolita o bentonita. Se debe notar la diferencia en aproximadamente un orden de magnitud en los valores de conductividad hidráulica determinados para las muestras con limo respecto de las muestras con bentonita. A pesar de esto los valores finales de saturación de contaminante orgánico fueron similares. Esto se debe a la importancia de las fuerzas capilares. Sin embargo los tiempos requeridos para lograr niveles de recuperación similares fueron considerablemente más largos para el caso de las muestras con presencia de arcillas.

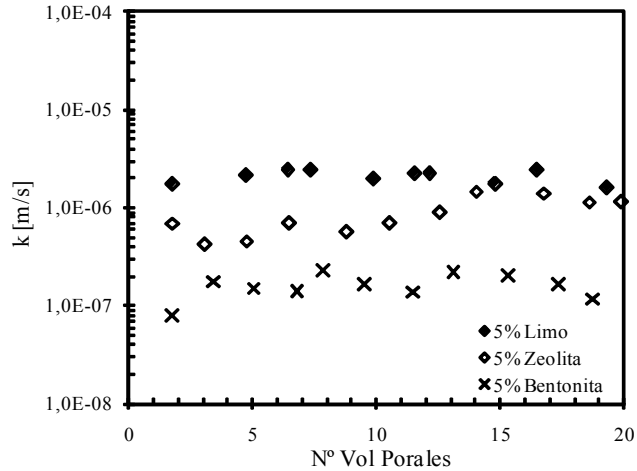


Figura 7.21: Influencia del tipo de finos en la muestra de arena en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.

7.3.6 Influencia de la afinidad mineral - agua

En el caso de las partículas hidrofóbicas, las mismas son mojadas preferencialmente por los fluidos orgánicos. En este caso se invierte la situación ya que el fluido desplazante se relega a ocupar los poros más grandes del medio y la parte central de los mismos.

La nueva distribución de fluidos dentro de los poros del suelo se traduce en cambios en la permeabilidad del medio respecto de cada uno de los fluidos. Investigaciones anteriores reportan aumentos en la conductividad hidráulica respecto del fluido no mojanter en medios porosos compuestos por granos de diferente mojabilidad al agua y al contaminante orgánico distribuidos en forma uniforme en la muestra (Anderson 1987). Este hecho se justifica en que el fluido desplazante que no es afín a la superficie de los granos ocupa los poros más grandes y por lo tanto más conductivos.

Además también se obtienen mayores saturaciones residuales de contaminante orgánico en los medios que son preferentemente mojados por los compuestos orgánicos (Donaldson *et al.* 1985).

En la Figura 7.22 se muestra los resultados de saturación residual en función de la fracción de granos del medio no mojables por agua. En función de estos resultados no se puede visualizar una tendencia definida entre la saturación residual y el contenido de partículas no mojables por agua. En principio se manifiesta una disminución en la saturación de contaminante orgánico final con el aumento de la fracción no mojanter. Esto se debe a que el fluido desplazante comenzará a tener acceso a algunos poros más

grandes con presencia de contaminante orgánico, permitiendo el desplazamiento de este fluido para que ocupe la parte central de estos poros. A pesar de que los granos mojables por contaminante orgánico permanecerán recubiertos por este fluido.

Sin embargo al aumentar la fracción de granos mojables por fluidos orgánicos, el medio tiende a retener este fluido. Este fluido se presenta rodeando los granos mojables afines al mismo y ocupando los poros más pequeños inaccesibles por el fluido no mojante, en este caso el fluido desplazante. Esto se traduce en un incremento en la saturación final de contaminante orgánico.

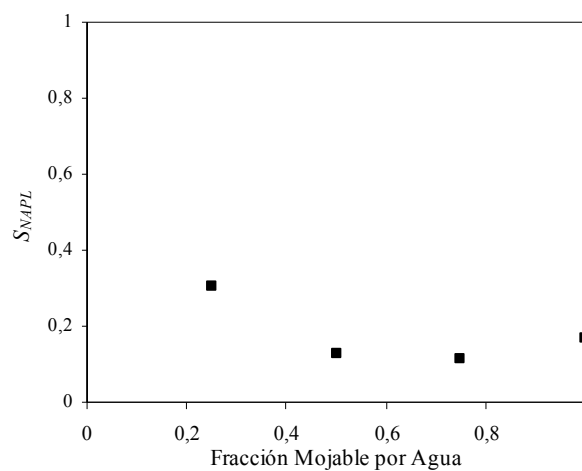


Figura 7.22: Influencia de la fracción de la muestra mojada por agua en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.

En la Figura 7.23 se presentan los resultados obtenidos de cambio de conductividad hidráulica para las muestras con diferentes fracciones de grano mojables por fluidos orgánicos.

Para las muestras con menos del 50% de partículas mojables por fluidos orgánico se manifestó un aumento en la conductividad hidráulica respecto de la determinada para la muestra de arena media. Esto se debe al hecho de que el fluido desplazante no está en contacto directo con los granos hidrofóbicos y en consecuencia se encuentra relegado a ocupar los poros más grandes y la parte central de los mismos que constituyen los caminos más conductivos. Por otro lado, los valores finales de saturación de contaminante orgánico obtenidos son similares al caso del medio no mojable por fluido orgánico. En consecuencia los espacios de la muestra ocupados por ganglios de contaminante orgánico son similares en ambas.

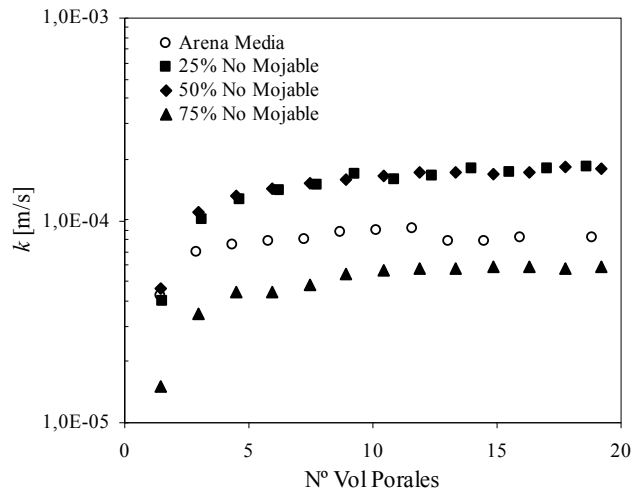


Figura 7.23: Cambio en la conductividad hidráulica de las muestras con diferentes fracciones de granos no mojables por agua durante el desplazamiento no miscible.

Para muestras con un contenido de 75% de partículas mojables por fluidos orgánicos se obtuvieron resultados contrarios a los esperados y reportados como tendencias generales en la literatura, ya que la conductividad hidráulica si bien presenta tendencia de aumento con el número de volúmenes porales de desplazamiento, el valor obtenido es inferior al caso de medio no mojable por fluidos orgánicos. Este resultado se justifica a partir del hecho de que la saturación final de contaminante orgánico es considerablemente superior al obtenido para los otros casos. Esto genera que haya espacios importantes ocupados por contaminante orgánico atrapado lo que se traduce en una disminución de la sección disponible para el flujo del fluido desplazante y este efecto tiene mayor importancia que los efectos ya mencionados que tienden a acelerar el flujo.

7.3.7 Análisis del desplazamiento con números adimensionales

En general el desplazamiento no miscible es preferentemente descrito por tres números adimensionales, el capilar (ecuación 3.17), el de adhesión (ecuación 3.19) y el de atrapamiento (ecuación 3.20).

Lenormand *et al.* (1988) presentaron un diagrama de fases en el que se registran las diferentes condiciones de flujo de acuerdo al valor del número capilar y a la relación de viscosidades entre el fluido desplazante y el desplazado. Estos gráficos fueron determinados para problemas de drenaje y los patrones de flujo que se representan son los correspondientes a ese problema. En este caso lo que se estudia son problemas de

imbibición, sin embargo el fenómeno es de la misma naturaleza, por lo que resulta interesante determinar cómo se representan estos resultados en el diagrama de fases. En la Figura 7.24 se muestra la representación de los experimentos realizados en este trabajo en el diagrama de fases de Lenormand *et al.* (1988).

En general todos los resultados se encuentran entre la zona II (o de transición) y la zona III (o de flujo estable) del diagrama de fases. Esta zona es la zona de transición en donde la caída de presión por efectos viscosos tiene importancia para ambas fases fluidas. Por debajo de la línea que separa la zona II de la zona III las fuerzas viscosas son menores que las capilares y el flujo tiende a ser estable.

Se debe resaltar que salvo el caso de la arena gruesa, en donde las velocidades de flujo son más importantes para el resto de las muestra el flujo en régimen impermanente del fenómeno que se estudia comienza y finaliza en la zona III (Figura 7.24a). Es decir que para las muestras de arena media, fina y limosa en todas las instancias del desplazamiento las fuerzas capilares son las que dominan el patrón de flujo.

Mientras que para el caso de la arena gruesa el desplazamiento comienza en la zona de desplazamiento estable y finaliza en la zona de transición. Esto implica que la muestra pierde el régimen estable y en consecuencia al entrar en el régimen de transición se espera menor eficacia para el desplazamiento del contaminante orgánico que aún queda presente en la muestra.

Para la misma muestra de arena media se puede observar en la Figura 7.24b que el cambio de fluido orgánico por uno más viscoso implica que el patrón de flujo deje de estar controlado por las fuerzas capilares y cambie a un régimen de transición en tanto que a partir del mismo análisis se puede indicar que la dirección de flujo (efecto de la fuerza gravitatoria) no tiene efecto importante en el régimen de desplazamiento ya que sigue estando controlado por las fuerzas capilares. Lo que se condice con los resultados obtenidos en esta Tesis.

La presencia de partículas no mojables por el fluido desplazante también genera cambios en el régimen de desplazamiento respecto del caso de arena media. Debido a la presencia de partículas no mojables, sin importar si las mismas están distribuidas en forma uniforme en toda la muestra o si se encuentran dispuestas en estratos o lentes, el desplazamiento comienza en la zona donde predominan las fuerzas capilares y finaliza en la zona de transición. Resulta importante destacar que cuanto más alta es la

proporción de partículas no mojables presente en la muestra, mayor es el dominio del desplazamiento desarrollado en la zona de transición (Figura 7.24c).

Cuando las heterogeneidades del medio se deben a la presencia de partículas finas, todo el desplazamiento se representa en el diagrama de fases en la zona de flujo estable dominado por fuerzas capilares (Figura 7.24d). Esto permite justificar la existencia de desplazamiento en las zonas de la muestra con presencia de arena limosa, debido a que el mismo tiene lugar por efecto puramente de capilaridad. Si el flujo estuviese gobernado por fuerzas viscosas el desplazamiento en los estratos con presencia de partículas finas debería tener menor eficiencia.

Finalmente, en la Figura 7.24e se representa el desplazamiento para las muestras con diferentes contenidos de partículas finas y con partículas finas de diferente mineralogía. Es posible determinar que el efecto de la capilaridad aumenta con el aumento del contenido de partículas finas en el medio y por otro lado también se incrementa para las muestras con partículas finas de mayor superficie específica.

A partir de los resultados anteriores se puede inferir que el régimen de flujo representado por la magnitud del número capilar tiene incidencia en la eficiencia que se obtiene en el desplazamiento no miscible. Chevalier y Fonte (2000) presentaron correlaciones para determinar el valor final de saturación a partir de las propiedades granulométricas de las muestras y a partir de las características del desplazamiento a partir de la incorporación del número capilar y del número de atrapamiento en las mismas (Capítulo 3). Estas correlaciones fueron determinadas para regímenes de flujo permanente y sólo para muestras de arena mojables por agua. En este trabajo se aplicaron las mismas a los resultados obtenidos considerando los parámetros del régimen de desplazamiento (número capilar y número de atrapamiento) al inicio y al final del desplazamiento. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 7.25. Se debe resaltar que las correlaciones que no involucran el número capilar en su definición son las que peores predicciones aportan. Por otro lado se debe remarcar que las predicciones son más ajustadas cuando se consideran los parámetros del flujo en el estado final del desplazamiento (ver Figura 7.25b)

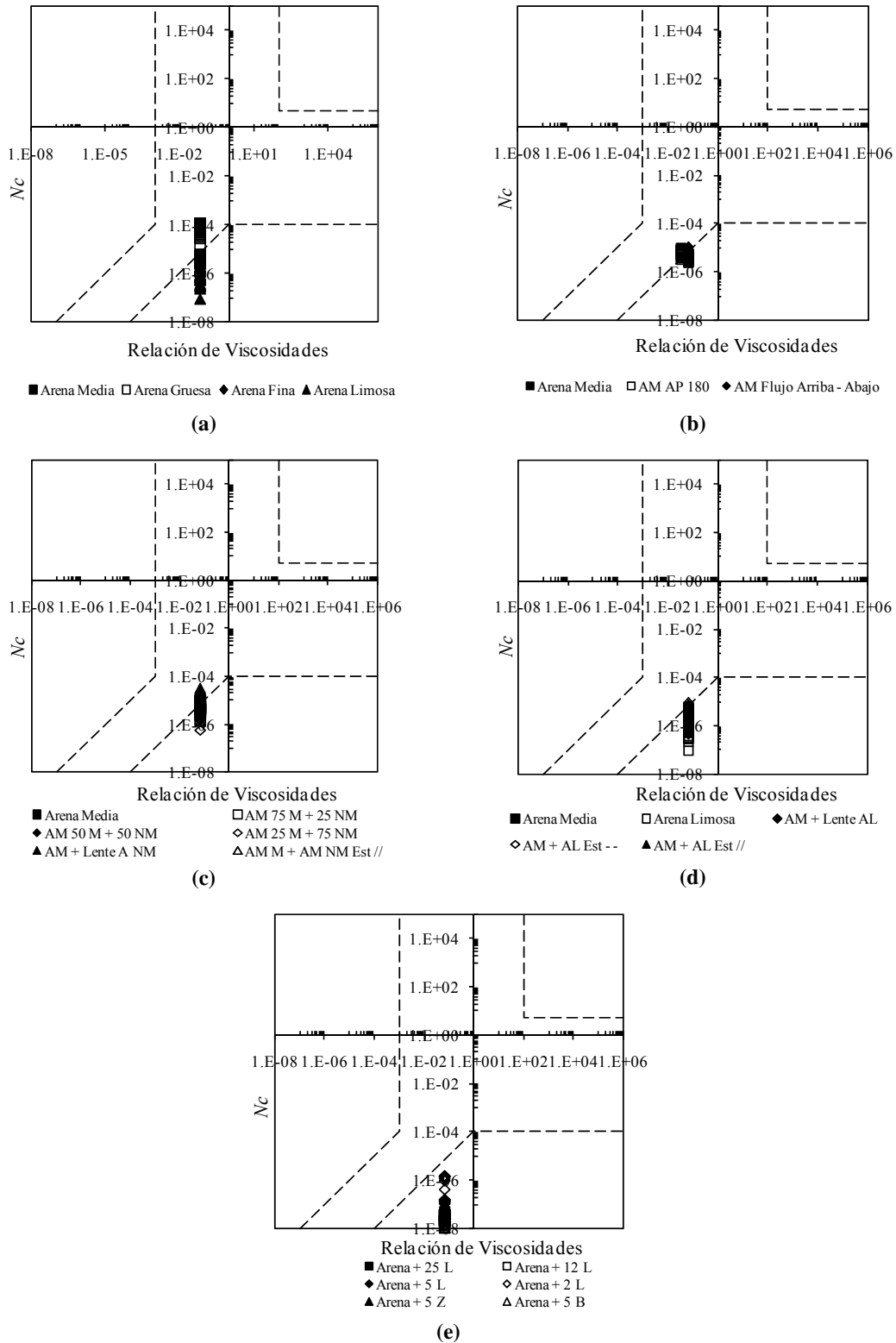


Figura 7.24: Representación de los resultados experimentales en el diagrama de fases de Lenormand *et al.* (1988).

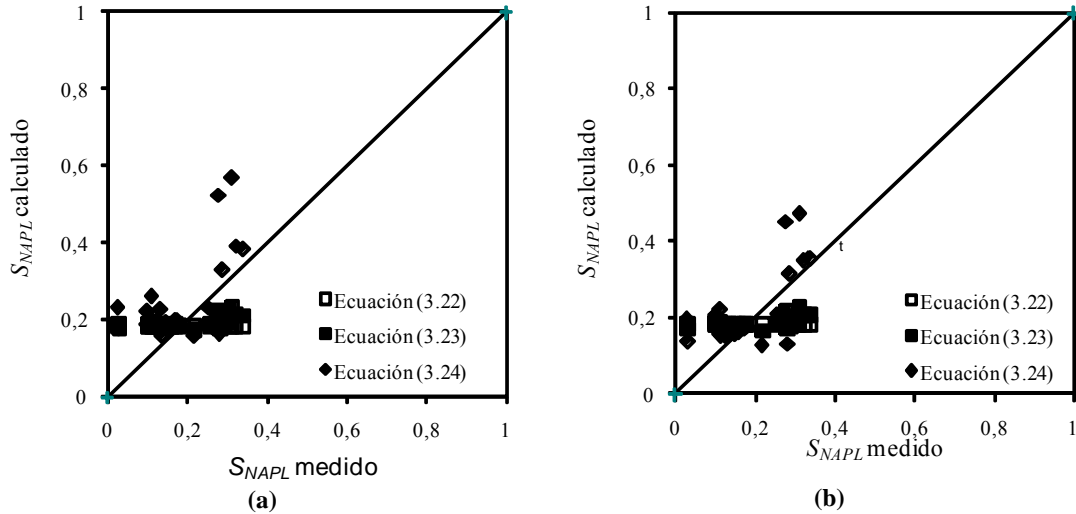


Figura 7.25: Comparación de las saturaciones de contaminante orgánico predichas por las correlaciones de Chevalier y Fonte (2000) y las medidas. **(a)** Determinado a partir de los valores de los parámetros al inicio del desplazamiento, **(b)** determinado a partir de los valores de los parámetros al final del desplazamiento.

7.3.8 Permeabilidad relativa.

En el Capítulo 3 se estableció que la principal ecuación utilizada para la descripción del desplazamiento no miscible a escala macroscópica es la ley de Darcy generalizada (Ecuación 3.2). Esta ecuación requiere la determinación de las curvas de permeabilidad relativa para cada una de las fases fluidas presentes.

En la literatura existen disponibles muchos modelos para representar estas curvas. Sin embargo muchos de estos modelos fueron determinados a partir de correlaciones de resultados experimentales en muestras de rocas de reservorios de petróleos, mientras que otros fueron desarrollados a partir de deducciones teóricas a partir de los principios físicos que gobiernan el fenómeno. Sin embargo no existe un modelo disponible que tenga en cuenta todos los factores que intervienen en el proceso. Por ello se requiere que los modelos sean calibrados para cada caso en particular.

A partir de los resultados de los experimentos se ajustaron los parámetros los modelos aplicables a partir de la minimización de los errores medios cuadráticos de las predicciones. En la Tabla D.1 del Anexo D se presentan los errores de ajuste de cada uno de los modelos para los experimentos estudiados en este trabajo. Mientras que en la Tabla D.2 del mismo anexo se presentan los valores de ajuste de los parámetros de los diferentes modelos para los experimentos estudiados en este trabajo.

El modelo que mejor ajusta para el caso de las muestras de arena gruesa, media y fina es el modelo de Fultcher – Ertekin (Sidiqi *et al.* 1997).

En la Figura 7.26 se muestra a modo de ejemplo una comparación entre los valores de permeabilidad relativa predichos con el modelo de Fultcher – Ertekin utilizando los parámetros estimados para las muestras de arena media y fina (Figura 7.26 a y b respectivamente). Se puede observar que en general la estimación para estas muestras es bastante aproximada a las mediciones realizadas.

Por otro lado en las Figuras 7.26 c y d se muestran la comparación entre los valores predichos y medidos para los casos de arena media con fluido contaminante de mayor viscosidad (AP 180) y para la situación de flujo a favor del sentido de la acción gravitatoria. Es claro que para estas situaciones la precisión de las predicciones no es buena.

Para las muestras de arena con presencia de partículas finas el modelo con el que se obtiene el mejor ajuste es el de Mualem – Van Genuchten con un error de 2,45. En tanto que para las muestras de arena media con presencia de diferentes cantidades de partículas no mojables por agua el modelo que mejor ajusta las curvas de permeabilidad relativa es el de Timmerman – Van Genuchten con un error de 1,55.

En la Figura 7.27 a y b se muestran la comparación entre las permeabilidades relativas predichas por los modelos y las medidas en los experimentos para el caso de la muestra de arena con un 25% de partículas de limo y para el caso de la muestra de arena media con un 50% de partículas no mojables por agua.

Notar que de acuerdo a lo presentado por Anderson (1987) con los modelos ajustados también se obtienen permeabilidades relativas de agua superiores en el caso de las muestras de arena media con presencia de partículas no mojables respecto de las permeabilidades con agua obtenidas en la misma arena media pero completamente mojable por agua. Sin embargo para el caso de las permeabilidades relativas del fluido orgánico no se obtienen diferencias significativas a pesar de que las predicciones están realizadas con dos modelos diferentes (Fultcher – Ertekin en un caso y Timmerman – Van Genuchten en otro). Estos resultados se presentan en la Figura 7.27

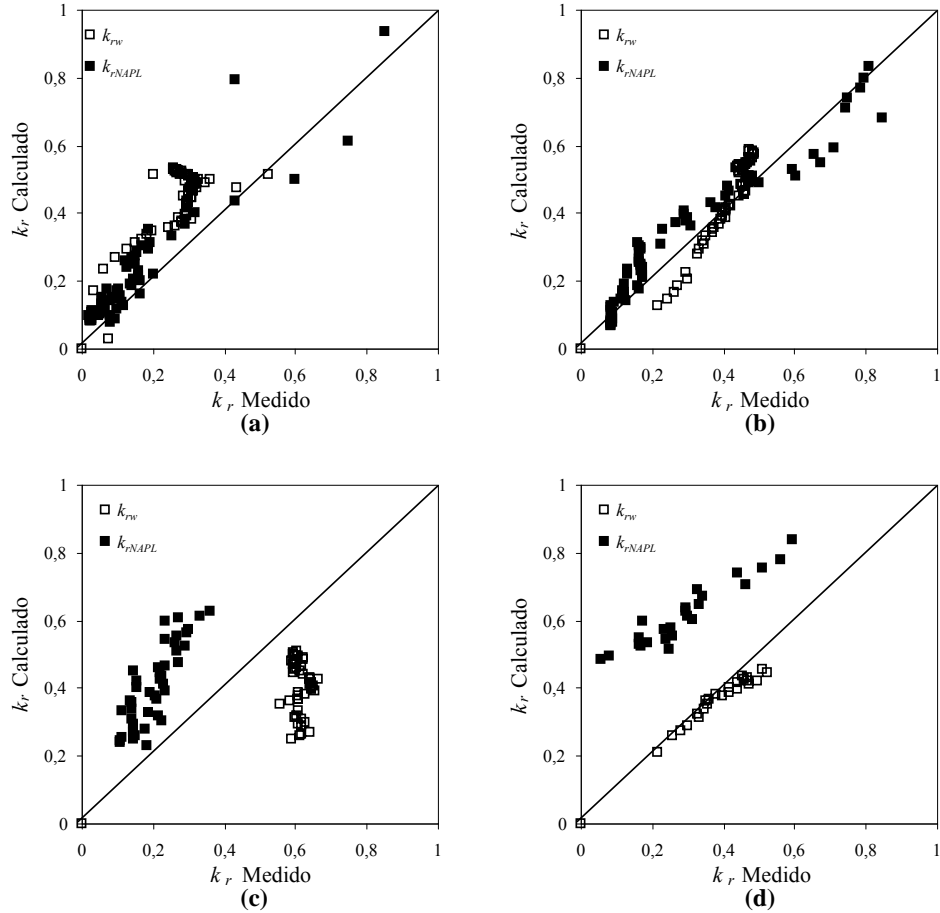


Figura 7.26: Comparación de las permeabilidades relativas predichas con el modelo de Fultcher – Ertekin y las medidas en muestras de arena media y fina y muestras con diferentes condiciones de flujo. (a) arena media, (b) arena fina, (c) arena media con aceite de parafina AP 180, (d) arena media con flujo de arriba hacia abajo.

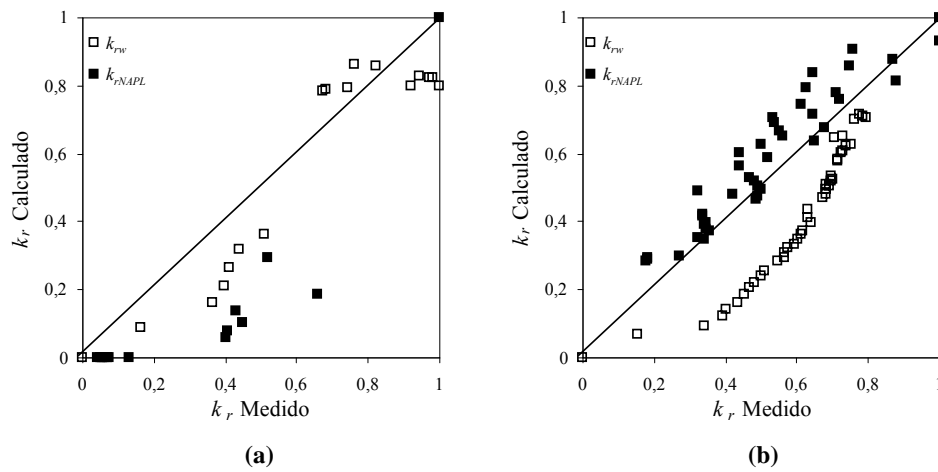


Figura 7.27: Comparación de las permeabilidades relativas predichas con las medidas en los ensayos. (a) muestra de arena con 25% de partículas de limo y (b) muestra de arena media con un 50% de las partículas no mojables por agua.

Con los modelos ajustados se pueden predecir las curvas de permeabilidad relativa para el caso de medios estratificados considerando la permeabilidad equivalente del medio a partir de las permeabilidades de los estratos que lo componen y considerando la disposición geométrica de los mismos. Para el caso de medios estratificados con flujo paralelo se pueden combinar las permeabilidades de los estratos constituyentes a partir de la ecuación (7.1) obtenida a partir de considerar igual gradiente hidráulico en cada estrato y el caudal total como la suma de los caudales que fluyen en cada estrato (Das 2008).

$$k_{req} = \frac{1}{H} \sum_i k_{ri} H_i \quad (7.1)$$

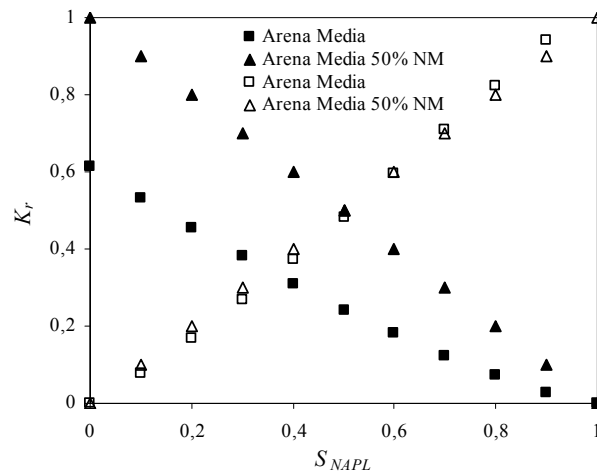


Figura 7.28: Comparación entre las curvas de permeabilidad relativa para agua y NAPL predichas para las muestras de arena media completamente mojable por agua y para la muestra de arena media con el 50% de las partículas no mojables por agua. Nota: Símbolos llenos corresponden a datos para agua y símbolos abiertos para contaminante orgánico.

En donde k_{req} es la permeabilidad relativa equivalente del sistema heterogéneo, H es el espesor total por el cual se produce el flujo en el medio poroso, k_{ri} es la permeabilidad relativa de cada estrato i y H_i es el espesor del estrato i . En la Figura 7.29 se muestra la comparación entre los valores de permeabilidades relativas para agua y para contaminante orgánico obtenidos a partir de la Ecuación 7.1 y los medidos directamente durante la realización del experimento. Se puede observar que las predicciones son mejores para el caso de las muestras con un estrato de arena no mojable (Figura 7.29b) respecto de la muestra con un estrato de arena con un 25% de partículas de limo (Figura 7.29a). Esto se debe a la menor interacción que tienen las partículas de arena con el

fluido respecto de la de las partículas de limo con el fluido que ocupa los poros de la muestra.

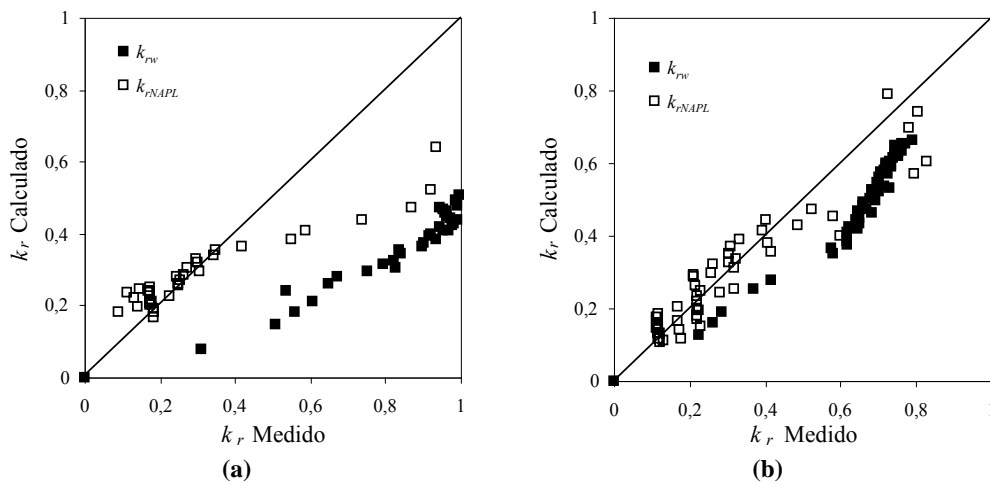


Figura 7.29: Comparación entre los valores de permeabilidad relativa determinados por medio de la ecuación 7.1 y los medidos en los experimentos. **(a)** arena media con un estrato intermedio de arena con 25% de partículas de limo, **(b)** arena media con un estrato intermedio de arena media no mojable por agua.

7.4 Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los resultados experimentales de ensayos de desplazamiento no miscible. Como fluido contaminante se utilizó aceite de parafina y como fluido desplazante agua. En este capítulo se exploró el efecto de diferentes variables, entre ellas, el tamaño de granos, el contenido de partículas finas, el tipo de partículas finas, la viscosidad del fluido contaminante, el efecto de la acción gravitatoria en el flujo y el cambio de la afinidad mineral – agua. Las principales conclusiones obtenidas se pueden resumir como sigue:

- A partir del análisis digital de las imágenes se puede determinar con buen grado de precisión la saturación local de contaminante orgánico.
- A partir de la comparación de las mediciones volumétricas y los resultados locales obtenidos del análisis digital de las imágenes se puede concluir que el desplazamiento observable en la cara visible de la muestra no es representativo de lo que ocurre en el interior de la misma. Sin embargo, el mismo permite obtener datos importantes del mecanismo de desplazamiento y generación de ganglios. Resultados de mayor precisión se obtienen cuando se incluye

información del desplazamiento en el interior de la muestra a partir del análisis de las imágenes obtenidas de secciones transversales.

- Los resultados del desplazamiento obtenidos por repetición de ensayos utilizando diferentes muestras del mismo material presentan variabilidad en los resultados determinados tanto por medición volumétrica directa como por análisis digital de imágenes. Esto se debe a que la saturación residual depende significativamente de las propiedades microscópicas del suelo tales como la distribución espacial del tamaño de poros y su agrupamiento.
- A partir del análisis digital de imágenes se pudo determinar la distribución de tamaños de ganglios de contaminante orgánico para diferentes instancias del desplazamiento. A partir de esto se determinó que el tamaño de los ganglios disminuyen con el progreso del desplazamiento. El coeficiente de curvatura y de uniformidad de las curvas de distribución de tamaño de ganglios dependen de la granulometría del suelo y de la evolución del lavado.
- En los medios heterogéneos, estratificados o con lentes, se verificó la acumulación del fluido desplazante en las interfases entre los diferentes materiales.
- En los medios heterogéneos con presencia de partículas finas de limo, se obtuvieron valores finales de saturación de contaminante orgánico similares a los obtenidos en medios homogéneos de arena media. Sin embargo se verificaron cambios en las formas de las curvas de saturación determinadas durante el desplazamiento. Estos cambios de formas se atribuyeron a cambios en las magnitudes relativas entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares.
- El efecto de la dirección de flujo en la misma dirección y en dirección contraria a la gravedad no es importante para los resultados de estos experimentos.
- En todas las instancias del desplazamiento se obtienen mayores valores de saturación de contaminante orgánico cuando se incrementa la viscosidad del fluido orgánico.
- El aumento de la saturación residual del fluido orgánico con el contenido de finos se debe a la menor conductividad hidráulica del suelo y la consecuente disminución de las fuerzas viscosas de arrastre. Por otro lado, el aumento de la

saturación final de contaminante orgánico con la superficie específica se debe a que la presencia de las partículas finas las moléculas de agua se estructuran y el desarrollo de las dobles capas disminuyen significativamente la conductividad hidráulica produciendo mayores dificultades para el arrastre de la fase orgánica.

- La mojabilidad de las partículas no presenta una tendencia clara en la saturación residual de contaminante orgánico en la muestra. Para contenidos de partículas no mojables por agua inferior al 50% del total de la muestra las saturaciones obtenidas son similares a las del medio completamente mojable por agua debido a que la mayor afinidad por el contaminante orgánico se ve compensada por un mayor arrastre debido al incremento en la conductividad hidráulica. Para contenidos de partículas no mojables por agua superior al 50% disminuye la conductividad hidráulica y aumenta la saturación residual de contaminante orgánico.
- El análisis de los regímenes de flujo de los experimentos estudiados en el diagrama de fases de Lenormand *et al.* (1988) indican que salvo el caso de la muestra de arena gruesa en todos los casos se tienen desplazamientos del tipo estable en donde las fuerzas capilares dominan sobre las fuerzas viscosas.
- A partir de los resultados obtenidos se pudieron ajustar modelos de curva de permeabilidad relativa para los distintos medios porosos estudiados.
- El modelo de Fultcher – Ertekin es el que mejor ajusta para las muestras de arena pura, mientras que el de Mualem – Van Genuchten es el que presenta el mejor ajuste para el caso de las muestras de arena con diferentes contenidos de partículas finas y el de Timmerman – Van Genuchten para el caso de las muestras con diferentes porcentajes de partículas no mojables por agua.
- Es posible determinar las curvas de permeabilidad relativa en medios porosos con estratos paralelos a la dirección del flujo a partir de considerar las combinaciones para las conductividades hidráulicas en medios porosos equivalentes para el flujo de un solo fluido.

CAPÍTULO 8

Detección de Fluidos No Miscibles con Agua y Anomalías en Suelos Mediante Medición de Permitividad Dieléctrica

8.1 Introducción

En este Capítulo se presentan los principales resultados obtenidos a partir de mediciones de permitividad dieléctrica en suelos con diferentes contenidos de agua y/o contaminantes no miscibles (NAPLs) o ambos en forma simultánea. Se analiza la aplicabilidad de diferentes modelos de mezclas y el ajuste de los modelos a los resultados experimentales obtenidos en mezclas de arena o suspensiones de partículas de composición conocida. A partir de este ajuste también se aplican los modelos para determinar saturaciones de contaminantes orgánicos en mediciones realizadas en diferentes muestras de arena contaminadas con fluidos orgánicos y sometidas a procesos de remediación. Finalmente, se analiza la aplicabilidad del sensor de reflectometría en el dominio de la frecuencia (FDR) para la detección de interfases entre materiales con permitividad diferente y para la detección de heterogeneidades en suelos.

8.2 Resultados Experimentales

8.2.1 Permitividad dieléctrica en función de la longitud de penetración del sensor

La determinación de la permitividad dieléctrica en este trabajo se realizó con un sensor de reflectometría en el dominio de la frecuencia (FDR) (Capítulo 5).

La permitividad dieléctrica varía linealmente con la longitud de penetración de las agujas del sensor. En la Figura 8.1 (página 233) se muestra la influencia de la longitud de penetración en la permitividad medida en agua, arena media seca, arena media con

agua con 3% en volumen de fluoresceína, y la misma arena con aceite de parafina. En todos los casos se verificó una respuesta lineal con la longitud de penetración.

Se debe resaltar que el valor de permitividad final obtenido cuando las agujas están completamente inmersas en la muestra es representativo del valor de permitividad del material ensayado. Para el caso del agua destilada, la permitividad real resultó aproximadamente 80. En tanto que debido a la ausencia de iones la permitividad imaginaria resulta muy próxima a cero sin importar la longitud de penetración de las agujas.

Por otro lado se debe notar que el valor final de la parte real de la permitividad dieléctrica alcanzado para la muestra de arena seca $\kappa' \sim 2,8$, en tanto que la permitividad imaginaria tuvo un valor nulo debido a la ausencia de agua en los poros.

Para el caso de la muestra de arena media con la solución de fluoresceína se verifica un incremento lineal tanto en la parte real como en la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica. En el caso de la muestra de arena media con aceite de parafina la permitividad real también registra un incremento lineal con la longitud de contacto en tanto que al igual que en el caso de la muestra de agua destilada, la permitividad imaginaria tiene valores próximos a cero sin importar la longitud de penetración de las agujas del sensor.

Se debe notar la diferencia en los valores de la permitividad real obtenidos tanto para la muestra de arena con la solución de fluoresceína y la muestra de arena con presencia de aceite de parafina. Este contraste en los valores de la componente real de la permitividad permite determinar la presencia de contaminantes orgánicos en medios inicialmente saturados con la solución de fluoresceína, sin embargo dada la escasa diferencia entre la componente real de la permitividad determinada para la muestra de arena seca y la muestra de arena con contaminante orgánico resulta imposible diferenciar entre suelo seco y suelo con contaminante orgánico a partir de mediciones dieléctricas.

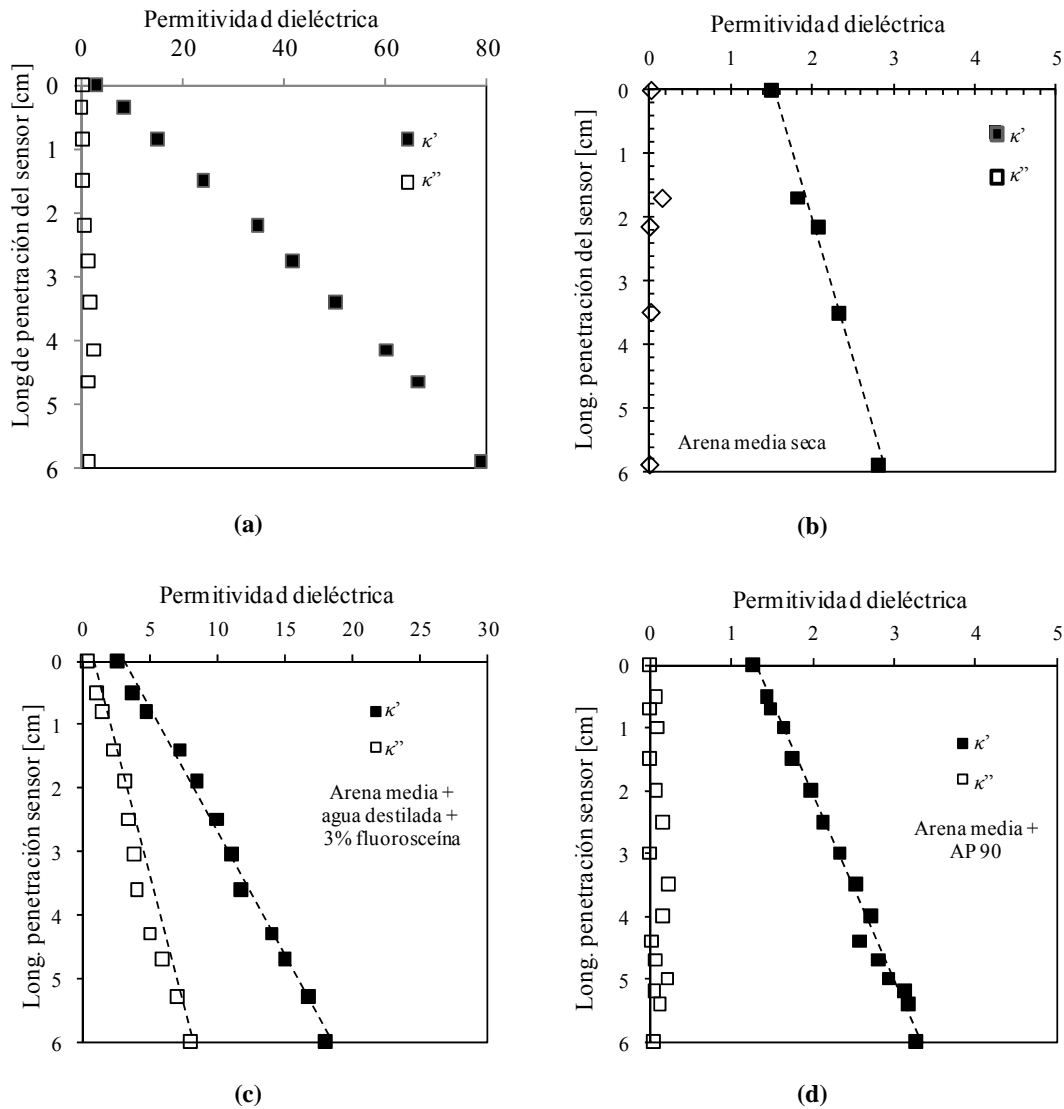


Figura 8.1: Relación entre la permitividad dieléctrica y la longitud de las agujas del sensor en contacto con la muestra. **(a)** agua destilada, **(b)** arena media seca $n = 0,45$, **(c)** arena media con solución de agua destilada y fluoresceína al 3% en volumen ($n = 0,33$; $\theta_w = 0,29$), **(d)** arena media + AP 90 ($n = 0,37$; $\theta_{NAPL} = 0,31$)

8.2.2 Permitividad dieléctrica de mezclas de arena-agua y arena-contaminante orgánico.

En este apartado se presentan los resultados de mediciones de permitividad dieléctrica realizadas con el FDR en muestras de arena media con diferentes contenidos de agua destilada, solución de fluoresceína y aceite de parafina.

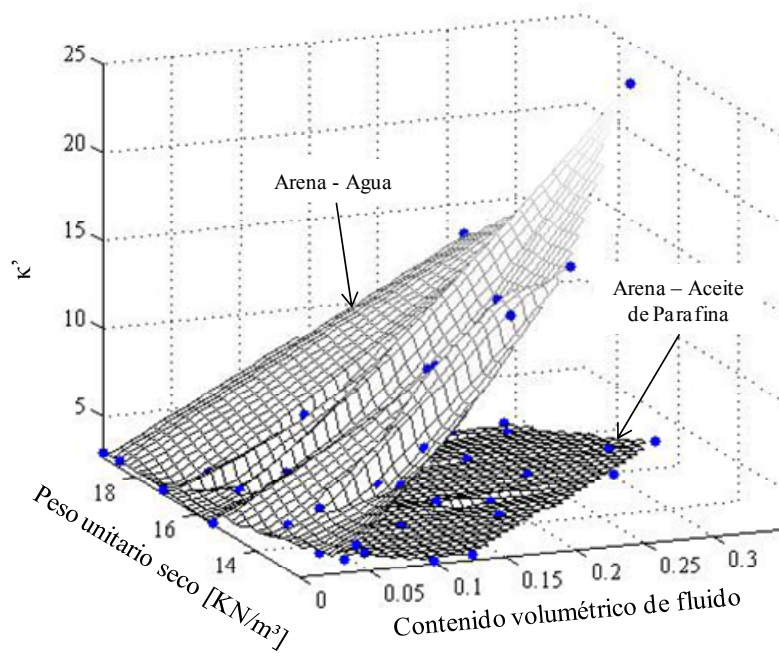
En la Figura 8.2 (página 236) se muestra la variación de la permitividad dieléctrica medida en muestras de arena media con agua destilada y con aceite de parafina

respectivamente para diferentes contenidos volumétricos de estos fluidos y para distintos pesos unitarios secos de las muestras.

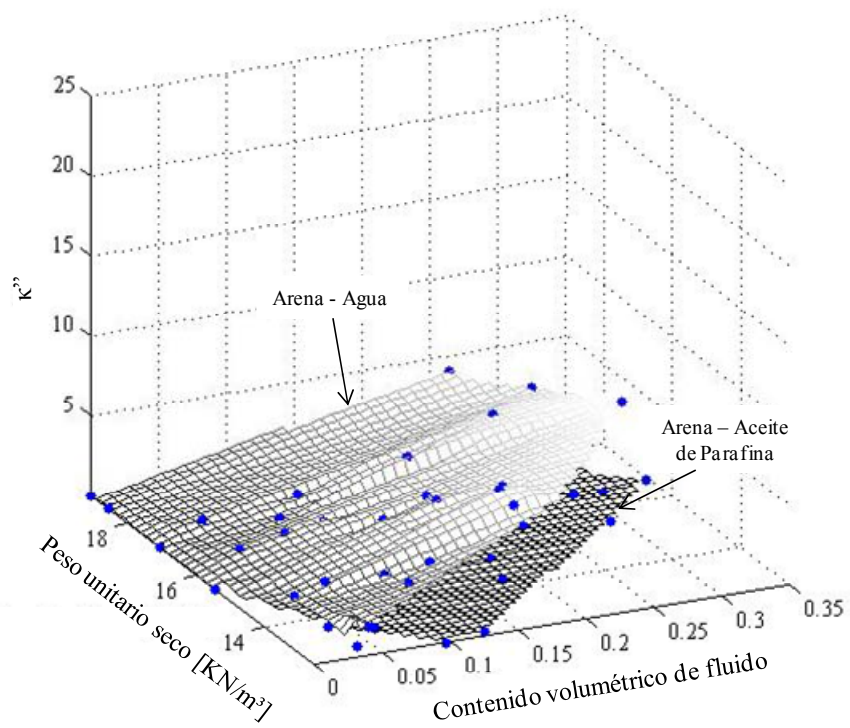
La parte real de la permitividad dieléctrica aumenta con el contenido volumétrico de agua y con la densidad seca de la muestra de suelo. Esto se debe a que a mayor contenido de agua o mayor densidad seca es mayor la cantidad de materia en la muestra con permitividad mayor que la del aire. Sin embargo, la disminución de la densidad seca favorece el incremento de la permitividad en muestras con altos contenidos de agua. Se debe notar la diferencia en la posición de los planos para el caso de las muestras con agua destilada y las muestras con aceite de parafina. Esto se debe a que en el primer caso el fluido tiene permitividad mayor que los granos y en el segundo el fluido posee una permitividad inferior a la de los granos.

Para el caso de la parte imaginaria (Figura 8.2b) se verifica también un aumento del valor de la misma con el contenido volumétrico de agua y con la disminución del peso unitario de la muestra, en tanto que para el caso de la presencia del aceite de parafina en todos los casos se obtuvieron valores próximos a cero.

En las Figura 8.3 se colapsaron los resultados obtenidos en el plano que representa el contenido volumétrico de fluido y la parte real o imaginaria de la permitividad dieléctrica. La influencia del peso unitario seco de la muestra se traduce en una pequeña variación de la permitividad dieléctrica (real o imaginaria) para el mismo contenido volumétrico de fluido. En estas figuras se incorporan además los datos obtenidos a partir de las mediciones realizadas en muestras de arena media con diferentes contenidos volumétricos de solución de fluoresceína. La presencia de fluoresceína genera una pequeña disminución del valor de la componente real de la permitividad dieléctrica, dado que la misma limita la posibilidad de rotación de las moléculas de agua (Figura 8.3). En tanto que la componente imaginaria aumenta como consecuencia de la incorporación de iones de sodio presentes en la molécula de fluoresceína.

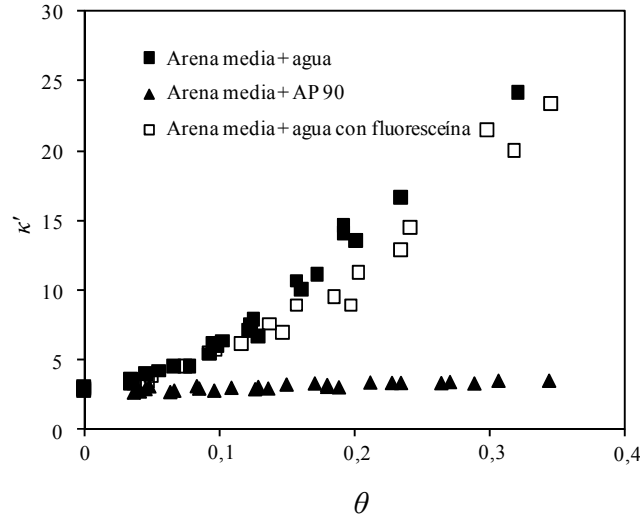


(a)

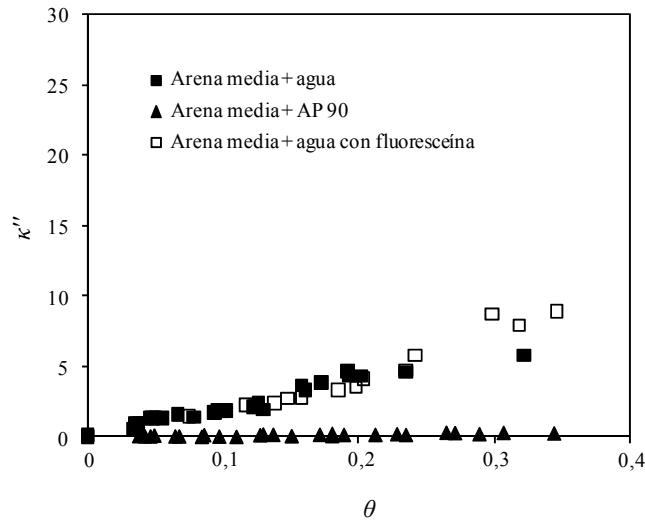


(b)

Figura 8.2: Influencia del peso unitario y el contenido volumétrico de la fase líquida en la permitividad dieléctrica de la arena media: **a)** componente real κ' , **b)** componente imaginaria κ'' .



(a)



(b)

Figura 8.3: Influencia del contenido volumétrico de la fase fluida en la permitividad dieléctrica de la arena media: **a)** componente real κ' , **b)** componente imaginaria κ'' .

8.2.3 Permitividad dieléctrica de suspensiones de partículas en agua destilada y fluidos orgánicos

En este trabajo también se estudió la permitividad dieléctrica de suspensiones de partículas finas en diferentes fluidos. Para ello se armaron suspensiones con diferentes contenidos de partículas de limo, zeolita o bentonita en agua destilada, querosén y dos aceites de parafina con distintas viscosidades.

En la Figura 8.4 se presenta el cambio en κ' y κ'' con el contenido volumétrico de partículas en la suspensión. En las suspensiones de limo y zeolita se manifiesta una disminución de la componente real de la permitividad dieléctrica con el aumento de la cantidad de partículas en suspensión en agua destilada. Este aumento se produce por el hecho de que las partículas tienen un κ' menor que el agua. En las suspensiones de bentonita en agua destilada (Figura 8.7e) se verifica una tendencia contraria, dado que κ' aumenta con el contenido de partículas. Esto se debe a que a la frecuencia de medición (50 MHz) se está capturando la influencia de un mecanismo de polarización interfacial, reportado anteriormente por otros autores (Rinaldi y Francisca 1999, Santamarina *et al.* 2001).

En las suspensiones de partículas en fluidos orgánicos se verifica un incremento en κ' con el contenido volumétrico de limo, zeolita o bentonita. Para las suspensiones de los diferentes tipos de suelos en los distintos fluidos orgánicos. Esto se debe al mayor valor de la componente real de la permitividad de los minerales respecto del valor de la permitividad de los fluidos orgánicos considerados en este trabajo.

En el caso de κ'' se verificó un incremento con el aumento de partículas en suspensión en agua. Esto se debe al incremento en la conductividad eléctrica de la suspensión por la adsorción de los iones presentes en las partículas. Para el caso de las suspensiones en fluidos orgánicos se verificó un leve incremento en κ'' con el contenido de partículas.

8.2.4 Permitividad dieléctrica de suelos en presencia de agua y contaminantes orgánicos simultáneamente.

En la Figura 8.5 se muestra la influencia de la saturación del fluido orgánico en forma simultánea con la presencia de agua. Estos resultados corresponden a muestras de arena fina, media, gruesa y limosa saturadas. En cada muestra se cambió la proporción entre la cantidad de agua o agua con fluoresceína y la de aceite de parafina.

Se debe notar la tendencia en la disminución de κ' con el aumento de la saturación de aceite de parafina en la muestra. Se debe observar que κ'' presenta valores bajos, próximos a cero para las muestras de las distintas arenas. Este parámetro sólo presenta valores de importancia en el caso de la muestra de arena limosa con bajas saturaciones de aceite de parafina.

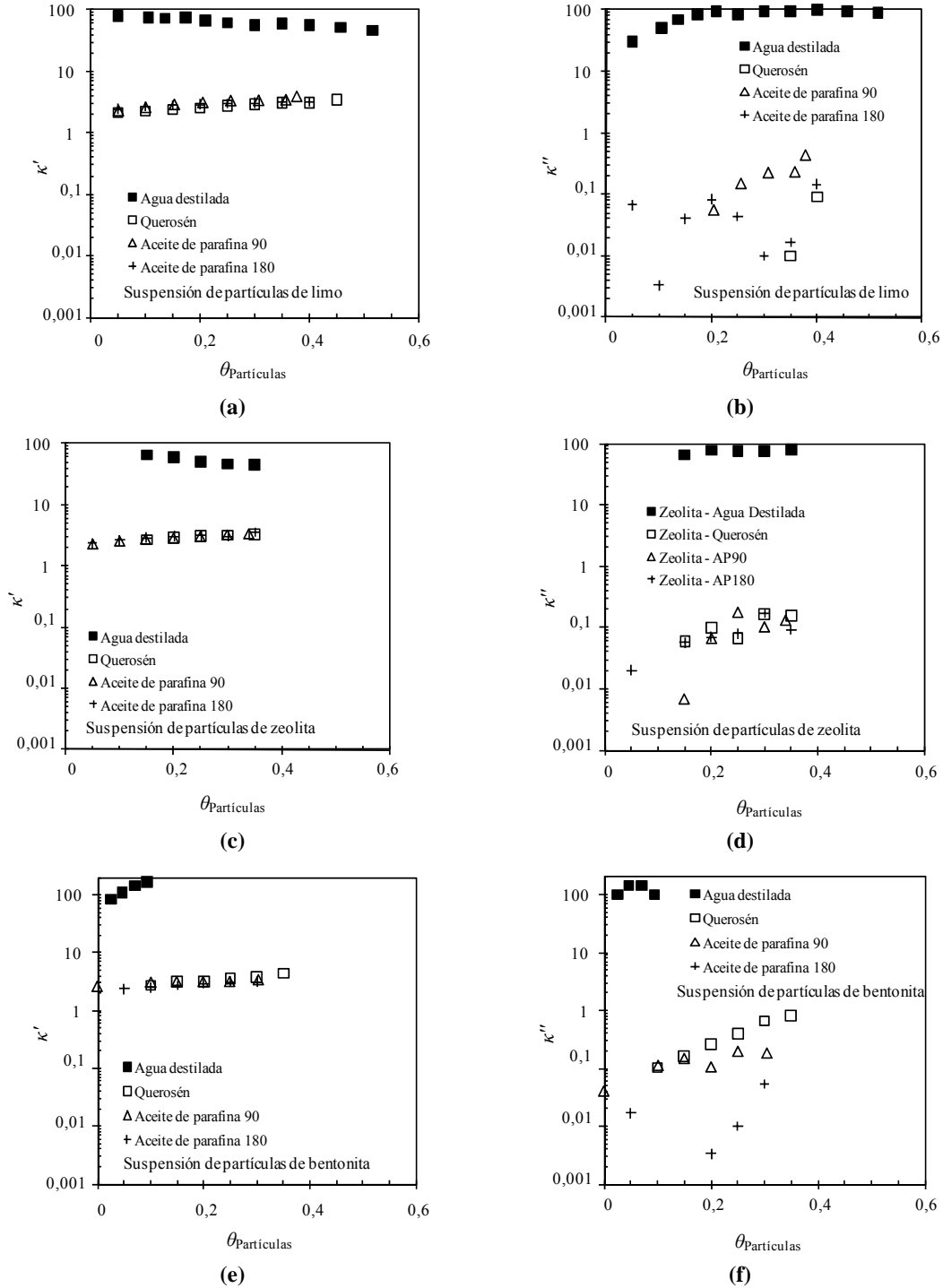


Figura 8.4: Cambio de la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para suspensiones de partículas de diferentes suelos en agua destilada, querosén y aceites de parafina: (a) y (b) suspensiones de limo, (c) y (d) suspensiones de zeolita, (e) y (f) suspensiones de bentonita

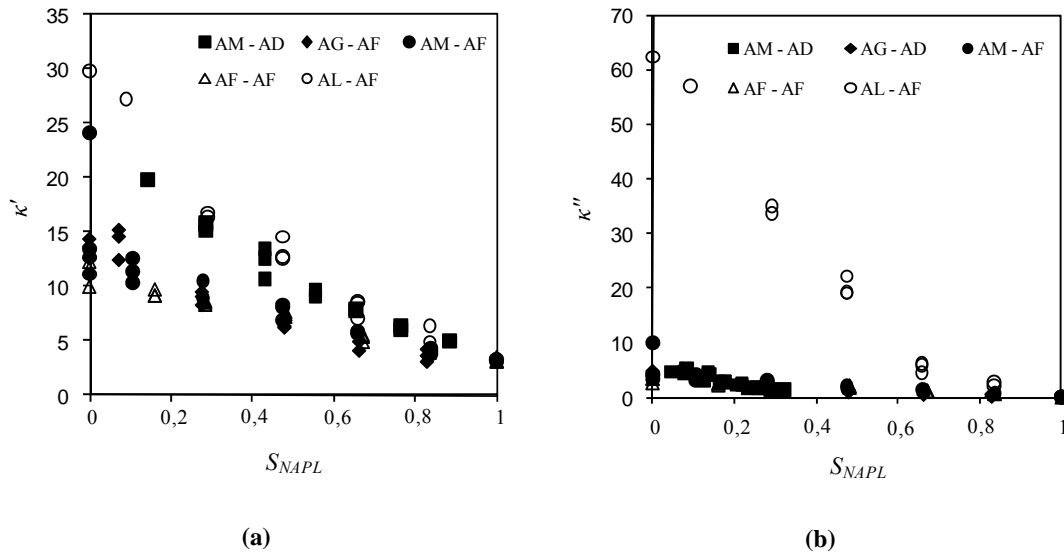


Figura 8.5: Cambio en la permitividad dieléctrica con el aumento en el contenido volumétrico de aceite de parafina. Todas las muestras se encuentran en estado próximo al saturado, la humedad necesaria para alcanzar la saturación se logró mediante adición de agua destilada en un caso y agua destilada con fluoresceína en los restantes. Nota: AF: arena fina, AM: arena media, AG: arena gruesa, AL: arena limosa, AD: agua destilada, AF: agua con fluoresceína.

8.2.5 Permitividad dieléctrica de muestras remediadas por flujo no miscible

En la Tabla 8.1 se resumen los valores de contenidos volumétricos de aceite de parafina residual determinados en los diferentes ensayos de limpieza de suelos (Capítulo 5). En la tabla se indica también el número de volúmenes porales de limpieza y los valores medios de permitividad dieléctrica (parte real e imaginaria) para cada muestra.

8.3 Análisis y Discusión de Resultados

8.3.1 Ajuste modelos de medios efectivos a mezclas de arena y agua o fluidos orgánicos

En el apartado 4.6 se presentaron diferentes modelos que permiten determinar la permitividad dieléctrica de materiales compuestos por diferentes fases a partir de la permitividad dieléctrica y contenido volumétrico de cada fase. En este trabajo se implementaron los modelos de mezcla volumétricos lineales, *complex refractive index model* (CRIM), Looyenga, logarítmico y Lichtenecker, Wagner – Rayleigh, Rayleigh, De Loor y Maxwell – Garnett (Tabla 8.2).

Tabla 8.1: Resultados de los valores de permitividad real e imaginaria luego de la remediación de muestras de diferentes suelos inicialmente contaminadas con aceite de parafina.

Ensayo	Muestra	Fluido desplazante	Núm. vol. porales permeados	$\theta_{NAPL-final}$	κ'	κ''
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	17,5	0,039	19,52	13,41
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	20,7	0,043	16,93	11,00
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	20,4	0,067	13,79	7,73
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	0,5	0,275	6,03	1,99
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	1	0,334	5,94	1,89
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	1	0,337	4,19	0,734
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	1	0,343	6,23	2,23
Celda	Arena gruesa	Agua destilada + fluoresceína	20,4	0,074	9,08	4,74
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	20,3	0,056	16,2	8,71
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	20,3	0,050	18,92	10,99
Celda	Arena fina	Agua destilada + fluoresceína	20,2	0,013	26,2	15,93
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	10,1	0,096	16,01	2,04
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	14,8	0,071	16,7	1,73
Celda	Arena media	Agua destilada + fluoresceína	5,0	0,135	12,86	1,89
Celda	Arena media + lente arena limosa	Agua destilada + fluoresceína	19,6	0,042	18,00	13,08
Celda	Arena media + lente arena limosa	Agua destilada + fluoresceína	1,0	0,266	7,79	5,93
Celda	Arena media + arena limosa estratos en paralelo	Agua destilada + fluoresceína	20,0	0,055	13,75	9,33
Celda	Arena media + arena limosa estratos en paralelo	Agua destilada + fluoresceína	1,1	0,234	7,33	6,14
Celda	Arena media + arena limosa estratos en serie	Agua destilada + fluoresceína	20,0	0,028	16,39	13,74
Celda	Arena media + arena limosa estratos en serie	Agua destilada + fluoresceína	1,1	0,281	6,73	4,79

Tabla 8.1(cont): Resultados de los valores de permitividad real e imaginaria luego de la remediación de muestras de diferentes suelos inicialmente contaminadas con aceite de parafina.

Ensayo	Muestra	Fluido desplazante	Núm. vol. porales permeados	$\theta_{NAPL-final}$	κ'	κ''
Celda	Arena media + lente arena media no mojable por agua	Agua destilada + fluoresceína	20,1	0,058	11,67	4,55
Celda	Arena media + arena no mojable por agua estratos en paralelo	Agua destilada + fluoresceína	20,0	0,044	10,42	4,07
Permeámetro	Arena gruesa	Agua destilada	20,9	0,055	11,15	0,52
Permeámetro	Arena fina	Agua destilada	20,3	0,114	17,89	1,21
Permeámetro	20% Arena gruesa + 80% arena fina	Agua destilada	21,6	0,056	17,033	1,10
Permeámetro	Arena media	Agua destilada	20,3	0,071	14,755	0,81
Permeámetro	80% Arena gruesa + 20% arena fina	Agua destilada	20,1	0,011	9,66	0,61
Permeámetro	25% Arena media + 75% arena media no mojable por agua	Agua destilada	20,2	0,044	11,05	0,89
Permeámetro	50% Arena media + 50% arena media no mojable por agua	Agua destilada	20,1	0,050	12,59	0,77
Permeámetro	75% Arena media + 25% arena media no mojable por agua	Agua destilada	20,1	0,120	11,65	0,85
Permeámetro	98% Arena media + 2% limo	Agua destilada	20,3	0,043	11,09	0,88
Permeámetro	95% Arena media + 5% limo	Agua destilada	19,3	0,100	9,09	1,06
Permeámetro	88% Arena media + 12% limo	Agua destilada	21,2	0,100	13,34	2,89
Permeámetro	75% Arena media + 25% limo	Agua destilada	22,0	0,090	13,00	5,20
Permeámetro	95% Arena media + 5% zeolita	Agua destilada	20,9	0,12	12,73	1,88
Permeámetro	95% Arena media + 5% bentonita	Agua destilada	20,1	0,095	10,14	5,14

Los modelos, originalmente desarrollados para dos fases, se implementaron en dos pasos. Primero se determinó la permitividad de las mezclas de partículas dispersas en agua o fluido orgánico según correspondiera (κ'_{wp} o κ'_{NAPLp}) y luego se determinó la permitividad de una mezcla de un material con la permitividad determinada en el primer paso disperso en aire. Finalmente se aplicó también el modelo propuesto por Topp *et al.* (1980) (Ecuación 4.19) para las mezclas de partículas con agua.

Por simplicidad para la implementación de los modelos y debido a que en la mayoría de las mezclas se midieron valores cercanos a cero, se desprecia la componente imaginaria de la permitividad. Una simplificación similar fue propuesta por Francisca y Rinaldi (2003) y Rinaldi y Francisca (2006) para mezclas de arena, limo y arcilla.

Los modelos de la Tabla 8.2 fueron aplicados a mezclas de arena media con agua destilada, agua con fluoresceína, o aceite de parafina 90. La permitividad de estas mezclas fue reportada en la Figura 8.5. En la Tabla 8.3 se resumen los errores medios cuadráticos de los valores de permitividad de las mezclas calculados con los distintos modelos y comparados con los medidos. Los modelos que mejor ajustan a los datos medidos son el de CRIM y el de Topp *et al.* (1980) para los casos de muestras con agua. La ventaja que presenta la aplicación de los modelos volumétricos tales como el de CRIM es la facilidad de implementación. Entre las desventajas se debe mencionar que no contemplan los fenómenos de interacción fluido – partícula. Estos fenómenos son contemplados en modelos de suspensiones tales como los de Wagner y Rayleigh. Sin embargo, este tipo de efectos es poco relevante en la mayoría de las muestras estudiadas ya que están compuestas principalmente por arena (Santamarina y Fam 1997, Santamarina *et al.* 2001, Francisca y Rinaldi 2003). El principal problema de la aplicación del modelo de Topp *et al.* (1980) es que el mismo no contempla la posibilidad de presencia de contaminantes orgánicos por lo que su aplicación se limita suelos con agua.

Tabla 8.2: Modelos de mezclas implementados

Modelo	Fórmula
Simple Lineal (SM)	$\kappa'_m = (1-n)\kappa'_p + \theta_{vw}\kappa'_w + \theta_{NAPL}\kappa'_{NAPL} + (n-\theta_{vw}-\theta_{NAPL})\kappa'_a$
Complex Refractive Index Mixture (CRIM)	$\kappa'_m = \left[(1-n)\kappa_p'^{1/2} + \theta_{vw}\kappa_w'^{1/2} + \theta_{NAPL}\kappa_{NAPL}'^{1/2} + (n-\theta_{vw}-\theta_{NAPL})\left(\kappa_a'^{1/2}\right) \right]^2$
Looyenga (LY)	$\kappa'_m = \left[(1-n)\kappa_p'^{1/3} + \theta_{vw}\kappa_w'^{1/3} + \theta_{NAPL}\kappa_{NAPL}'^{1/3} + (n-\theta_{vw}-\theta_{NAPL})\left(\kappa_a'^{1/3}\right) \right]^3$
Logarítmico (Log)	$\log \kappa'_m = (1-n)\log \kappa'_p + \theta_{vw}\log \kappa'_w + \theta_{NAPL}\log \kappa'_{NAPL} + (n-\theta_{vw}-\theta_{NAPL})\log \kappa'_a$
Lichtenecker (LTNK)	$\ln \kappa'_m = (1-n)\ln \kappa'_p + \theta_{vw}\ln \kappa'_w + \theta_{NAPL}\ln \kappa'_{NAPL} + (n-\theta_{vw}-\theta_{NAPL})\ln \kappa'_a$
Wagner Rayleigh (WR)	$\kappa'_{fp} = \kappa'_f \frac{2\kappa'_f + \kappa'_p + 2(1-n)(\kappa'_p - \kappa'_f)}{2\kappa'_f + \kappa'_p - 2(1-n)(\kappa'_p - \kappa'_f)}$ $\kappa'_m = \kappa'_a \frac{2\kappa'_a + \kappa'_{fp} + 2(n-\theta_f)(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)}{2\kappa'_a + \kappa'_{fp} - 2(1-n)(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)}$
Rayleigh (R)	$\kappa'_{fp} = \kappa'_f \frac{\kappa'_f + \kappa'_p + 2(1-n)(\kappa'_p - \kappa'_f)}{\kappa'_f + \kappa'_p - 2(1-n)(\kappa'_p - \kappa'_f)}$ $\kappa'_m = \kappa'_a \frac{\kappa'_a + \kappa'_{fp} + 2(n-\theta_f)(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)}{\kappa'_a + \kappa'_{fp} - 2(n-\theta_f)(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)}$
De Loor (DL) (partículas esféricas)	$\kappa'_{fp} = \kappa'_f + \frac{(1-n)}{3}(\kappa'_p - \kappa'_f)\frac{\kappa'_b}{\kappa'_p}$ $\kappa'_m = \kappa'_a + \frac{(\theta_f - n)}{3}(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)\frac{\kappa'_b}{\kappa'_{fp}}$
De Loor (DL) (partículas en forma de disco)	$\kappa'_{fp} = \kappa'_f + \frac{(1-n)}{3}(\kappa'_p - \kappa'_f)\left(2 + \frac{\kappa'_b}{\kappa'_p}\right)$ $\kappa'_m = \kappa'_a + \frac{(n-\theta_f)}{3}(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)\left(2 + \frac{\kappa'_b}{\kappa'_{fp}}\right)$
Maxwell Garnett (MG)	$\kappa'_{fp} = \kappa'_p + 3(1-n)\kappa'_f \left(\frac{\kappa'_p - \kappa'_f}{\kappa'_p + 2\kappa'_f - (1-n)(\kappa'_p - \kappa'_f)} \right)$ $\kappa'_m = \kappa'_a + 3(n-\theta_f)\kappa'_a \left(\frac{\kappa'_{fp} - \kappa'_a}{\kappa'_{fp} + 2\kappa'_a - (n-\theta_f)(\kappa'_{fp} - \kappa'_a)} \right)$

Nota: κ'_m permitividad dieléctrica de la mezcla, κ'_p permitividad dieléctrica de las partículas, κ'_w permitividad dieléctrica del agua, κ'_{NAPL} permitividad dieléctrica del fluido orgánico, κ'_a permitividad dieléctrica del aire, κ'_{fp} permitividad dieléctrica de la mezcla de un fluido y partículas, κ'_f permitividad dieléctrica de un fluido, agua o contaminante orgánico según corresponda, κ'_b permitividad dieléctrica del medio circundante a las partículas, n es la porosidad de la muestra, θ_w es el contenido volumétrico de agua, θ_{NAPL} es el contenido volumétrico de fluido orgánico, θ_f es el contenido volumétrico de un fluido, agua o contaminante orgánico según corresponda.

Tabla 8.3: Resumen de los errores medios cuadráticos de la aplicación de los modelos de mezclas a muestras de arena media con distintos contenidos volumétricos de agua destilada, agua destilada con 3% de fluoresceína y Aceite de Parafina 90.

Modelo	Arena Media		
	Agua destilada	Agua destilada + 3% Fluoresceína	Aceite de parafina 90
Lineal	4,31	6,54	0,88
CRIM	2,05	1,55	0,70
Looyenga	3,22	2,83	0,64
Logarítmico	5,08	5,27	0,535
Lichtenecker	5,08	5,27	0,535
Wagner – Rayleigh	6,29	8,74	2,74
De Loor (Partículas Esféricas)	5,19	5,65	0,393
De Loor (Partículas Discos)	8,54	10,02	1,55
Maxwell - Garnett	8,04	9,40	1,49
Topp <i>et al.</i>	1,43	1,68	-

Siguiendo la forma del modelo de Topp *et al.* (1980) el polinomio de tercer grado que mejor ajusta a los datos medidos en este trabajo es el que se presenta en la Ecuación (8.1) con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,9606$ para las muestras de arena con agua destilada y agua con fluoresceína, y el de la ecuación (8.2) con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,777$ para las muestras con aceite de parafina.

$$\kappa'_w = -321,66\theta_{mw}^3 + 271,8\theta_{mw}^2 + 5,4326\theta_{mw} + 2,9523 \quad (8.1)$$

$$\kappa'_{NAPL} = -17,199\theta_{NAPL}^3 + 7,4763\theta_{NAPL}^2 + 1,702\theta_{NAPL} + 2,7688 \quad (8.2)$$

En la Figura 8.6 se presenta la comparación entre el κ' medido en muestras de arena con agua, agua con fluoresceína o aceite de parafina 90 en sus poros y la calculada mediante el empleo del modelo de CRIM y las correlaciones (8.1) y (8.2). Para cualquiera de los modelos aplicados, el ajuste es muy bueno para permitividades menores a 10. Para permitividades superiores a 10 disminuye la calidad de las predicciones.

A partir del modelo de CRIM se puede representar una superficie para describir la influencia conjunta del contenido volumétrico de fluido y la densidad de la muestra de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\kappa' = \left[\left(1 - \frac{\gamma_d}{G_s \gamma_w} \right) S \kappa_f'^{0,5} + (1 - S) \left(1 - \frac{\gamma_d}{G_s \gamma_w} \right) + \frac{\gamma_d}{G_s \gamma_w} \kappa_p'^{0,5} \right]^{1/0,5} \quad (8.3)$$

Donde γ_d es el peso unitario seco de la muestra, G_s es la gravedad específica de las partículas, γ_w es el peso unitario del agua, κ'_f y κ'_p es la permitividad dieléctrica real del fluido y las partículas respectivamente y S es el grado de saturación de la muestra.

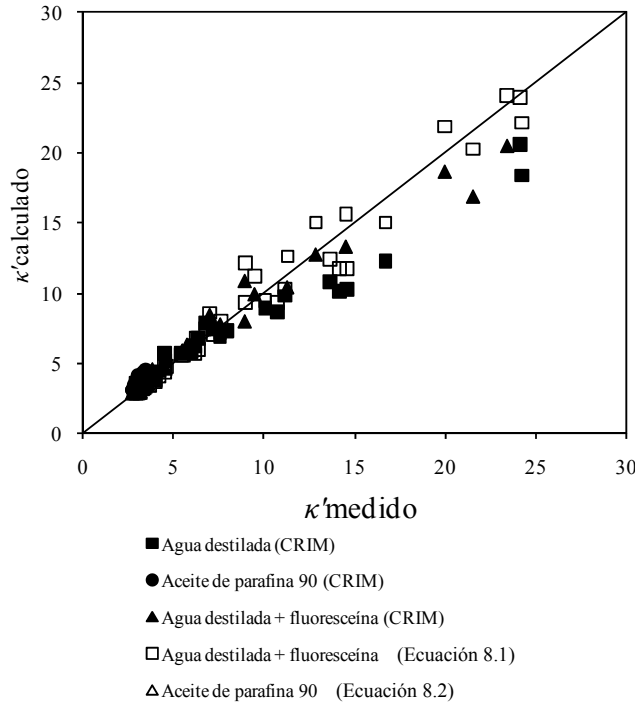


Figura 8.6: Comparación entre los valores de la parte real de la permitividad dieléctrica medidos y calculados con el modelo de CRIM y las correlaciones propuestas en este trabajo en muestras de arena con diferentes contenidos de agua destilada, agua destilada con 3% en volumen de fluoresceína o aceite de parafina 90.

En la Figura 8.7 se muestra la representación gráfica de esta superficie para cuando el fluido que ocupa los poros del suelo es agua ($\kappa'_f = 78,5$) y para cuando el fluido es un orgánico ($\kappa'_f = 2$). Se debe notar la diferencia entre las dos superficies debido a la diferencia en las permitividades de los fluidos que ocupan los poros como así también que a mayor saturación mayor permitividad para una misma densidad. La permitividad de la muestra aumenta levemente con el aumento de densidad para saturaciones bajas debido al mayor valor de la permitividad dieléctrica del mineral ($\kappa'_p \sim 5,8$; Parkhomenko 1967) que compone las partículas respecto de la permitividad dieléctrica del aire ($\kappa'_a = 1$). Por otro lado, se debe notar que las mayores permitividades se dan para las muestras menos densas y muy próximas a la saturación en caso de que el fluido que ocupa los poros del suelo sea agua, mientras que en caso de que el fluido sea un orgánico ($\kappa'_f = 2$) se identifica una tendencia contraria ya que este fluido tiene menor permitividad dieléctrica que los minerales que componen los granos del suelo.

La principal ventaja del modelo de CRIM respecto de la correlación obtenida es que el primero puede capturar el efecto del cambio de algunas propiedades volumétricas del suelo. Entre estas propiedades se encuentra la porosidad, la saturación y la posibilidad de presencia de más de un fluido en los poros del suelo. Para el caso de las correlaciones sólo se considera el contenido volumétrico de un único fluido y el resultado no es afectado por cambios en las propiedades volumétricas de la muestra.

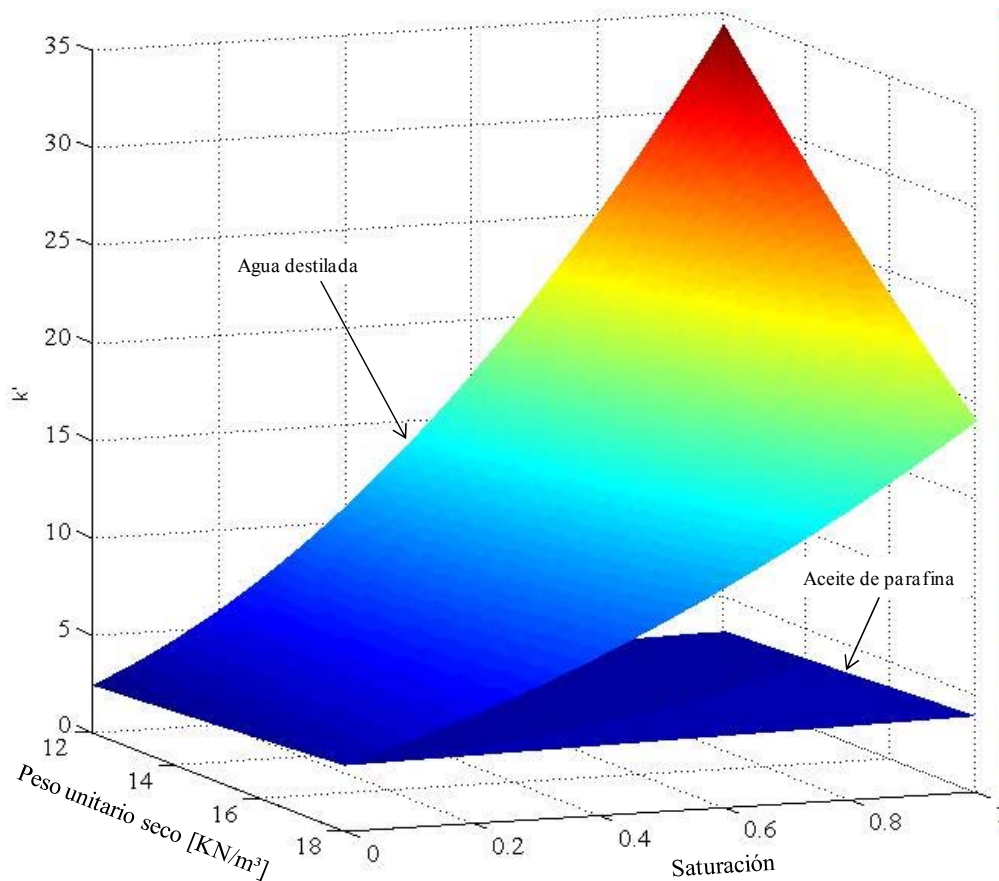


Figura 8.7: Variación de la permitividad dieléctrica con la densidad seca de la muestra de suelo y el grado de saturación a partir del empleo del modelo de CRIM.

8.3.2 Ajuste de modelos de mezcla para suspensiones de suelos finos en agua destilada o contaminantes orgánicos.

En el Apartado 8.2.3 de este Capítulo se presentaron los valores de permitividad dieléctrica (parte real e imaginaria) de suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita en agua destilada y tres fluidos orgánicos no miscibles.

Se aplicaron todos los modelos de mezclas presentados en la Tabla 4.5 para predecir los valores de permitividad dieléctrica de las suspensiones a partir de las permitividades

dieléctricas de cada una de las fases componentes de las mezclas y el contenido volumétrico. En este caso los modelos resultan de aplicación directa ya que las muestras están compuestas únicamente por dos fases: partículas y líquido.

En la Tabla 8.4 se resumen los errores medios cuadráticos obtenidos a partir de la comparación de las permitividades dieléctricas predichas con los modelos y las medidas en las diferentes suspensiones. Por simplicidad se consideran dos casos, un primer grupo para las suspensiones en agua destilada y un segundo grupo para las suspensiones de aceite de parafina 90, 180 y querosén.

Tabla 8.4: Errores de ajuste de los modelos de mezcla en suspensiones de partículas

Modelo	Limo		Zeolita		Bentonita	
	Agua Destilada	F. Orgánicos	Agua Destilada	F. Orgánicos	Agua Destilada	F. Orgánicos
Lineal	4,788	0,33	7,78	0,168	-	0,361
CRIM	11,799	0,25	2,47	0,225	-	0,507
Looyenga	14,77	0,26	4,099	0,273	-	0,557
Logarítmico	21,314	0,317	10,919	0,372	-	0,649
Lichtenecker	21,314	0,317	10,919	0,372	-	0,649
Wagner - Rayleigh	18,623	0,693	26,821	0,556	-	0,432
Rayleigh	18,187	1,548	26,237	1,552	-	1,193
Maxwell – Garnett	9,581	0,297	3,289	0,344	-	0,623
No SEMA	10,799	0,284	2,7	1,818	-	3,135
De Loor	2,811	0,238	10,554	0,181	-	0,461

De acuerdo al análisis de los errores, para las suspensiones de limo en agua destilada el modelo de medios efectivos que mejor ajusta es el de De Loor considerando partículas de forma de disco. El modelo de CRIM y el de De Loor presentan un buen ajuste para el caso de las suspensiones de limo en fluidos orgánicos (Figuras 8.8a y b). Para el caso del modelo de De Loor es indistinta la forma de la partícula que se considere en la selección de los factores de polarización en la magnitud del error de la aproximación. Para las suspensiones de zeolita en agua destilada el modelo que mejor ajusta los valores medidos es el de CRIM (Figura 8.8c). En tanto que para el caso de las suspensiones en orgánicos los modelo que mejor ajustan son el lineal y CRIM (Figura 8.8d).

Finalmente para las suspensiones de bentonita en agua destilada ningún modelo presenta un buen ajuste debido a que todos predicen tendencias opuestas a la realmente medida.

En cuanto a las suspensiones de partículas de bentonita en fluidos orgánicos el modelo que mejor ajusta a los valores de permitividad medidos es el lineal aunque el de CRIM también presenta un buen ajuste (Figura 8.8e).

Por simplicidad y para mantener acuerdo en la representación y estimación de los valores de permitividad dieléctrica de las mezclas de arena y las de partículas finas, para representar las mismas se va a emplear en todos los casos el modelo de CRIM ya que el mismo presenta un ajuste razonable en la mayoría de los casos.

8.3.3 Detección y cuantificación de orgánicos

A partir del uso de los modelos de mezclas presentados en el Capítulo 4 y estudiados en los apartados anteriores resulta posible identificar el grado de contaminación con fluidos orgánicos a partir de mediciones de permitividad dieléctrica.

Con este objetivo, Francisca y Rinaldi (2003) y Rinaldi y Francisca (2006) proponen que una muestra de suelo contaminada se la puede considerar como una mezcla de un porcentaje α de suelo con orgánico y un porcentaje $(1 - \alpha)$ de suelo con agua. Los autores determinan el valor de α a partir de la permitividad real medida aplicando el modelo de CRIM entre los valores de permitividad de mezclas de arena – agua destilada y arena – fluido orgánico para contenidos volumétricos de fluidos constantes. Los autores señalan que el método propuesto tiene algunas limitaciones; la porosidad y la frecuencia de medición de la permitividad deben ser constantes, la componente imaginaria de la permitividad debe ser baja para que se pueda despreciar su contribución en los modelos de mezcla, el contenido volumétrico de fluido de la muestra debe ser superior a 10% para que el volumen del contaminante presente pueda ser determinado con un precisión aproximada del 8%.

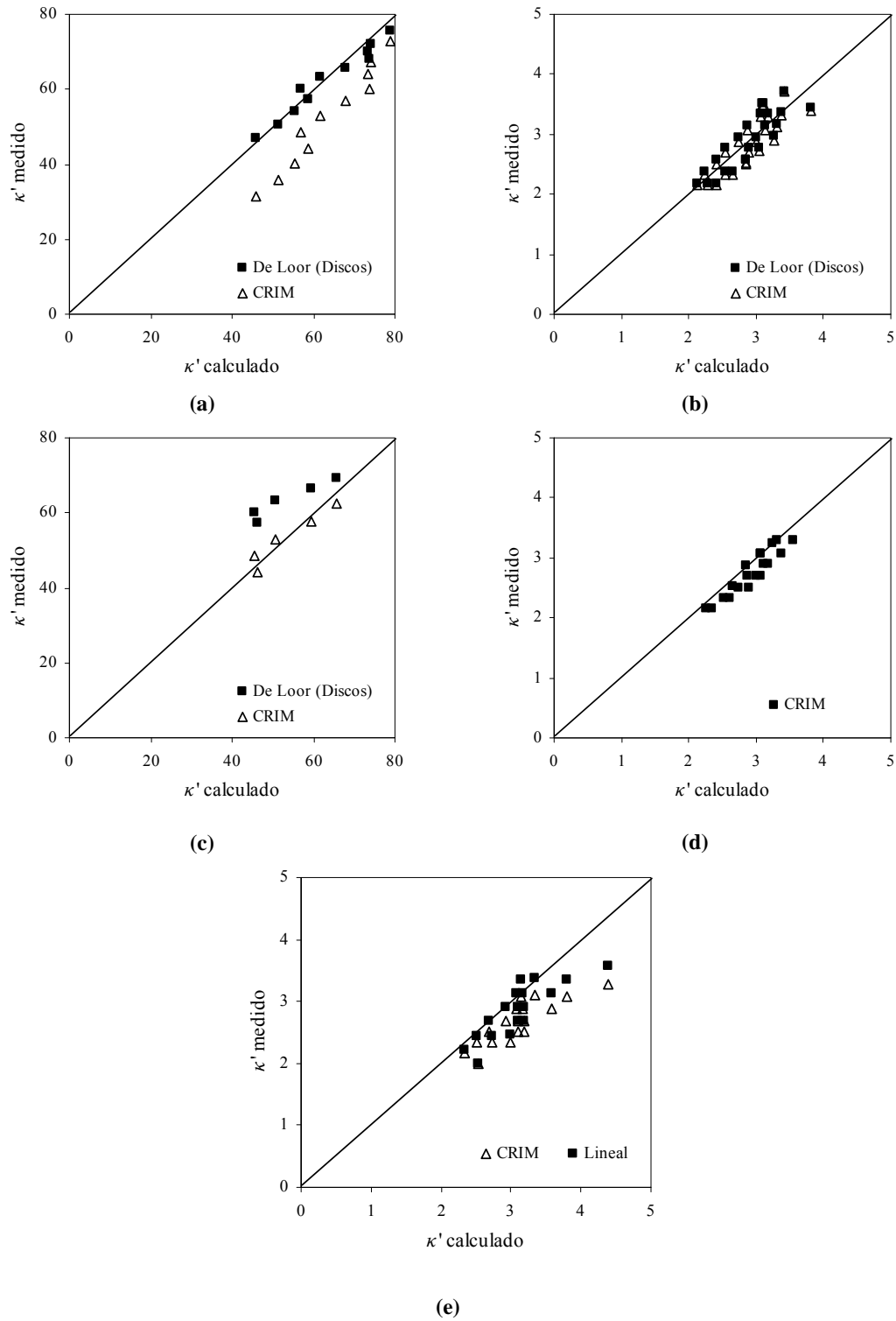


Figura 8.8: Comparación de la parte real de la permitividad dieléctrica medida y predicha con los modelos de mezcla que mejor ajusta en cada caso. **(a)** suspensiones de partículas de limo en agua destilada, **(b)** suspensiones de partículas de limo en fluidos orgánicos, **(c)** suspensiones de partículas de zeolita en agua destilada, **(d)** suspensiones de partículas de zeolita en fluidos orgánicos, **(e)** suspensiones de partículas de bentonita en fluidos orgánicos.

En este trabajo se aplica este método a las mezclas de las diferentes arenas con distintas cantidades de agua y aceite de parafina. Los valores de la permitividad dieléctrica medidos en estas muestras fueron presentados en el Apartado 8.2.4 (Figura 8.5). Los valores de permitividad de las muestras de suelo – agua y suelo – fluido orgánico fueron determinados a partir de las correlaciones propuestas en este trabajo (Ecuación (8.1) y (8.2)) para las mezclas de arena con aceite de parafina). Para la determinación de las proporciones de suelo con agua y suelo contaminado, las mezclas fueron realizadas entre valores de permitividad para muestras con idéntico contenido total de fluido aplicando el modelo de CRIM de acuerdo a la ecuación (8.4).

$$\kappa'_m = \left(\alpha \kappa_{po}^{0,5} + (1 - \alpha) \kappa_{pw}^{0,5} \right)^{2/0,5} \quad (8.4)$$

En donde κ'_{po} es la permitividad de las mezclas de arena con el orgánico y κ'_{wp} es la permitividad de las mezclas de arena con agua.

La ecuación (8.4) permite calcular α . El sentido físico de este parámetro es que el mismo indica cuál es la proporción de suelo contaminado con el fluido orgánico en la mezcla total de suelo – agua – orgánico. Por lo tanto, la relación entre este parámetro y la saturación de contaminante en el suelo resulta:

$$S_{NAPL} = \alpha S_{po} \quad (8.5)$$

En donde S_{NAPL} es la saturación del orgánico resultante en la muestra de suelo – agua y orgánico y S_{po} es la saturación de la mezcla ideal de suelo – orgánico que interviene en uno de los pasos de cálculo.

En la Figura 8.9 se presenta las saturaciones de fluidos orgánicos conocidas en las diferentes muestras y las calculadas a partir de las mediciones de permitividad dieléctrica. Se debe notar la escasa dispersión de los resultados alrededor de la línea teórica de ajuste perfecto, esto indica la buena precisión del método.

8.3.4 Monitoreo de la remediación de suelos

A partir de los resultados presentados resulta posible utilizar el contraste entre las permitividades dieléctricas del agua y del contaminante orgánico para monitorear un proceso de limpieza de suelos inicialmente contaminados. Conociendo la permitividad dieléctrica de los minerales que componen el suelo, el contaminante presente y el fluido utilizado para su desplazamiento se pueden aplicar los modelos de mezcla con cualquiera de las diferentes alternativas discutidas en el punto 8.3.3 para determinar el

contenido volumétrico o saturación de cada uno de los fluidos presentes en la muestra de suelo.

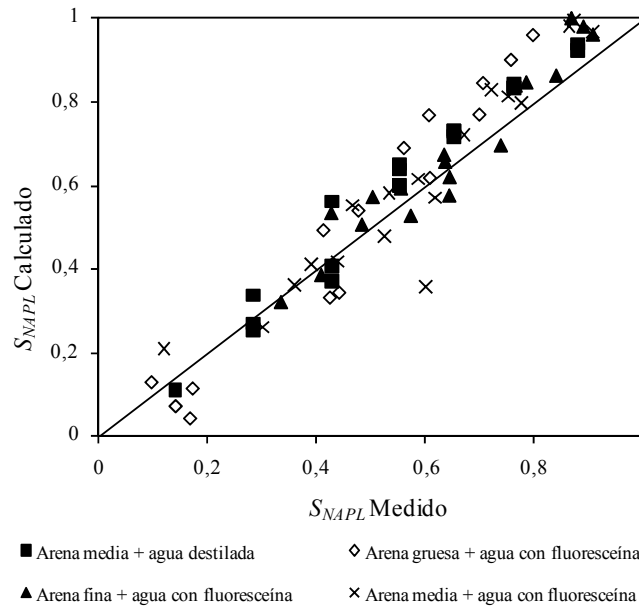


Figura 8.9: Comparación entre los valores de saturación de agua conocidos y calculados mediante la aplicación directa del modelo de CRIM.

En la Figura 8.10 se muestra el cambio en la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica con el aumento en el número de volúmenes porales de lavado de una muestra de arena media. Las mediciones fueron realizadas en muestras ensayadas en la celda prismática en la que utilizó aceite de parafina 90 como fluido contaminante y agua destilada con un 3% de fluoresceína como fluido desplazante. Cada punto corresponde a un ensayo diferente finalizado a distintos volúmenes porales de lavado. Se observa un claro aumento tanto en la componente real como imaginaria de la permitividad con el incremento del lavado. Esto se debe al reemplazo del orgánico por agua durante el lavado de la muestra. Las barras indican una desviación estándar de las permitividades en varios puntos de la muestra.

A partir de la aplicación del modelo de CRIM, considerando que las muestras se encontraban en estado de saturación al momento de realizar las mediciones, se puede determinar la saturación de contaminante para cada medición. En la Figura 8.11 se muestra una comparación entre la saturación de aceite de parafina determinada en estas muestras de arena media a partir de las mediciones de la permitividad dieléctrica y

análisis digital de imágenes de las secciones transversales de la muestra con las determinaciones realizadas a partir de mediciones volumétricas. Se debe notar la calidad de predicción de los tres métodos.

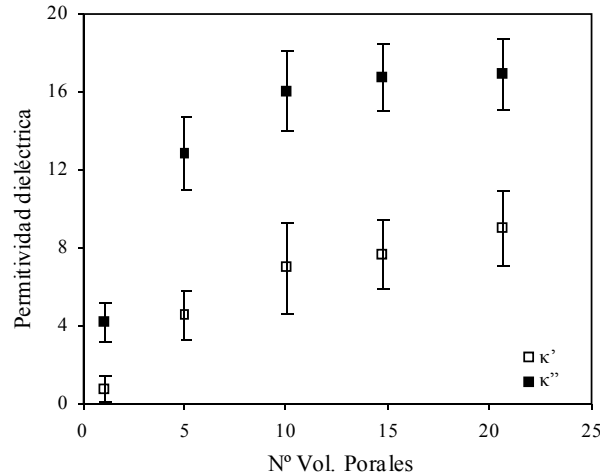


Figura 8.10: Efecto del número de volúmenes porales de lavado en la permitividad dieléctrica de muestras de arena media contaminadas con aceite de parafina 90 durante el proceso de remediación.

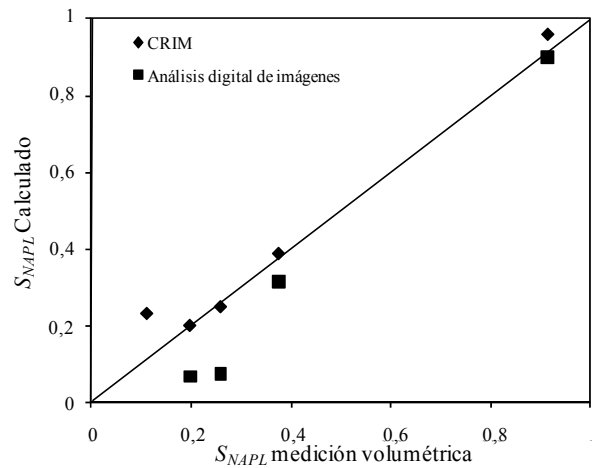


Figura 8.11: Comparación entre los valores de saturación de aceite de parafina determinados por medición volumétrica con los determinados a partir de la aplicación del modelo CRIM y análisis digital de las imágenes.

A partir de las mediciones de permitividad realizadas y la aplicación del procedimiento descrito en el Apartado 8.3.3 es posible definir un mapa de saturaciones de aceite de parafina en la celda al finalizar cada experimento (Figura 8.12). En la figura se muestran los mapas de saturaciones obtenidos en las muestras de arena media luego de 1, 5, 10,

15 y 20 volúmenes porales de desplazamiento respectivamente. Para todos estos mapas se utilizó la misma escala de colores. En primera instancia se puede identificar como aumenta la limpieza de la muestra con el incremento del número de volúmenes porales de lavado. Luego del primer volumen poral de permeado se puede identificar que la zona inferior de la muestra es la que presenta mayor limpieza. Con la evolución del lavado se puede observar mayor presencia de agua distribuida en toda la muestra. Las diferencias en los sectores de las muestras que presentan mayor lavado en cada una de estas figuras se debe a que los mapas se determinaron sobre diferentes experimentos.

Las mediciones de permitividad dieléctrica con el FDR resultaron un buen complemento de la técnica de análisis digital de imágenes debido a que a partir de la misma es posible obtener información de qué es lo que sucede en la cara visible de la celda en tanto que las mediciones de permitividad dieléctrica permitieron tomar conocimiento de lo que ocurre en el volumen de la muestra. Esto resulta de fundamental importancia cuando la parte significativa del flujo ocurre en caminos preferenciales que no involucran la cara visible de la celda.

En la Figura 8.13 se muestra una imagen del estado final de una muestra de arena media ensayada y desarmada luego de un volumen poral de permeado. La Figura 8.13a corresponde a la cara visible de la muestra, mientras que la Figura 8.13b corresponde a la cara posterior y la Figura 8.13c corresponde al mapa de saturaciones determinado con las mediciones de permitividad dieléctrica. Es posible observar que ninguna de las imágenes de las caras de la celda se corresponde con el mapa de saturaciones determinado por medio de la medición de permitividad dieléctrica. Esto se debe a que si bien en la entrada de la celda el flujo abarcó parte de la cara posterior en las proximidades de la salida de la muestra los caminos de flujo se dieron en el interior del cuerpo de la muestra sin involucrar las caras. Esto se manifestó a partir de las mediciones de permitividad y se corroboró al seccionar la muestra y obtener las imágenes de las secciones A, B y C (Figuras 8.13d, 8.13e y 8.13f respectivamente).

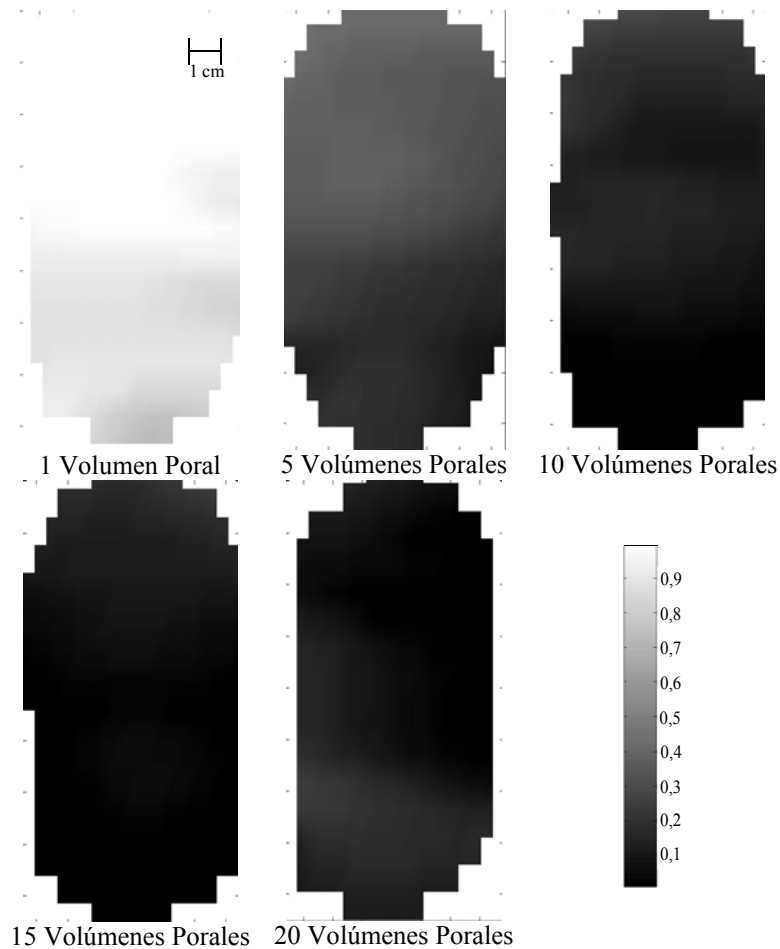


Figura 8.12: Mapas de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena media a diferentes números de volúmenes porales de limpieza.

En el Capítulo 7 se determinó que la eficiencia del desplazamiento y la uniformidad del mismo dependen de las propiedades granulométricas del medio e incluso éstas influyen la distribución de tamaño de ganglios. A partir de los resultados de las mediciones de la permitividad dieléctrica y la aplicación del modelo de CRIM resulta posible comparar la distribución de saturación de aceite de parafina residual luego de 20 volúmenes porales de permeado (Figura 8.14).

Resulta claro que la limpieza es efectiva y uniforme a medida que el tamaño de grano es menor. Esto se debe a que a menor tamaño de granos, menor es el tamaño de los poros y en consecuencia más importantes son las fuerzas capilares (Capítulo 3). Por otro lado, debido a los bajos gradientes hidráulicos empleados en los ensayos, las fuerzas de arrastre viscosas son de escasa relevancia. Cuando se duplicó la viscosidad del contaminante los grados de limpieza obtenida en la muestra de arena media fueron

similares corroborando de esta forma la prevalencia de los efectos capilares sobre los viscosos. En la Figura 8.15 se muestran los mapas de saturación residual de contaminante orgánico en una muestra de arena media contaminada con aceite de parafina 90 (Figura 8.15a) y con aceite de parafina 180 (Figura 8.15b). Los resultados fueron similares uno de otro aunque el patrón de flujo general fue diferente ya que la muestra contaminada con el aceite de menor viscosidad presenta una zona de mayor contaminación en la parte inferior izquierda en tanto que la muestra inicialmente saturada con el aceite de mayor viscosidad la zona más contaminada se localiza al centro y hacia la parte superior derecha. Estas diferencias en los patrones de flujo se deben a efectos en la estructura porosa que permiten la formación de distintos caminos preferenciales que determinan la eficiencia del desplazamiento.

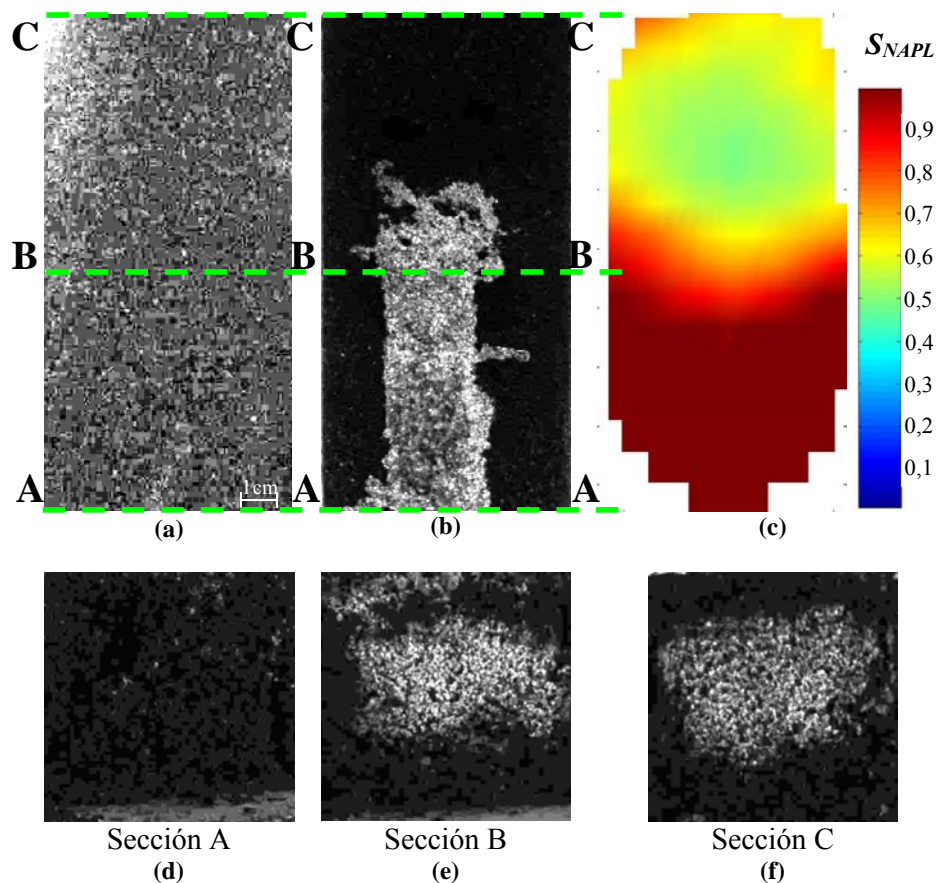


Figura 8.13: Comparación entre las saturaciones observadas a partir de las imágenes de la cara frontal (a), la cara posterior (b) lo determinado con las mediciones de permitividad dieléctrica (c), y lo que se registra en el interior de la muestra para diferentes secciones transversales ((d) a (e)).

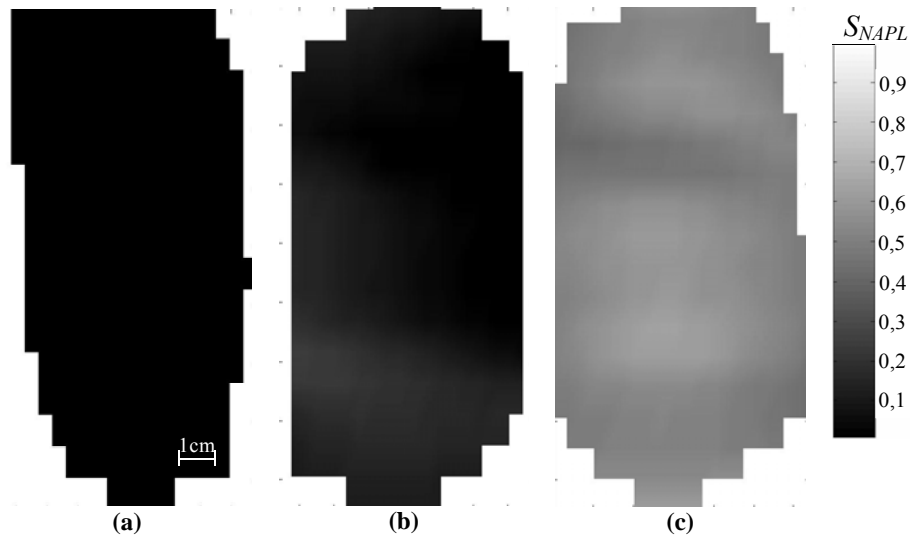


Figura 8.14: Mapas de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena de diferente granulometría, **(a)** arena fina, **(b)** arena media y **(c)** arena gruesa después de 20 volúmenes porales de flujo.

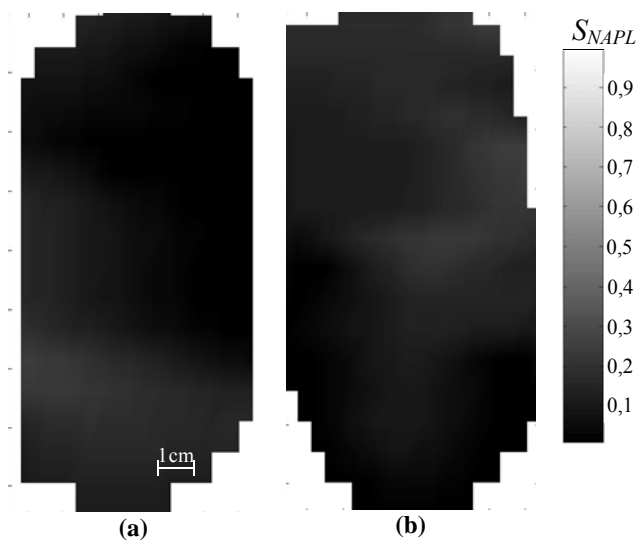


Figura 8.15: Mapa de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena media contaminadas con **(a)** aceite de parafina 90 y **(b)** aceite de parafina 180 después de 20 volúmenes porales de flujo.

8.3.5 Detección de interfases

A partir de la respuesta lineal del sensor FDR con la longitud de contacto de las agujas con la muestra y por las diferencias de permitividad dieléctrica de algunos materiales resulta posible identificar presencia de interfases y discontinuidades por cambios de material.

En la Figura 8.16 se muestra el cambio en la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica con la penetración del sensor en sistema estratificado compuesto por un lente de aceite de parafina de aproximadamente 2 cm de espesor flotando sobre agua destilada. En la Figura 8.16b se muestra la variación de la permitividad dieléctrica con la longitud de contacto cuando se ensayó una muestra de arena media saturada, los dos primeros centímetros con aceite de parafina y hacia abajo con agua destilada. De manera similar a lo observado en la Figura 8.1, κ' y κ'' aumentan en forma lineal con la penetración con la diferencia que en la Figura 8.16 se observa un cambio de pendiente cuando el sensor encuentra otro material.

El cambio en la parte real de la permitividad dieléctrica con la longitud de penetración del sensor se puede representar por las ecuaciones 8.6 a 8.9 para agua, arena seca, arena con solución de fluoresceína y arena con aceite de parafina, respectivamente.

$$\kappa'_{ef} = \frac{l_a}{l} \kappa'_a + \frac{l_c}{l} \kappa'_f \quad (8.6)$$

$$\kappa'_{ef} = \frac{l_a}{l} k'_a + \frac{l_c}{l} [(1-n)\kappa_p^c + n\kappa_a^c]^{1/c} \quad (8.7)$$

$$\kappa'_{ef} = \frac{l_a}{l} k'_a + \frac{l_c}{l} [(1-n)\kappa_p^c + (n-\theta_{NAPL})\kappa_a^c + \theta_{NAPL}\kappa_{NAPL}^c]^{1/c} \quad (8.8)$$

$$\kappa'_{ef} = \frac{l_a}{l} k'_a + \frac{l_c}{l} [(1-n)\kappa_p^c + (n-\theta_w)\kappa_a^c + \theta_w\kappa_w^c]^{1/c} \quad (8.9)$$

En donde κ'_{ef} es la permitividad efectiva, l_a es la longitud de la aguja en el aire, l es la longitud de las agujas, l_c es la longitud de las agujas en contacto con la muestra, κ'_a , κ'_w , κ'_p y κ'_{NAPL} son la permitividad dieléctrica del aire, agua, partículas y contaminante orgánico respectivamente, n es la porosidad del suelo, c es un exponente de ajuste para los diferentes modelos de mezcla (Capítulo 4), θ_{NAPL} es el contenido volumétrico de contaminante orgánico y θ_w es el contenido volumétrico de agua.

En forma general se puede describir la respuesta del sensor con la longitud de penetración de sus agujas de la siguiente manera:

$$\kappa'_{ef} = \frac{l_a}{l} \kappa'_a + \frac{l_c}{l} \kappa'_m \quad (8.5)$$

En donde κ'_m es la permitividad dieléctrica del material o de la mezcla en contacto con las agujas.

Se debe resaltar la importancia de esta aplicación para detectar discontinuidades de material en profundidad en muestras de espesor inferior o igual a 6 cm. Entre los problemas se debe resaltar el hecho de que los valores de permitividad dieléctrica pueden ser afectados debido a la posibilidad de que se ensucien las agujas del sensor a medida que son conducidas en profundidad.

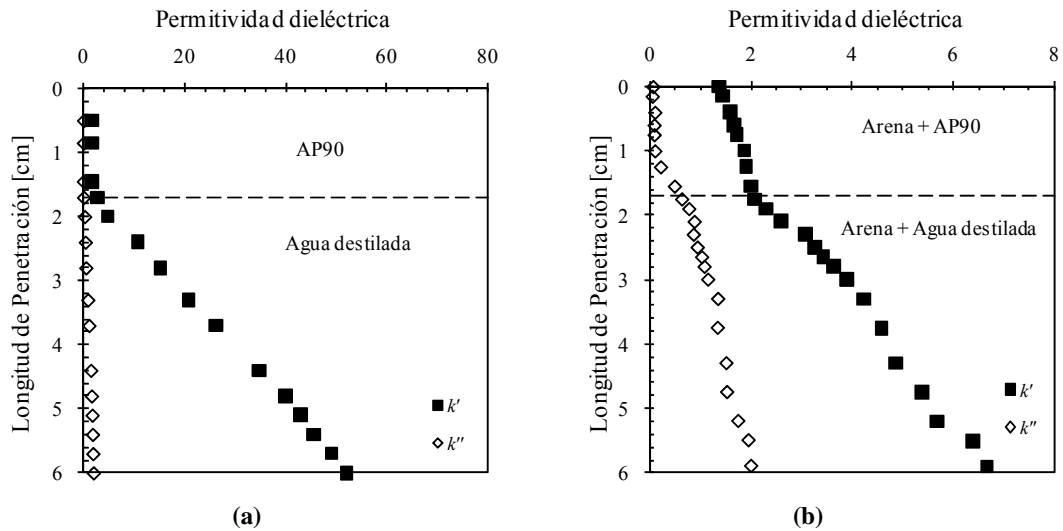


Figura 8.16: Detección de interfases, (a) lente de aceite sobre agua destilada, (b) arena con aceite sobre arena saturada con agua destilada.

8.3.6 Efecto de la presencia de partículas finas

La saturación residual de contaminantes aumenta con la presencia de partículas finas (Capítulo 7). En este trabajo se realizaron una serie de ensayos en los que se construyeron inclusiones con partículas finas dentro de las muestras para evaluar la influencia de heterogeneidades en la generación de ganglios.

En la Figura 8.17 se muestra el mapa de saturaciones de contaminante orgánico determinado a partir de mediciones dieléctricas en una muestra de arena media con un lente central de arena limosa luego de 20 volúmenes porales de lavado. Se señala esquemáticamente la ubicación del lente. A partir de estas mediciones es posible determinar que el lente es el sector de la muestra con mayor presencia de aceite de parafina. Esto se debe a las menores velocidades de flujo en el sector y a efectos de interacción de las partículas de tamaño inferior a 2 micrómetros con las moléculas de agua.

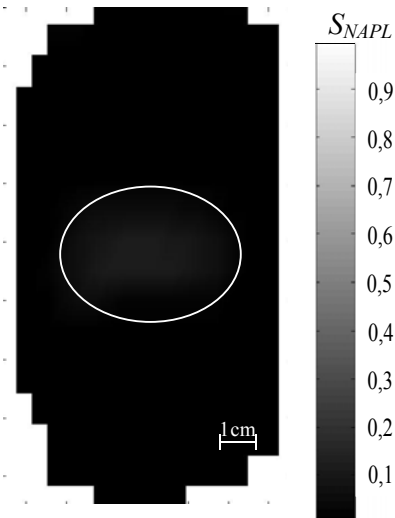


Figura 8.17: Mapa de saturación de aceite de parafina de una muestra de arena media con un lente de arena limosa en el centro.

8.3.7 Efecto de la afinidad mineral – agua

Uno de los factores más importantes en la retención de contaminantes es la afinidad mineral – agua – contaminante. En el Capítulo 7 se presentó el efecto del cambio de la mojabilidad de los granos de arena al pasar de ser mojables por agua a mojables por fluidos orgánicos.

En la Figura 8.18 se muestra un mapa de saturaciones de aceite de parafina para una muestra de arena media con un lente de arena media no mojable por agua en el centro. La lente de arena no mojable presenta una alta saturación aún después de 20 volúmenes porales de lavado. Se debe notar que para la misma geometría de lente de arena limosa (Figura 8.17) el contaminante retenido es más importante para el caso de lente de arena no mojable por agua. Este resultado muestra con claridad que debido a la mayor afinidad por el aceite de parafina los sectores de las muestras no mojables por agua permanecen contaminados luego del lavado por medio de flujo no miscible.

En la Figura 8.19a se muestra la influencia de la longitud de penetración del sensor en muestras estratificadas. Los intervalos indicados en líneas de punto representan dos desvíos estándar de los datos medidos en diferentes puntos de la muestra. Ambas componentes de la permitividad dieléctrica aumentan con el aumento de la longitud de penetración. Ambas componentes muestran un cambio de pendiente en el sector donde se espera un cambio de material. El menor incremento que se registra en la zona media se debe a la cantidad de aceite de parafina atrapado en ese sector por la hidrofobicidad de la arena. Además, la dispersión de las mediciones aumenta con el incremento en la

longitud de penetración debido a la presencia de ganglios en los tres estratos. El desvío respecto de la respuesta lineal ideal presentada en la Figura 8.1 y expresado en la ecuación 8.5 se debe a la distribución aleatoria de ganglios en los dos estratos de arena hidrofílica y la ausencia de una interfaz perfecta entre los estratos de arena hidrofílica e hidrofóbica. La figura 8.19 presenta el cambio de la permitividad dieléctrica con la profundidad en una muestra de arena media con un estrato paralelo intermedio de arena no mojable por agua. En el perfil de permitividades se puede determinar los quiebres correspondientes al cambio de estrato a 6,53 cm de profundidad y 1,75 cm de profundidad. En la Figura 8.19b se muestra una sección transversal de esta muestra y en la Figura 8.19c el mapa de saturaciones de contaminante orgánico luego de 20 volúmenes porales de flujo.

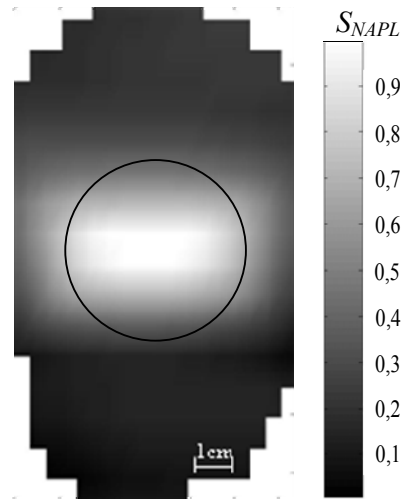


Figura 8.18: Mapa de saturación de contaminante orgánico para una muestra de arena media con un lente de arena no mojable al centro luego de 20 volúmenes porales de flujo.

8.4 Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los resultados obtenidos por medio de mediciones de permitividad dieléctrica en muestras de arena con diferentes contenidos de agua, aceite de parafina y solución de fluoresceína. También se presentaron resultados de mediciones realizadas en suspensiones de limo, zeolita y bentonita en agua destilada y tres fluidos orgánicos no miscibles. Se presentaron resultados de mediciones realizadas en suelos contaminados con aceite de parafina sometidos a procedimientos de

remediación mediante lavado con agua. Las principales conclusiones a las que se arribaron son las que se enumeran a continuación:

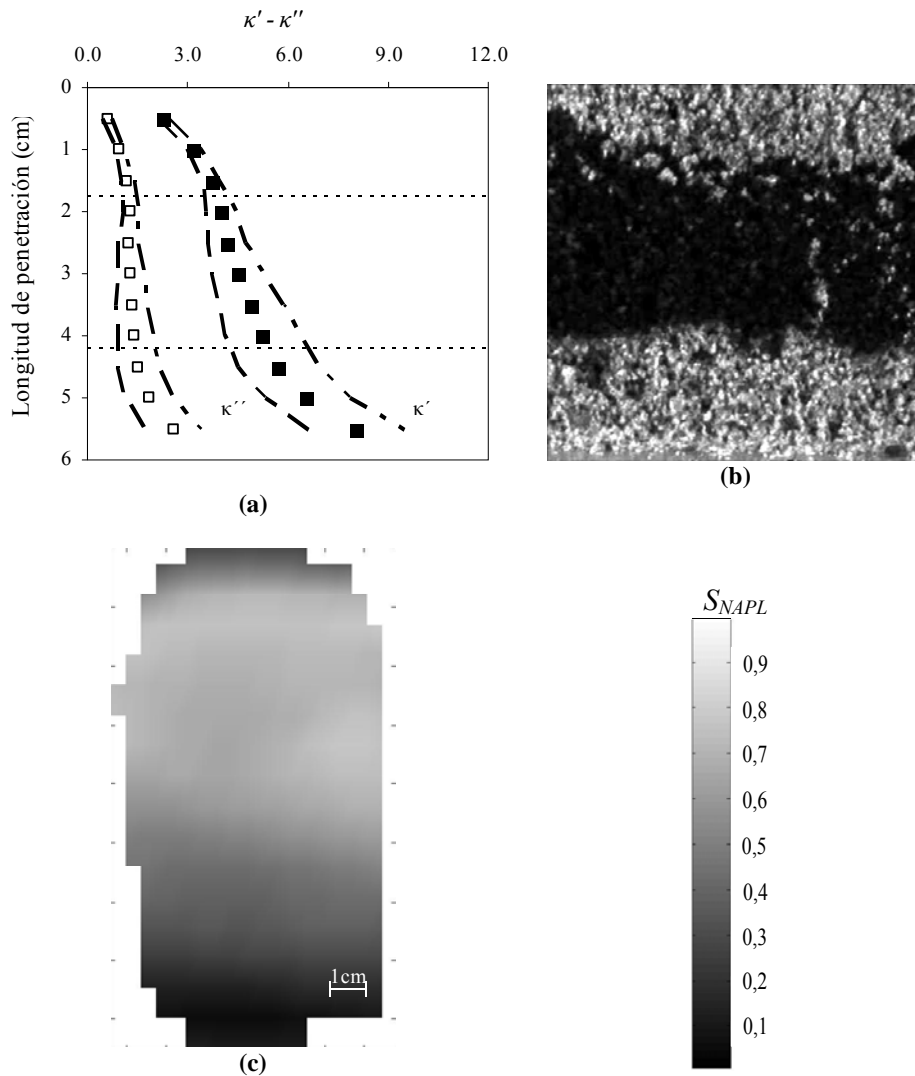


Figura 8.19: Permittividad dieléctrica de arena media con un estrato central de arena no mojable en dirección paralela al flujo luego de 20 volúmenes porales de permeado. (a) Cambio de la permitividad con la profundidad, (b) sección transversal típica de la muestra, (c) mapa de saturaciones determinados a partir de las mediciones de permitividad dieléctrica.

- El sensor presenta una respuesta lineal entre los valores de permitividad medidos y la longitud de contacto de sus agujas con las muestras sobre las que se están realizando las mediciones sin importar el tipo de material que constituye la muestra.
- Las muestras con solución de agua y fluoresceína presentan valores de permitividad dieléctrica levemente inferiores a los casos de las muestras con

agua. Esto se debe a la pérdida de la capacidad de rotación de las moléculas de agua. Por otro lado las muestras con solución de fluoresceína presentan valores de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica superiores al caso de las muestras con agua debido a la presencia de iones de sodio en la solución.

- El modelo de Topp *et al.* (1980) presenta buen ajuste para la determinación de la permitividad dieléctrica en muestras de arena con agua y agua y fluoresceína. El modelo CRIM también representa muy bien las mezclas anteriores y las mezclas de arena con distintos contenidos de aceite de parafina
- Los resultados obtenidos en este trabajo para las muestras de arena con agua o con agua y fluoresceína y para las muestras con aceite de parafina se los puede representar mediante polinomios de tercer grado.
- Para el caso de las suspensiones de limo y zeolita en agua destilada se verificó una disminución de la parte real de la permitividad dieléctrica con el incremento del contenido de partículas en la suspensión. En tanto que en el caso de las suspensiones de bentonita se verifican valores de la parte real de la permitividad dieléctrica más altos que el del agua y un incremento de la parte real de la permitividad dieléctrica con el aumento del contenido de partículas. Esto se debe a la ocurrencia de un mecanismo de polarización espacial.
- El modelo de CRIM es el que mejor representa los resultados obtenidos en las suspensiones de partículas finas.
- Se verificó un marcado descenso del valor de la parte real de la permitividad dieléctrica de muestras próximas al grado de saturación con el aumento en la proporción de contaminante orgánico y la disminución de la proporción de agua presente en los poros de las muestras.
- Se logró un buen ajuste entre los valores de saturación de agua conocidos en las muestras de suelos contaminados y los predichos a partir de la aplicación método propuesto por Rinaldi y Francisca (2006).
- A partir de las mediciones realizadas y la aplicación del modelo CRIM se lograron obtener mapas de saturaciones de contaminante orgánico en la muestra.
- Se encontró un buen ajuste entre los valores de saturación de contaminante orgánico determinados por medio de las mediciones de permitividad dieléctrica,

los determinados por mediciones volumétricas directas y los determinados por medio de análisis digital de imágenes.

- La medición de permitividad dieléctrica es un complemento de gran utilidad para el monitoreo por medio de análisis digital de imágenes de la superficie visible de la muestra ya que se pudo detectar casos de presencia de caminos de flujo preferenciales que no involucraron las caras visibles de las muestras.
- Se demostró la posibilidad de detección de interfases entre materiales con diferencia importante de permitividad.
- La permitividad dieléctrica de las muestras indica la tendencia de acumulación de fluido orgánico en los sectores donde hay presencia de partículas finas o partículas no mojables por agua.

CAPÍTULO 9

Conclusiones y Recomendaciones Para Futuros

Estudios

9.1 Conclusiones

En este trabajo se estudió el desplazamiento de fluidos en medios porosos. Los estudios realizados comprenden los siguientes puntos:

- Revisión de los mecanismos de interacción fluido-partícula y su efecto en la permeabilidad del suelo.
- Desarrollo de una técnica de monitoreo mediante análisis digital de imágenes y mediciones complementarias de permitividad dieléctrica para el estudio del desplazamiento de fluidos no miscibles en los medios porosos.
- Estudio del desplazamiento no miscible de un fluido orgánico por agua en medios porosos heterogéneos y/o anisotrópicos.
- Calibración y aplicación de modelos de mezcla para la determinación del contenido de contaminantes orgánicos en muestras de suelo a partir de mediciones dieléctricas.

De la revisión se puede decir que el aspecto más importante que controla los fenómenos de interacción fluido-partícula es la posibilidad de formación de las dobles capas difusas alrededor de las partículas finas. Las variables del fluido que controlan el espesor de las dobles capas son la permitividad dieléctrica, la concentración de electrolitos y el estado de oxidación de las especies iónicas presentes en la solución. Por otro lado la formación de estas dobles capas también depende de la densidad de carga superficial de las partículas controlada por la mineralogía de las mismas.

Las fuerzas eléctricas entre las partículas dependen de las propiedades mineralógicas de las mismas y espesores de dobles capas. Estas fuerzas controlan el acomodamiento de las partículas finas que posibilitan la formación de distintas microestructuras.

Los límites de consistencia de los suelos son presentados como un buen indicador para cuantificar la magnitud de la interacción entre el fluido y las partículas. Además las propiedades reológicas de suspensiones permiten inferir formaciones de distintos tipos de asociaciones entre partículas.

Entre las propiedades controladas por la microestructura del suelo se encuentra la permeabilidad intrínseca. Este es un parámetro fundamental en el estudio del flujo de contaminantes y se lo considera como una propiedad que depende únicamente de las características del medio poroso.

La permeabilidad intrínseca es un parámetro que presenta valores en un amplio rango de órdenes de magnitud para los diferentes tipos de suelos. A su vez este parámetro presenta dificultades de orden operativo para su determinación tanto en laboratorio como in situ. En particular se encuentra afectado por la microestructura del suelo, aunque, en general hasta la actualidad es práctica usual que se asuma como constante en los problemas de contaminación y flujo de contaminantes.

En el trabajo se revisaron distintas formulaciones para predecir los valores de permeabilidad intrínseca del suelo. Entre ellas se destaca la ecuación teórica de Kozeny – Carman, la cuál fue derivada a partir de consideraciones de la mecánica del flujo en el interior de los poros. También se recopilaron una serie de modelos empíricos. Ninguna de estas formulaciones tradicionales tiene en cuenta los potenciales impactos de la interacción entre el fluido y las partículas en la determinación de este parámetro.

Los problemas de flujo se complican cuando en los poros se produce el desplazamiento de fluidos no miscibles en forma simultánea. Esta es una situación típica en los problemas de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. El grado de limpieza que se logre en problemas de remediación por medio de sistemas de desplazamiento no miscible está gobernado por fuerzas de origen capilar, viscoso y gravitatorio.

A macroescala el proceso de flujo no miscible se describe a partir de la ley de Darcy generalizada. En este caso resulta de interés tanto la permeabilidad intrínseca del medio poroso como las curvas de permeabilidad relativa del medio respecto a cada uno de los fluidos presentes. Se recopilaron los modelos disponibles más comúnmente aplicados para la representación de las curvas de permeabilidad relativa.

La retención de contaminantes no miscibles en los poros del suelos depende del tamaño de poros, de la afinidad entre los minerales que componen las partículas de suelo y los diferentes fluidos presentes en los poros y las heterogeneidades a escala de poros entre otras variables.

De la revisión realizada surge que existen diferentes alternativas para el estudio experimental del flujo no miscible. En general los estudios experimentales se realizan en medios porosos artificiales compuestos por granos de materiales manufacturados tales como el vidrio y de tamaños similares a los granos de arena gruesa a media. Entre las técnicas disponibles para la visualización de patrones de flujo y cuantificación de contaminantes aparece la posibilidad del análisis digital de imágenes. Esta última técnica tiene el problema de aplicación en suelos reales debido a la opacidad de los mismos.

Entre otras técnicas disponibles para la determinación de la presencia de contaminantes orgánicos surgen las basadas en la determinación de la permitividad dieléctrica del medio. Entre estas técnicas la más comúnmente aplicada para realizar las determinaciones es la basada en la reflectometría en el dominio del tiempo. A partir del conocimiento de la permitividad dieléctrica del medio se puede determinar la composición del mismo a partir de modelos de mezclas.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo y los análisis realizados se llega a las siguientes conclusiones:

1. Respecto de la magnitud de los efectos de interacción fluido – partícula:

- El límite líquido de los suelos disminuye cuando aumenta la viscosidad dinámica del líquido que rodea las partículas. La viscosidad de la fase fluida, la cuál es una medición indirecta de la resistencia al corte del líquido, afecta el límite líquido del suelo, la cual también es una medida indirecta de la resistencia al corte no drenada en suelos normalmente consolidados.
- La presencia de iones reduce el límite líquido y la plasticidad de los suelos. En el caso de los minerales arcillosos expansivos el aumento de la concentración de iones reduce el espesor de las dobles capas alrededor de las partículas. En este caso disminuyen las fuerzas netas de repulsión posibilitando un acercamiento entre partículas.

- Estos cambios en los límites de consistencia en presencia de fluidos con diferentes concentraciones de electrolitos o de fluidos orgánicos se justifica por los efectos introducidos por los mecanismos de interacción fluido – partícula y por la naturaleza heterogénea de los sistemas de partículas en donde las propiedades de cada una de las fases influyen en las propiedades globales de la mezcla.
- Las suspensiones de partículas de limo, zeolita o bentonita presentan comportamiento no newtoniano en todos los casos. Se verificó una disminución en la viscosidad dinámica con el aumento en la velocidad de rotación para su determinación sin importar el tipo de fluido en el que se hacen las suspensiones. Esto se justifica en el hecho de que a mayor velocidad la aplicación de la carga sobre las partículas que componen el suelo es más brusca y en consecuencia se producen menores rupturas de vínculos entre partículas.
- El comportamiento de suspensiones en fluidos orgánicos no polares es similar para todos los tipos de partículas sin importar la superficie específica de las mismas. Esto se debe a que no se producen fenómenos interfaciales de naturaleza electrostática tales como la formación de dobles capas eléctricas.
- En suspensiones en agua destilada y electrolitos se obtuvieron mayores viscosidades y efectos de interacción cuando las partículas tienen mayores superficies específicas. Además, cuando aumenta la concentración de iones disminuye la viscosidad, lo cual se atribuye a la formación de estructuras floculadas entre las partículas y por las velocidades a las que se realiza la medición la menor viscosidad se debe a que se rompen vínculos entre flóculos y no vínculos entre partículas.
- Resulta de fundamental importancia destacar que la viscosidad intrínseca determinada a partir del modelo de Dougherty – Krieger es un buen indicador para la cuantificación de la magnitud de los efectos de interacción fluido partícula en las distintas suspensiones estudiadas. Si bien este modelo y la cuantificación de la viscosidad intrínseca son ampliamente empleados en el campo de la reología de los materiales para el estudio de suspensiones de polímeros y emulsiones, nunca antes había sido propuesto ni evaluado

para la cuantificación de estos efectos en suspensiones de materiales naturales como es el caso de suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita. Por otro lado la interpretación de estos resultados provee de base para una mejor comprensión de los efectos de interacción fluido – partícula en otros procesos a los que se ven sometido los suelos como por ejemplo la formación de diferentes tipos de microestructura entre las partículas que lo componen o las consecuencias de estos efectos en los procesos de flujo de fluidos y/o desplazamiento de contaminantes..

2. Respecto del efecto de la interacción fluido partícula en la permeabilidad:

- Los resultados de conductividades hidráulicas de las distintas muestras utilizando agua destilada, querosén y aceites de parafinas se ubicaron en un rango de 1×10^{-10} a 1×10^{-3} m/s. Las determinaciones realizadas con agua fueron las que presentaron las mayores dispersiones para los distintos tipos de suelos finos empleados, en tanto que las determinadas con fluidos orgánicos se ubicaron en un rango más estrecho.
- La permeabilidad intrínseca es un indicador de la estructura de las partículas. En las muestras ensayadas con agua se obtuvo un amplio rango de permeabilidades intrínsecas, decrecientes con el aumento del contenido de finos y superficie específica. Respecto de los ensayos realizados con fluidos orgánicos, el comportamiento resultó independiente del contenido o tipo de finos. Esto se debe a la no formación de las dobles capas alrededor de las partículas por la estructura no polar de las moléculas de los fluidos orgánicos utilizados. Sin embargo, se observa una tendencia a la disminución de la permeabilidad con el aumento del contenido de finos, la cual poco significativa respecto de comportamiento observado con agua destilada como fluido permeante.
- Al incrementar la concentración de cloruro de calcio en el fluido permeante aumenta la permeabilidad intrínseca debido a la disminución de los espesores de las dobles capas de la muestra lo que produce la formación de arreglos floculados entre partículas. Sin embargo al sustituir la solución de cloruro de calcio por agua destilada la permeabilidad intrínseca resultó superior a la inicialmente determinada con agua. Esto se debe a que la

desorción de calcio de la superficie de las partículas no es espontánea y en consecuencia se mantiene la estructura floculada de las partículas. Este fenómeno es de gran importancia debido a que una vez que se produce un cambio en la microestructura del suelo cuando el mismo fue puesto en contacto con una sustancia contaminante con alta concentración iónica, el cambio es irreversible.

- Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que la permeabilidad no debe ser considerada como una propiedad intrínseca del medio poroso. Es posible utilizar la relación de viscosidades para predecir la conductividad hidráulica de una muestra cuando se conoce la misma determinada en forma experimental con otro fluido siempre y cuando los efectos de la interacción fluido partícula sean despreciables.

3. Respecto del monitoreo del flujo no miscible:

- Se determinaron correlaciones entre valores de niveles digitales y contenidos de agua y contaminantes en distintos tipos de arena. Si bien se conocen algunas correlaciones de este tipo previamente publicadas, ninguna ha sido determinada para muestras de suelos naturales con presencia de agua y aceite en forma simultánea.
- La metodología desarrollada para cuantificar el contenido de fluidos orgánicos a partir del análisis digital de las imágenes permite obtener la saturación local del mismo en cada uno de los píxeles de las imágenes obtenidas.
- Los ensayos de desplazamiento no miscibles realizados sobre diferentes muestras de arenas indican que cada tipo de suelo presentan una tendencia definida a un valor de saturación residual de contaminante orgánico.
- En este trabajo se determinó por primera vez tamaño y distribución de tamaño de ganglios. La distribución de tamaños de ganglios resultó similar para los diferentes tipos de arena. En todos los casos los tamaños de ganglio disminuyen con el aumento del número de volúmenes porales de lavado.
- Mediante análisis de imágenes de secciones transversales fue posible obtener saturaciones residuales muy aproximadas a las determinadas mediante

mediciones volumétricas directas. Este resultado es de gran relevancia ya que a partir del mismo resultó posible validar la metodología propuesta en este trabajo.

- El proceso de desplazamiento presenta una alta variabilidad para diferentes muestras del mismo suelo. La variabilidad se obtiene tanto en los valores finales como parciales de saturaciones de contaminante orgánico como también en la distribución espacial de ganglios. Este efecto se adjudica a las heterogeneidades presentes a escalas de poros que hacen que dos muestras no sean iguales por más que presenten propiedades macroscópicas similares.
 - El análisis de las imágenes indica que se obtiene un flujo de distribución más uniforme a medida que disminuye el tamaño de poros de las muestras, esto se debe a que como los gradientes hidráulicos empleados son bajos y en consecuencia las fuerzas capilares controlan el desplazamiento durante la imbibición.
 - A partir del análisis de las imágenes se pudo determinar la acumulación de fluido desplazante en las interfaces entre materiales con distintas propiedades granulométricas o de mojabilidad. En general, la saturación residual está controlada por la fracción de partículas no mojables.
 - En los casos de muestras heterogéneas la generación de ganglios y saturación residual está controlada por la variabilidad espacial de los tamaños de partículas y mojabilidad. Este es un resultado inédito que permite confirmar de manera experimental afirmaciones de índole teórica relativas al efecto de la mojabilidad.
 - De acuerdo al análisis de número adimensionales, salvo para el caso de los ensayos realizados en arena gruesa, en todos los casos el flujo es dominado por las fuerzas capilares cuando el gradiente hidráulico es inferior a uno.
4. Respecto de las mediciones de permitividad dieléctrica:
- Se empleó por primera vez un sensor de reflectometría en el dominio de la frecuencia (FDR) para la detección de contaminantes en medios porosos. Se determinó que este sensor tiene una respuesta lineal con la longitud de contacto entre las puntas y la muestra ensayada. Por la forma de operación

del FDR resultó posible detectar la presencia de interfases entre materiales analizando los resultados en función de la longitud de penetración de las agujas.

- En las suspensiones de partículas en agua destilada la permitividad dieléctrica real disminuye con el contenido volumétrico de partículas. En el caso de la componente imaginaria se observa un incremento de la misma. Esto se debe a la estructuración de las moléculas de agua en las dobles capas alrededor de las partículas y a la incorporación de material de menor valor de permitividad dieléctrica real. Por otro lado el incremento en la permitividad dieléctrica imaginaria se justifica por el aumento de la conductividad eléctrica debido a la incorporación de mayor cantidad de iones presentes en las partículas.
- Cuando las suspensiones se realizan en fluidos orgánicos la permitividad aumenta con el aumento en el contenido volumétrico de partículas debido a que éstas tienen mayor permitividad real. También se manifiesta un leve incremento en la componente imaginaria. Esto se debe a dispersiones propias de las mediciones, ya que las diferencias se encuentran dentro del margen de precisión del sensor.
- La aplicación directa del modelo de CRIM como la aplicación de la combinación del modelo de CRIM propuesta por Rinaldi y Francisca (2006) resulta adecuada para determinar el contenido de fluidos orgánicos en muestras de suelos granulares contaminados.
- A partir de los modelos de mezcla resultó posible monitorear el desplazamiento no miscible y realizar mediciones complementarias al análisis digital de imágenes para la detección de zonas con menor presencia de contaminantes. Incluso las mediciones de permitividad dieléctrica permitieron detectar patrones de flujo no revelados por el análisis de imágenes.

9.2 Recomendaciones Para Futuros Estudios

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo surge como necesidad continuar con el estudio de interacción fluido – partícula y avanzar sobre el entendimiento del efecto del tipo de ion, tamaño de ion hidratado y pH tanto en los límites de consistencia como en las propiedades reológicas de suspensiones de partículas.

Se debe continuar con el estudio del cambio en la permeabilidad debido al cambio de estructura de las partículas del suelo cuando la muestra es puesta en contacto con soluciones con diferentes concentraciones de electrolitos. En particular se debe investigar la posibilidad de control de presión de confinamiento para identificar el efecto sobre las posibles fisuras que se generan en muestras de minerales expansivos por disminución del espesor de las dobles capas adsorbidas como así también para cuantificar en qué situaciones de confinamiento estos fenómenos de cambio de estructura son relevantes.

Se debe investigar también la posibilidad de favorecer las reacciones de desorción para determinar la recuperación o no de los niveles originales de permeabilidad cuando se realizan ciclos de flujo de soluciones con diferentes concentraciones.

Se debe investigar el efecto de interacción entre moléculas de surfactantes de diferentes tipos con las partículas finas. Este tema es de gran relevancia para problemas de flujo parcialmente miscible.

Se debe profundizar los estudios referidos a efectos de la mojabilidad para determinar los límites de mojabilidad fraccional a partir de los cuáles aumenta la saturación residual de contaminante orgánico e incluir estos efectos en las situaciones de flujo con surfactantes.

Se debe evaluar el efecto de histéresis en la retención de contaminante orgánico en situaciones de muestras con diferentes contenidos de partículas finas y para partículas finas con diferentes superficies específicas.

APÉNDICE A

A.1 Conductividad Hidráulica y Eléctrica en Muestras de Arena

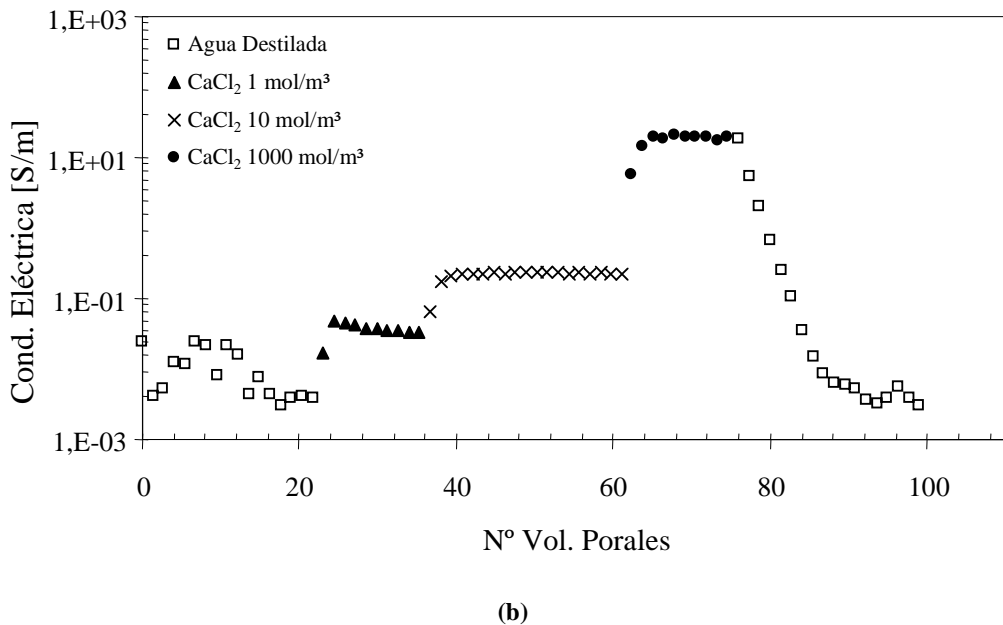
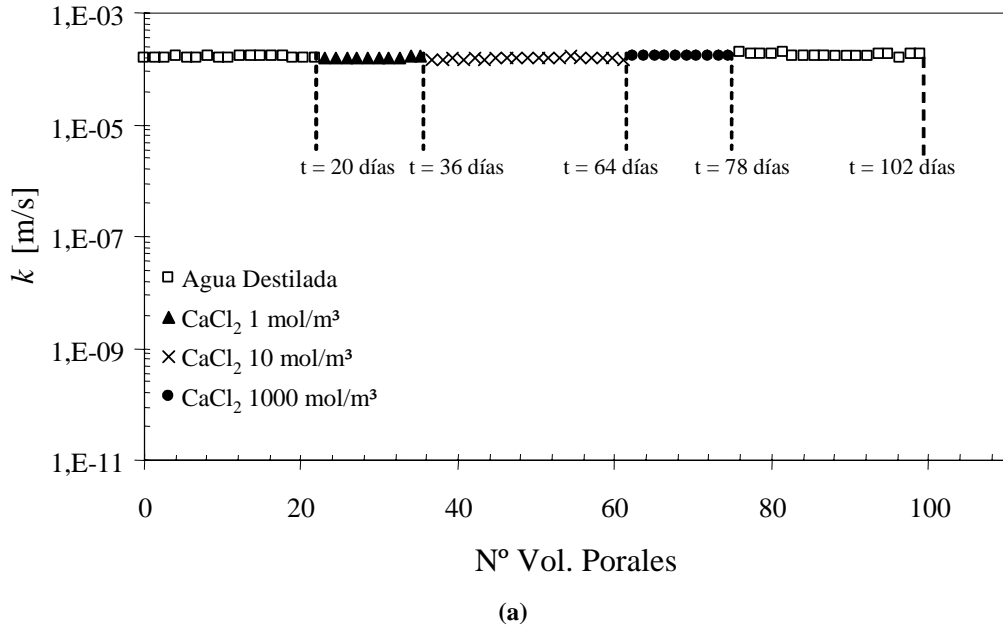
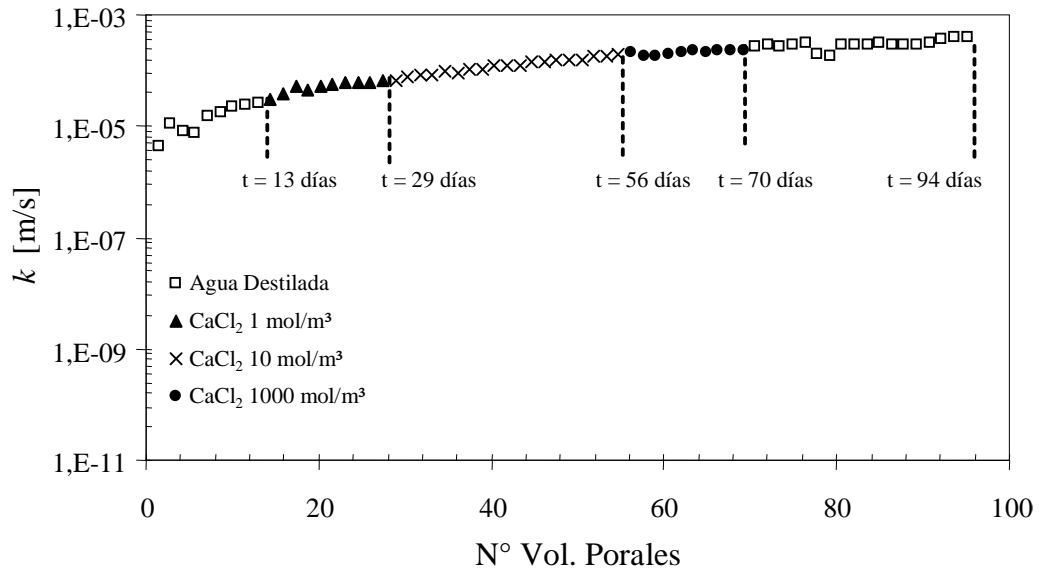
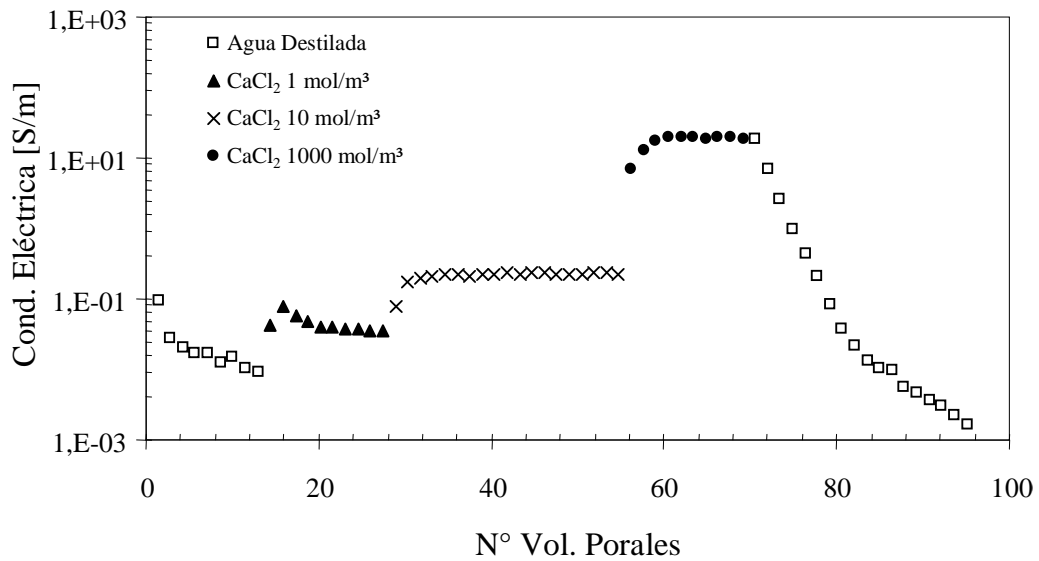


Figura A.1: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con el número de volúmenes porales permeados.

A.2 Conductividad Hidráulica y Eléctrica en Muestras de Arena con Limo

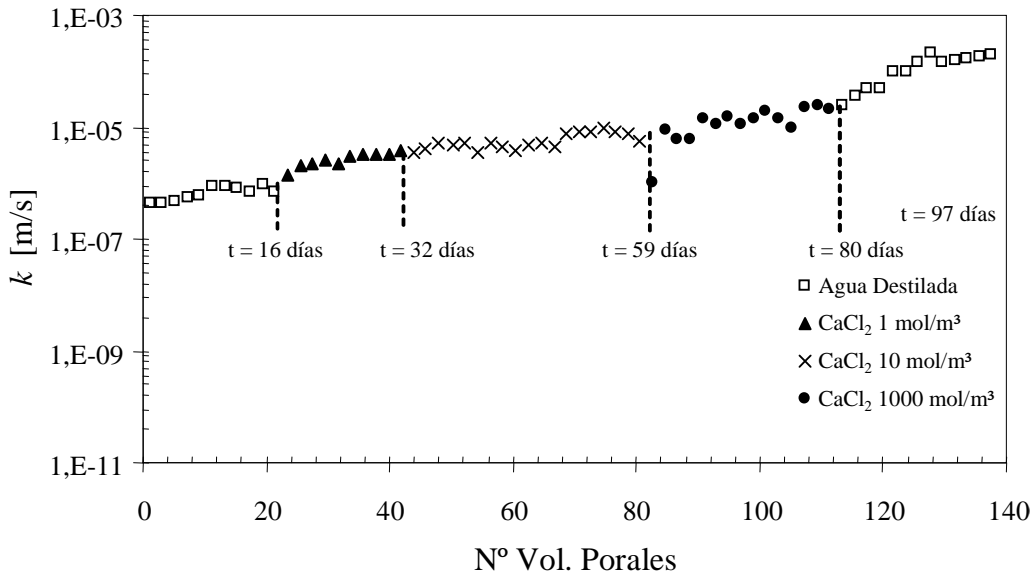


(a)

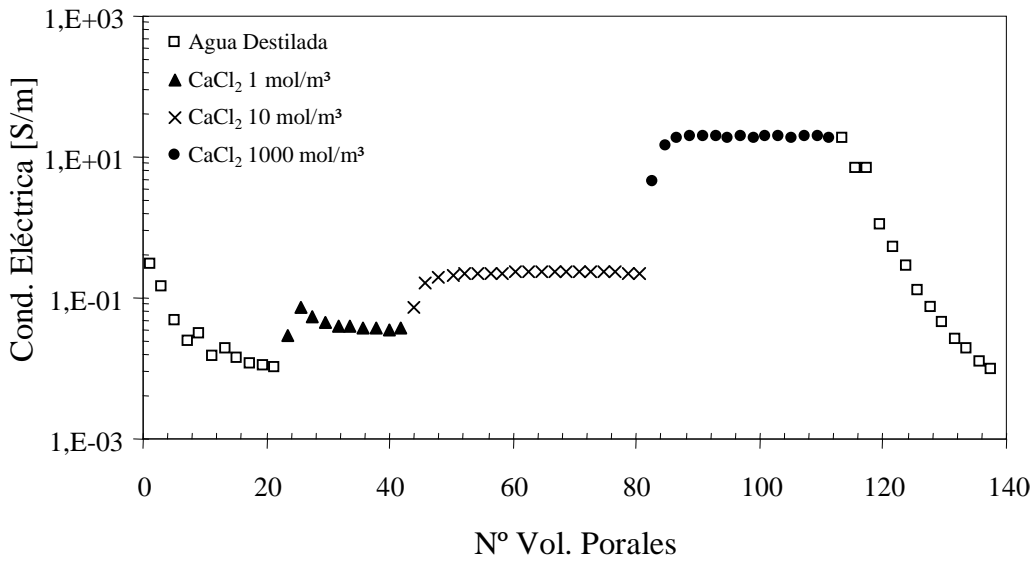


(b)

Figura A.2: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de limo con el número de volúmenes porales permeados.



(a)



(b)

Figura A.3: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 12% de limo con el número de volúmenes porales permeados.

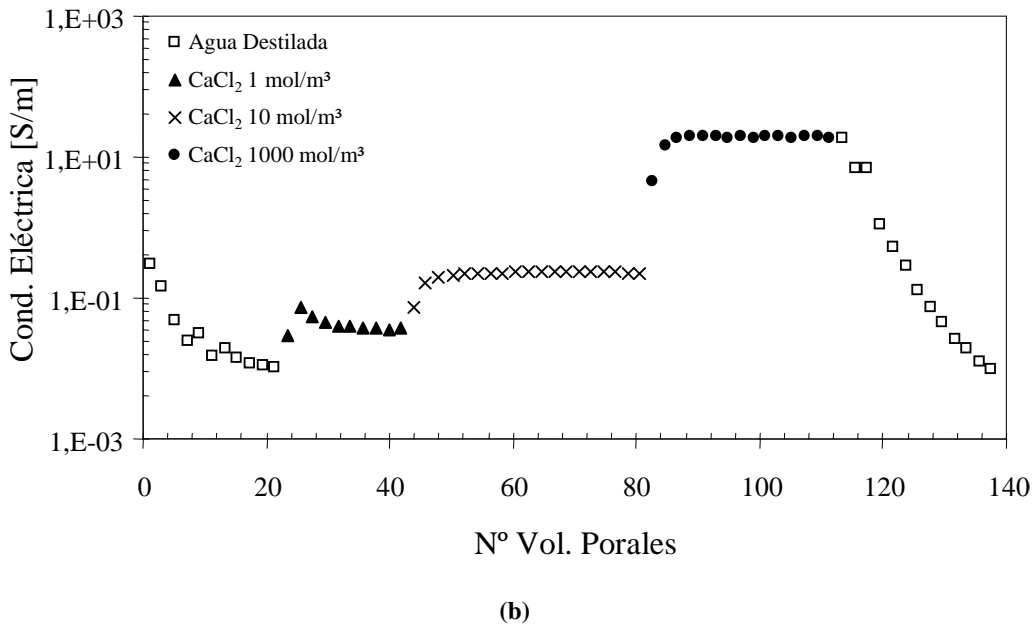
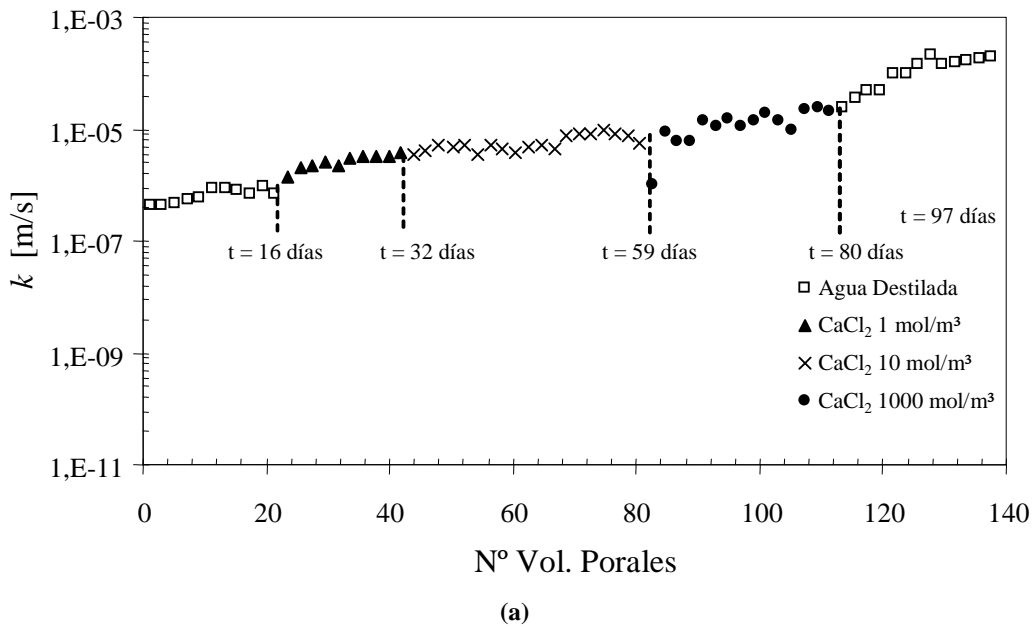
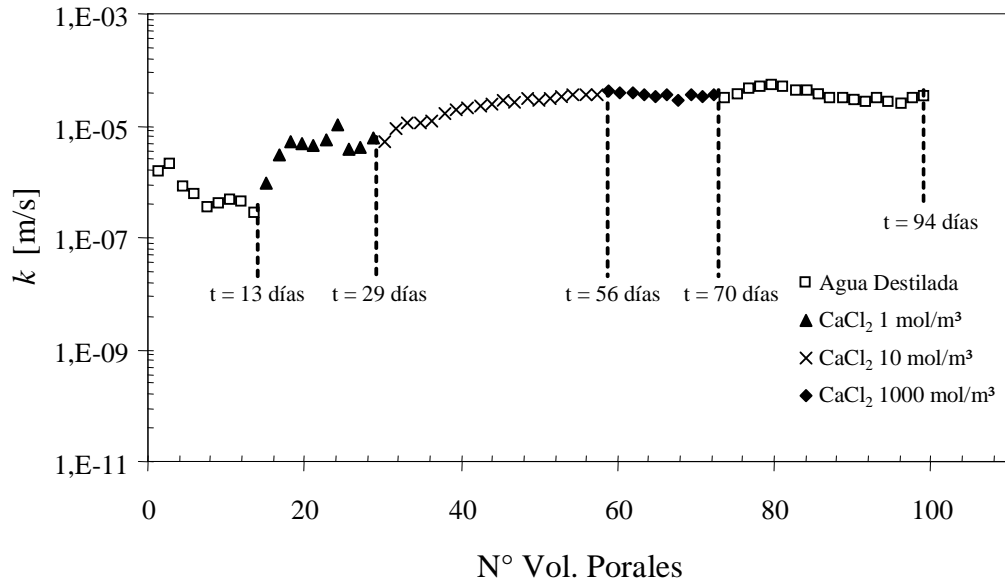
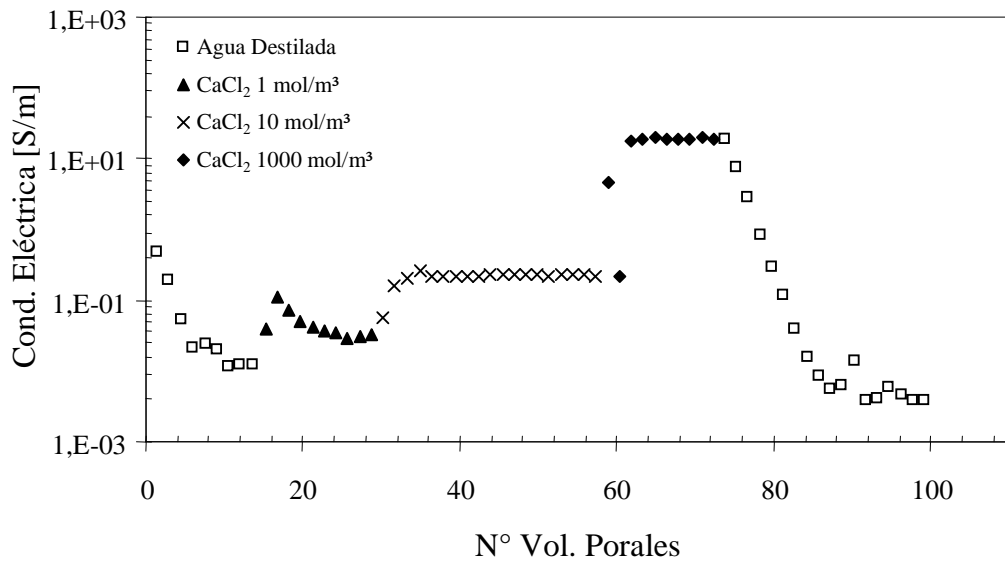


Figura A.4: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 25% de limo con el número de volúmenes porales permeados.

A.3 Conductividad Hidráulica y Eléctrica en Muestras de Arena con Zeolita

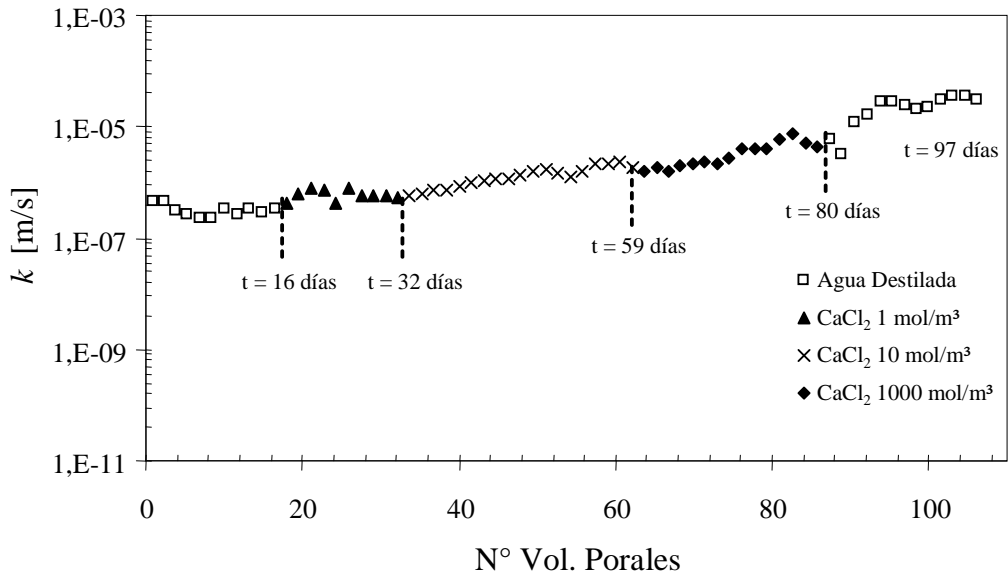


(a)

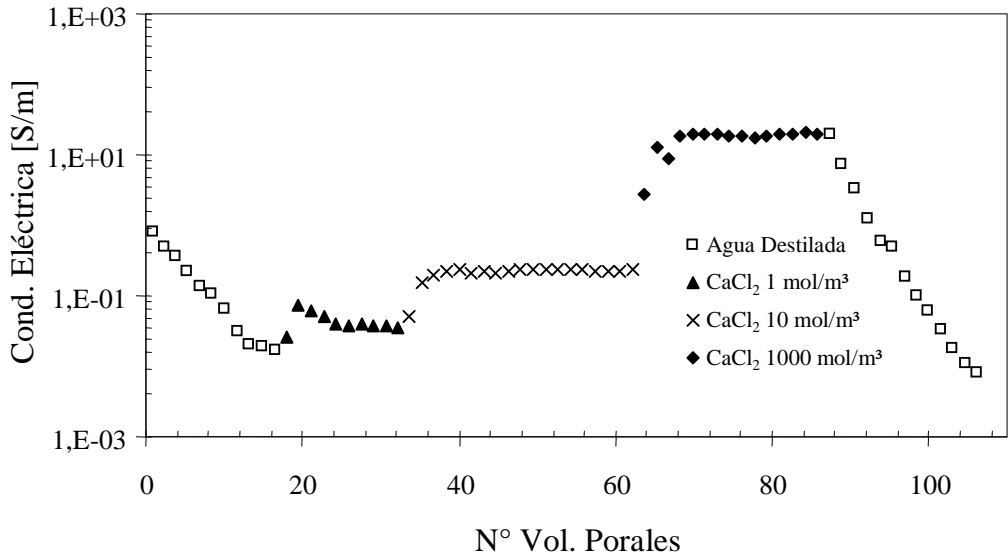


(b)

Figura A.5: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.

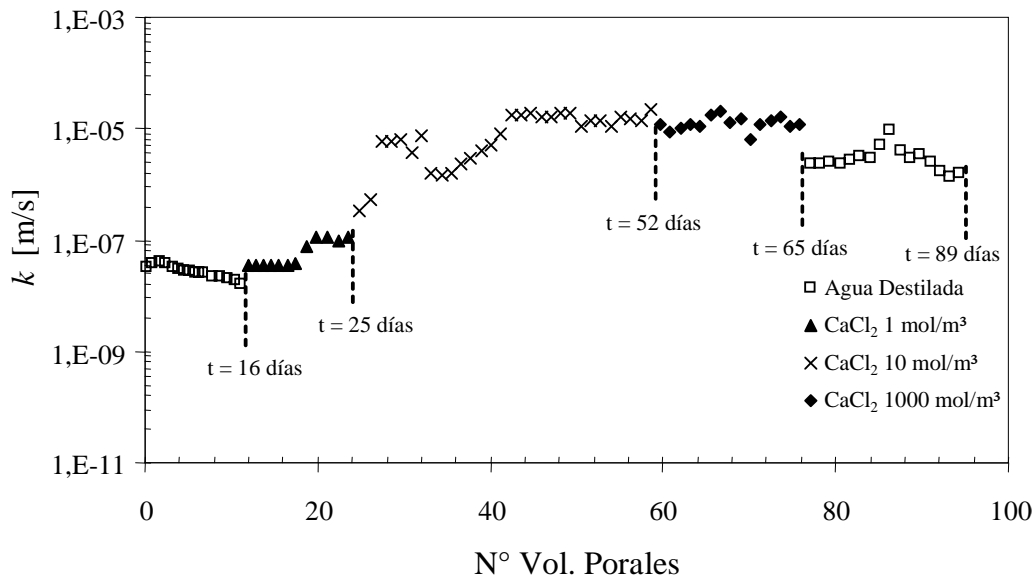


(a)

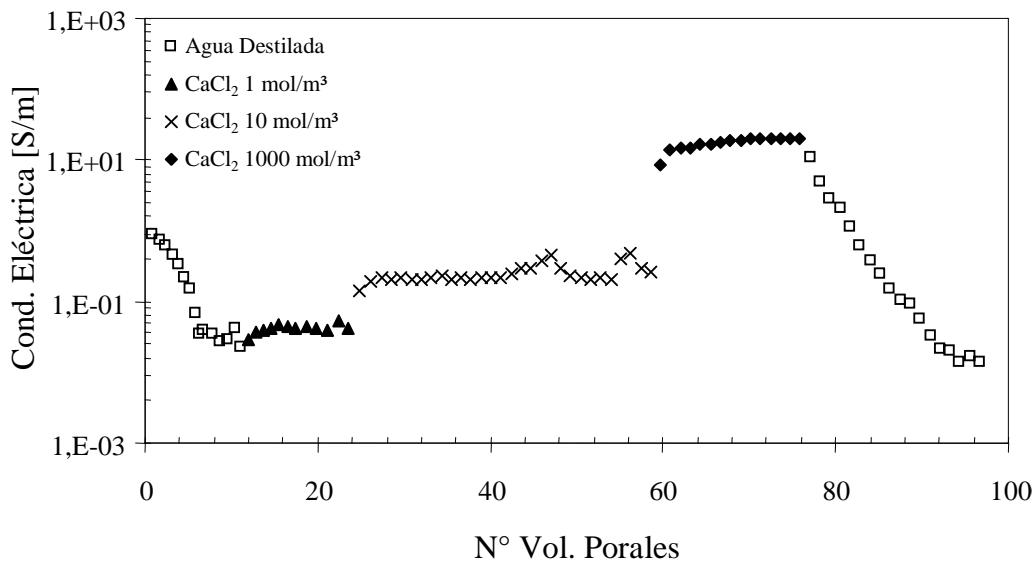


(b)

Figura A.6: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 12% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.



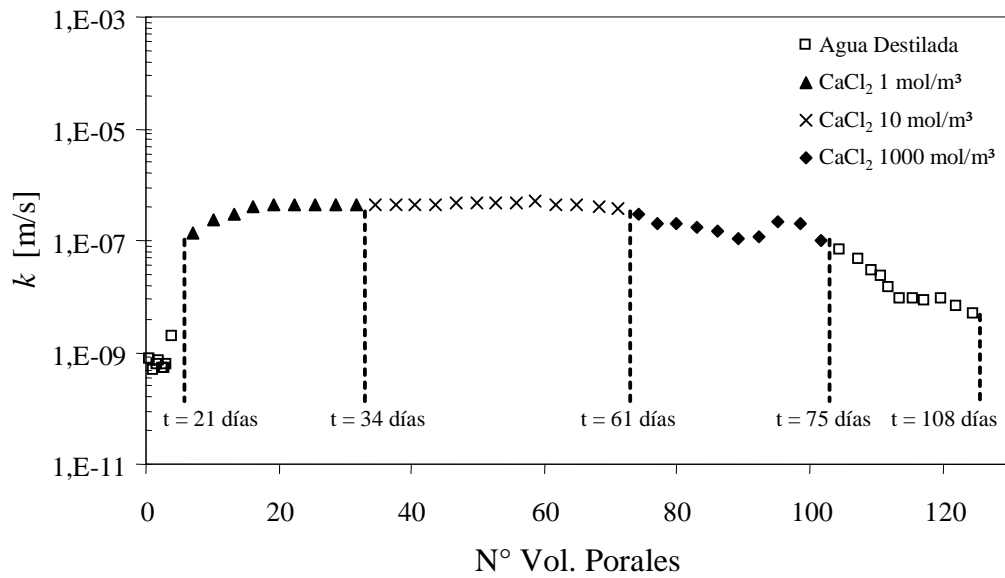
(a)



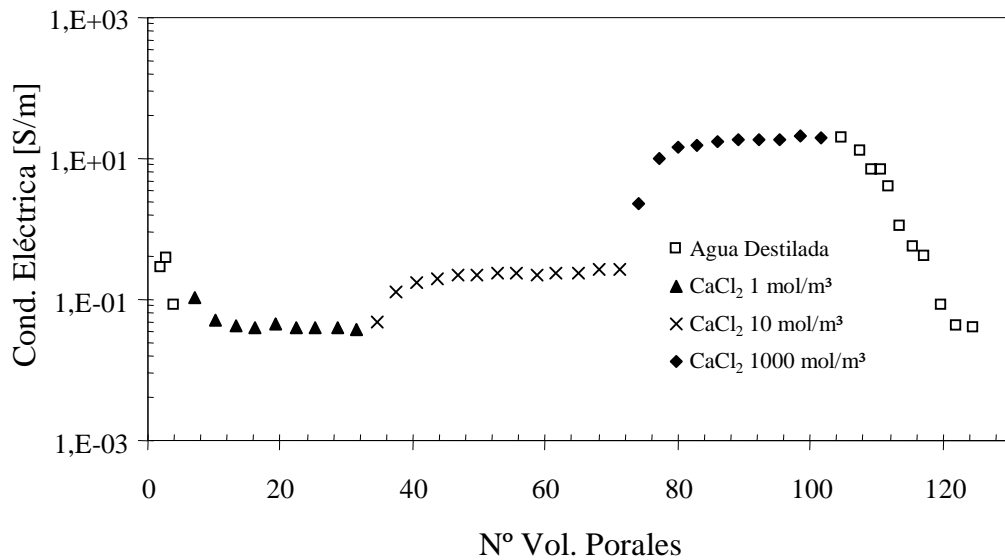
(b)

Figura A.7: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 25% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.

A.4 Conductividad Hidráulica y Eléctrica en Muestras de Arena con Bentonita



(a)



(b)

Figura A.8: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de bentonita con el número de volúmenes porales permeados.

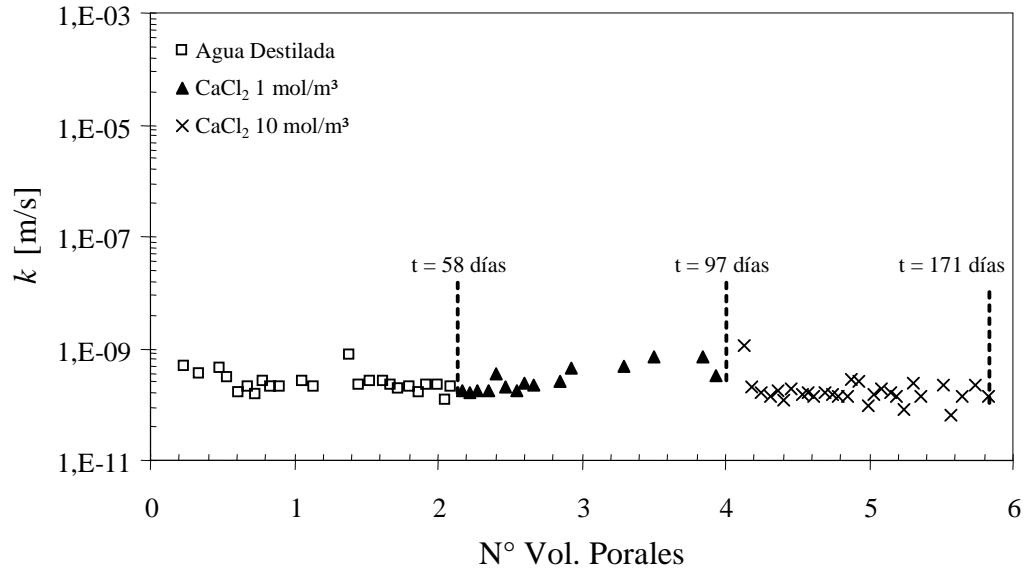


Figura A.9: Conductividad hidráulica en la muestra con 12% bentonita.

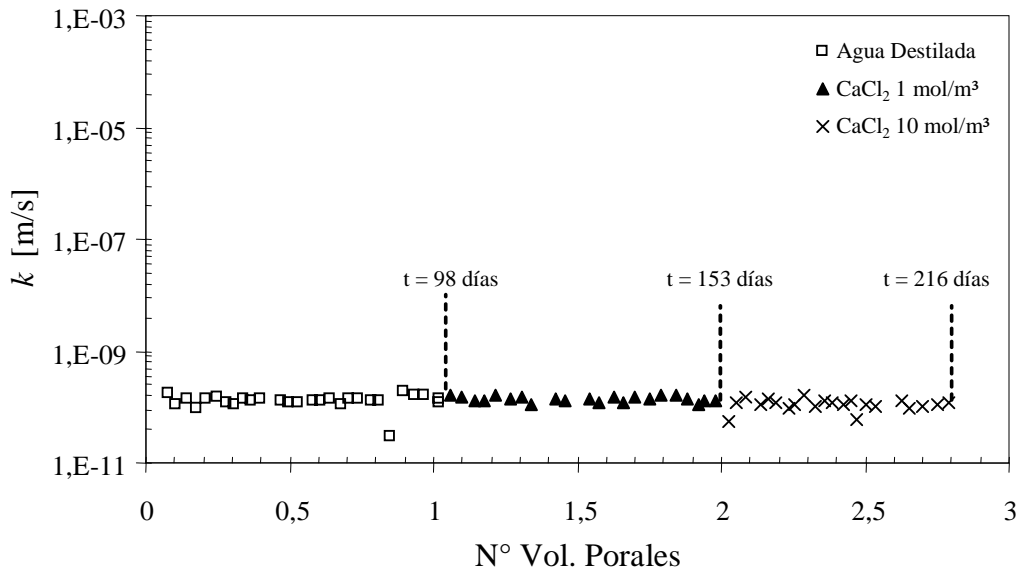


Figura A.10: Conductividad hidráulica en la muestra con 25% bentonita.

APÉNDICE B

B.1 Viscosidad de Suspensiones de Limo

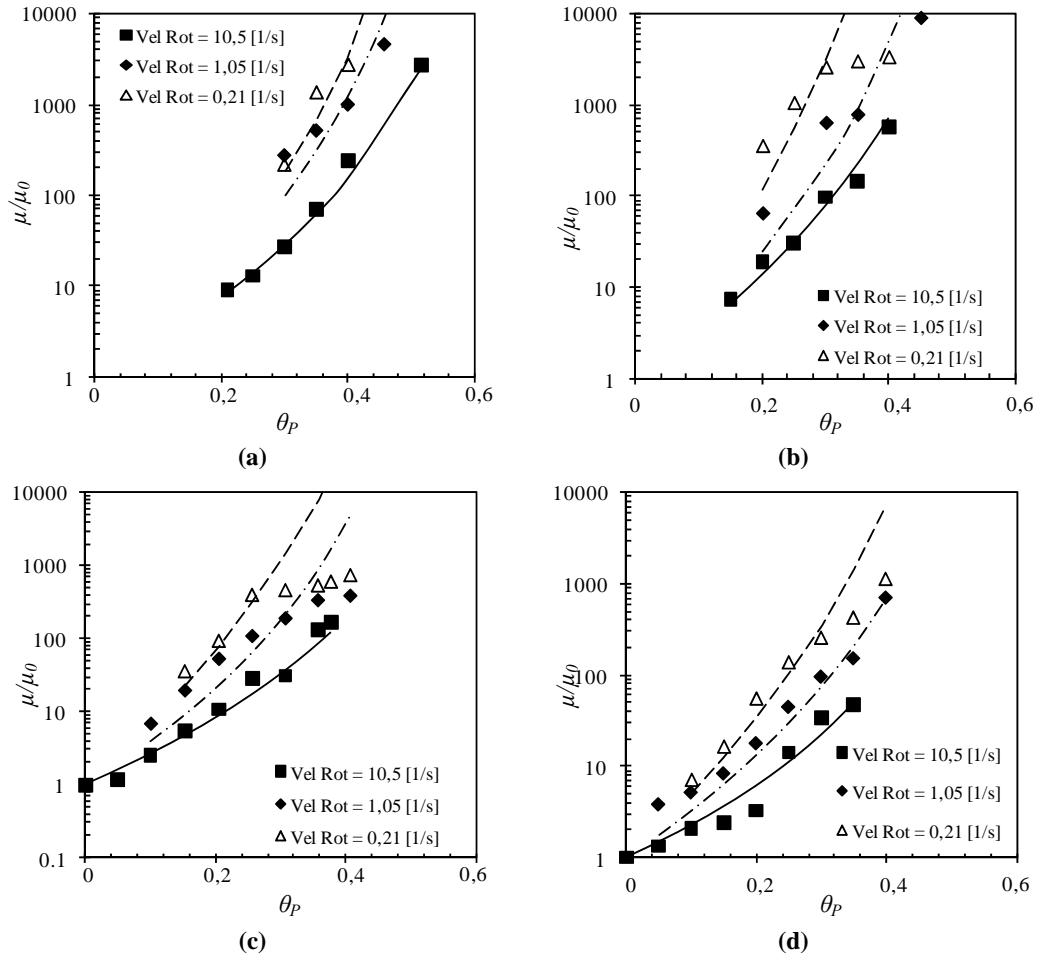


Figura B.1: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de limo. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.

B.2 Viscosidad de Suspensiones de Zeolita

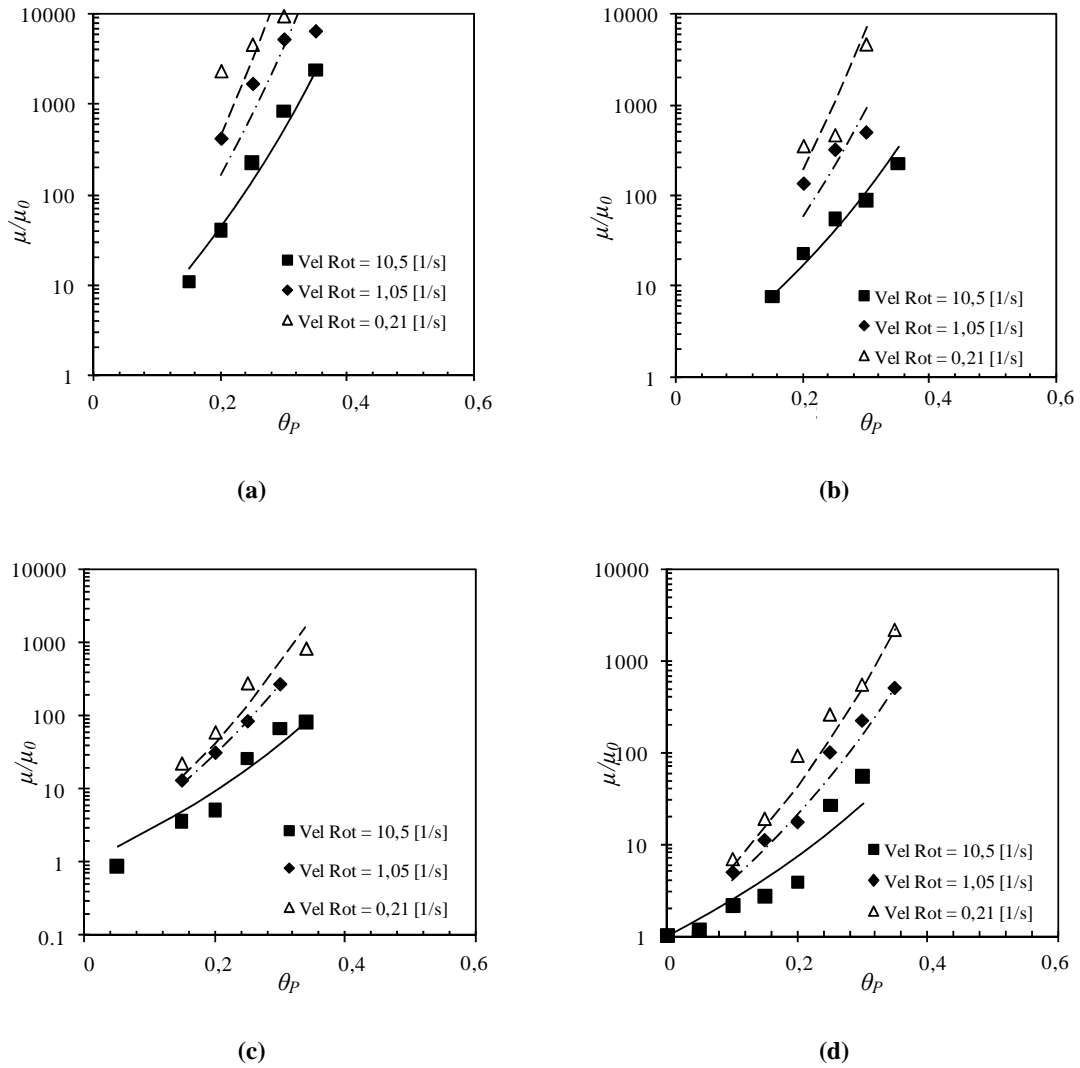


Figura B.2: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.

B.3 Viscosidad de Suspensiones de Bentonita

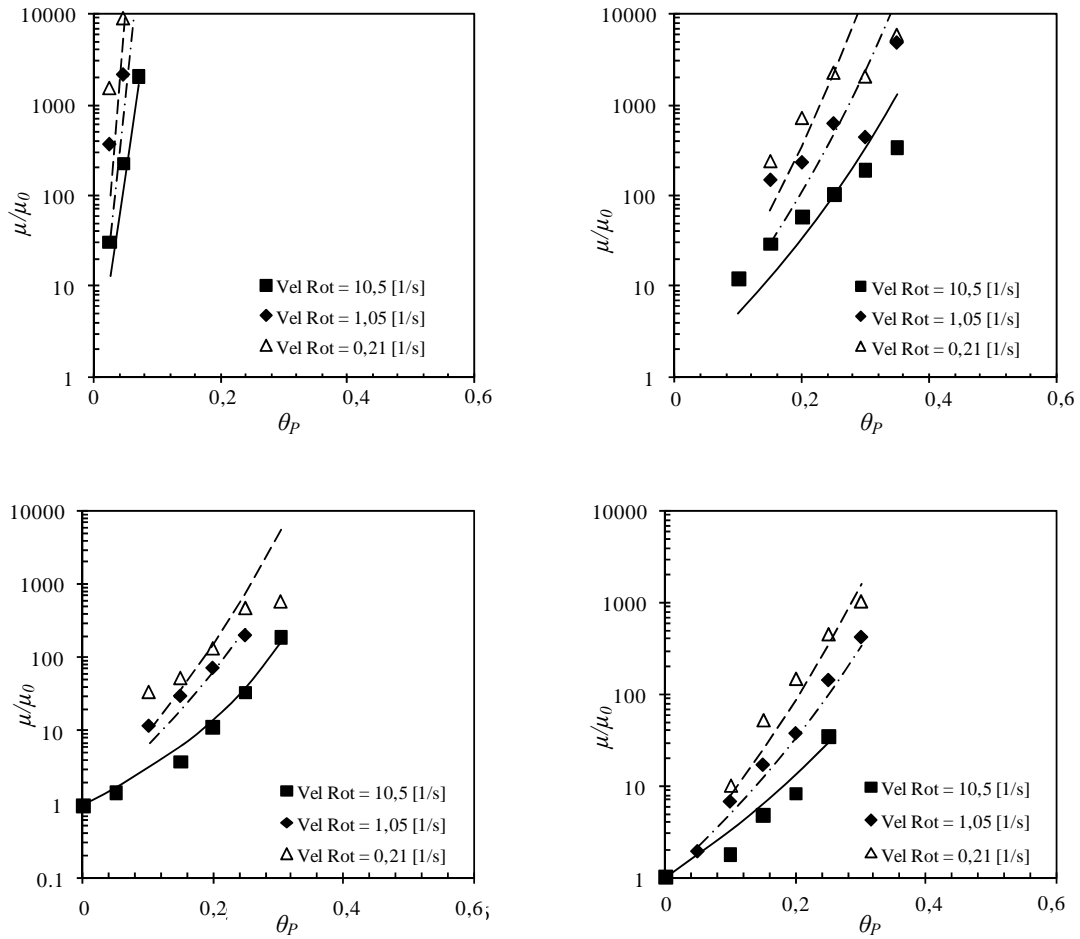


Figura B.3: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.

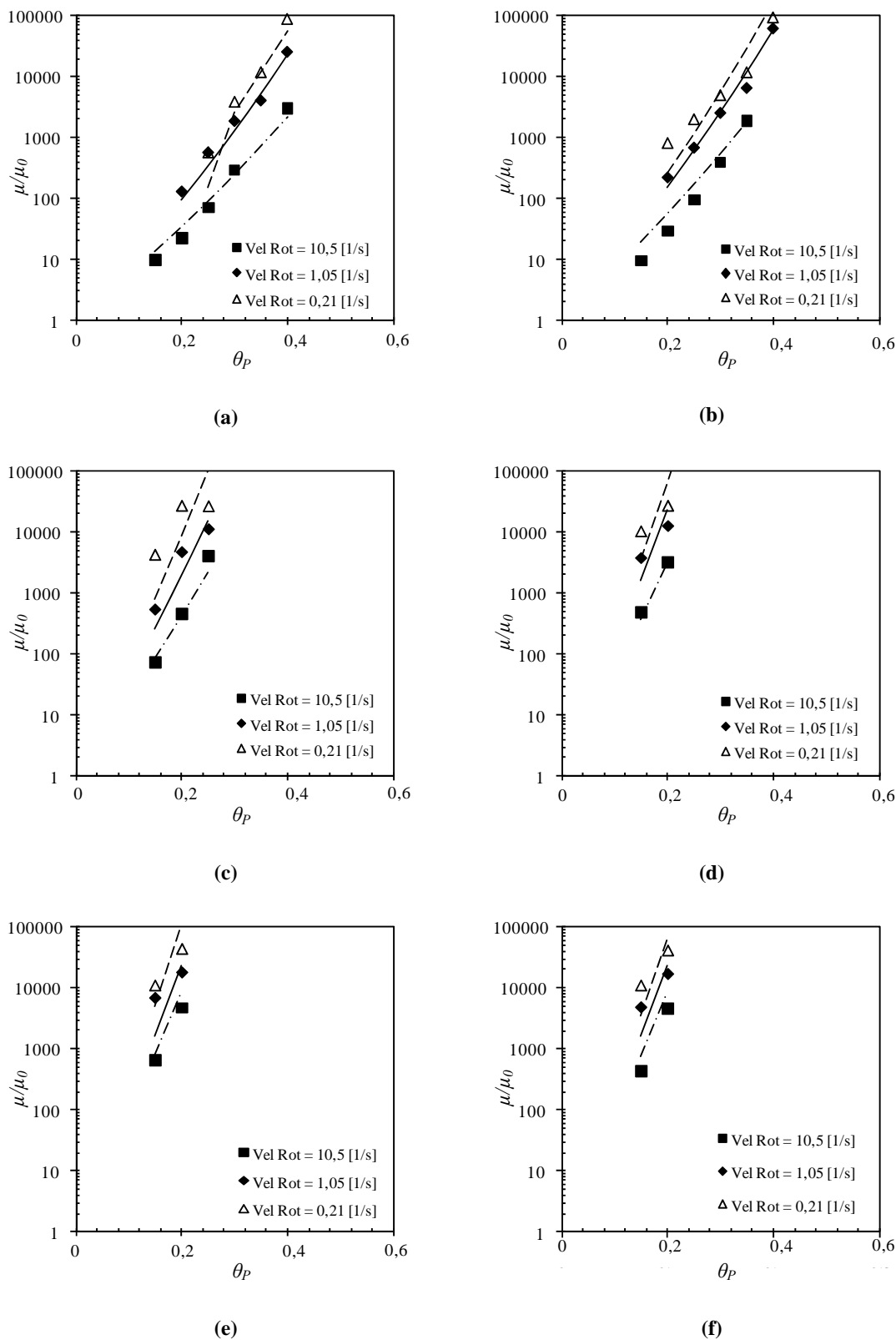


Figura B.4: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) solución de CaCl_2 1000 mol/m³ (b) solución de CaCl_2 100 mol/m³, (c) solución de CaCl_2 10 mol/m³, (d) solución de CaCl_2 1 mol/m³. (e) solución de CaCl_2 1×10^{-2} mol/m³, (f) solución de CaCl_2 1×10^{-4} mol/m³.

APÉNDICE C

C.1 Conductividad Hidráulica en Función de la Conductividad Eléctrica

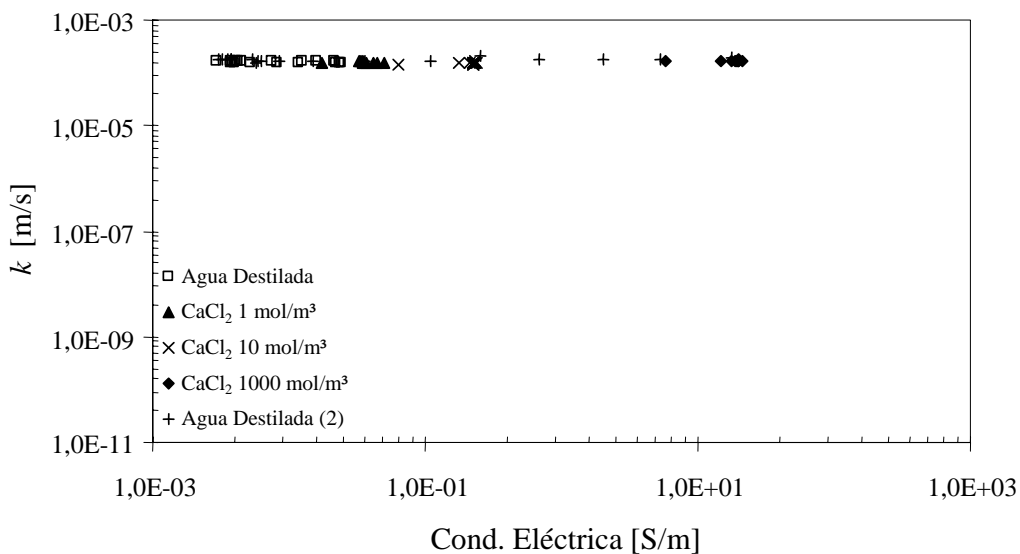


Figura C.1: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

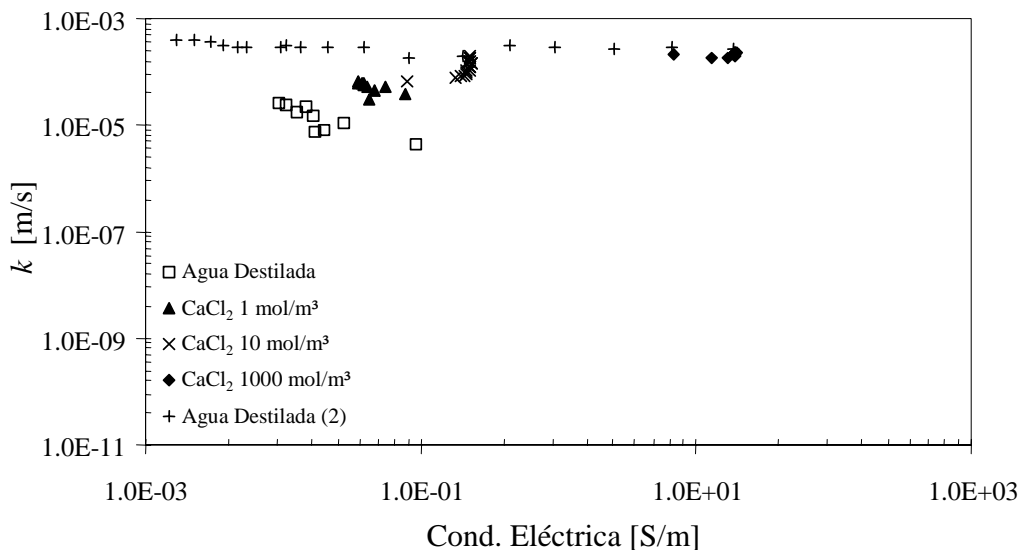


Figura C.2: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

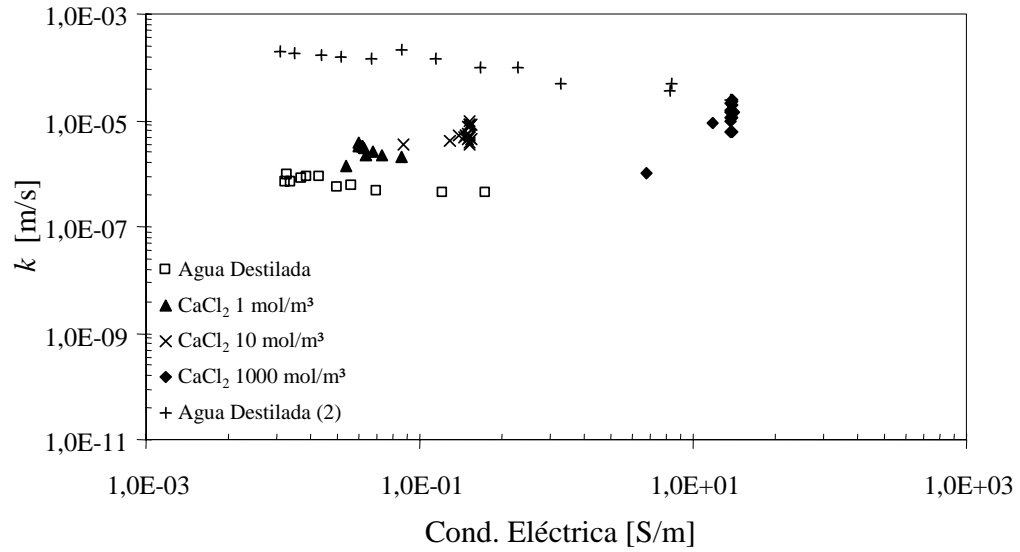


Figura C.3: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 12% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

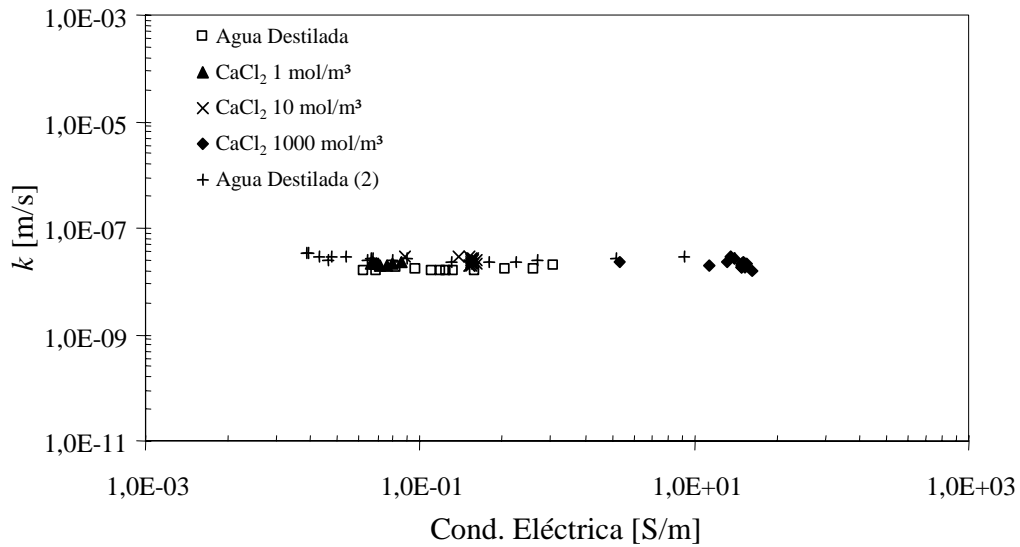


Figura C.4: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 25% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

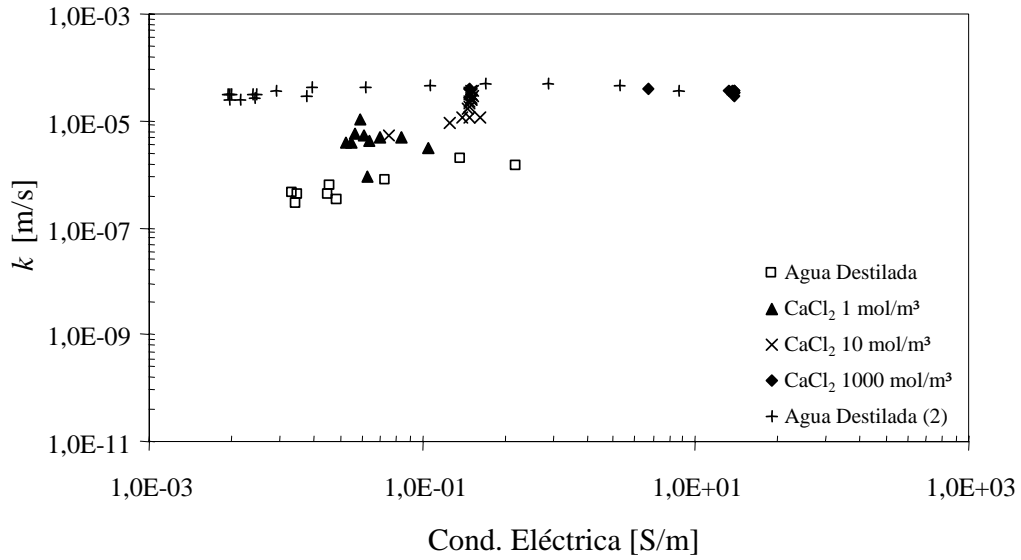


Figura C.5: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

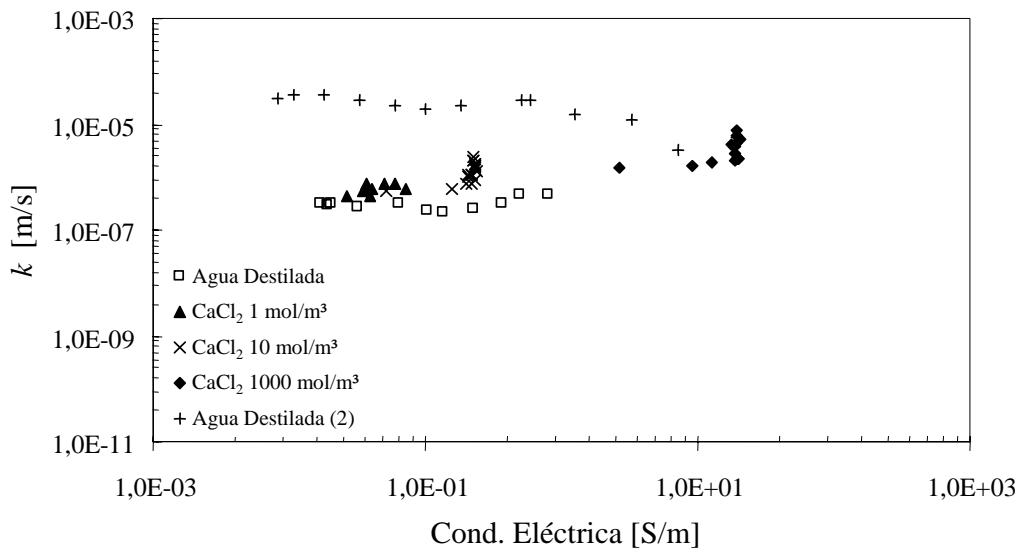


Figura C.6: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 12% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

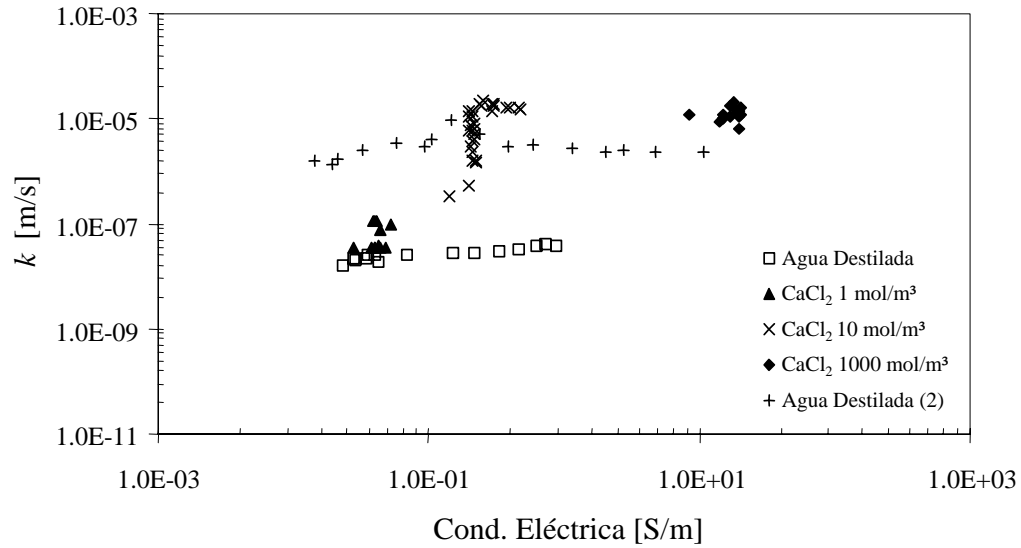


Figura C.7: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 25% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

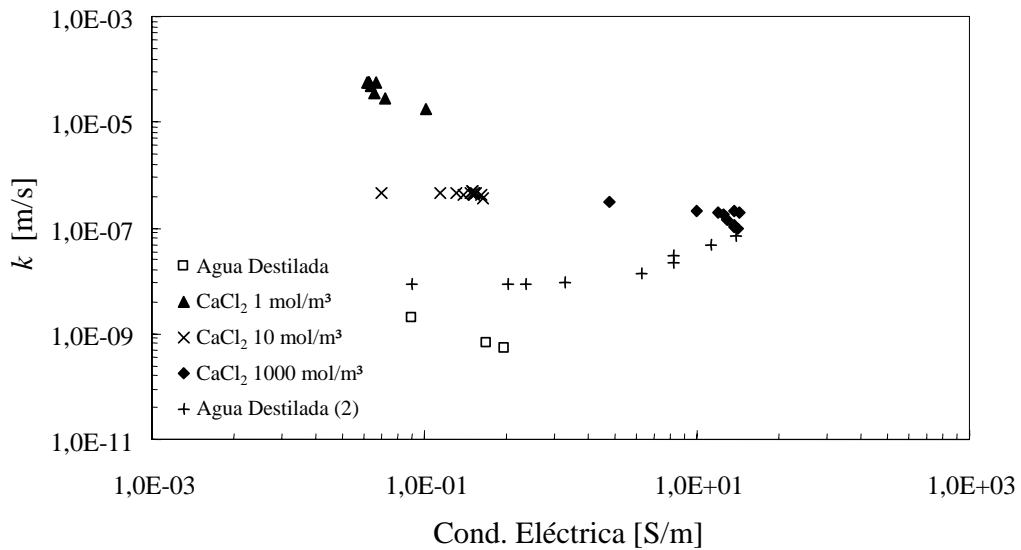


Figura C.8: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de bentonita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.

APÉNDICE D

D.1 Parámetros de Ajuste de los Modelos de Curvas de Permeabilidad Relativa

En la Tabla A.1 se presentan los parámetros que mejor ajustan a los diferentes modelos de curvas de permeabilidad relativa presentados en el Capítulo 3 de esta Tesis y que por los datos medidos durante la realización de los experimentos resultaron de aplicación.

D.2 Errores de Ajuste de los Modelos de Permeabilidad Relativa

En la Tabla A.2 se presentan los errores medios cuadráticos de cada uno de los modelos implementados. Estos errores se determinan mediante el empleo de los parámetros de cada uno de los modelos que minimizan el error de los mismos.

Para ambas tablas y a los fines de hacer más legible la presentación de las mismas se utilizaron las siguientes abreviaturas: B-Bc: Burdine – Brooks y Corey; B-B: Burdine – Brutsaert; B-VG: Burdine – Van Genuchten; FD-BC: Fatt – Dykstra – Brooks y Corey; F-E: Fultcher – Ertekin; M-BC: Mualem – Brooks y Corey; M-VG: Mualem – Van Genuchten; T-BC: Timmerman – Brooks y Corey; T-VG: Timmerman – Van Genuchten.

Tabla D.1: Parámetros de mejor ajuste para los modelos de curvas de permeabilidad relativa.

Modelo	B-BC	B-B	B-VG	FD-BC	F-E	M-BC		M-VG		T-BC	T-VG
Parámetro	λ	γ	m	λ	γ	λ	η	m	η	λ	m
Arena Media	1,1140	3,3000	0,6860	3,2220	4,8900	0,8180	0,3700	0,8690	1,2500	0,1560	0,8680
Arena Fina	2,4300	3,4300	14,2667	1,9100	107,3300	0,8300	0,0530	0,6800	2,0900	10,0000	0,9700
Arena Gruesa	10,0000	11,0000	13,9000	10,0000	7240,0000	10,0000	0,0010	3,0000	0,4260	10,0000	14,7692
Arena Media Flujo hacia abajo	10,0000	11,0000	13,7143	6,3100	1501,0000	9,0000	0,0000	1,0800	0,8400	10,0000	1,8540
Arena Media AP V180	10,0000	11,0000	12,4875	25,8000	225,0000	10,0000	0,0010	1,4200	0,4790	10,0000	12,4000
Arena Media + Arena Limosa Estratos en Paralelo	5,0000	10,0000	14,6000	10,0000	6090,0000	10,0000	0,0010	3,0000	0,2900	5,0000	15,6200
Arena Media + Arena Limosa Estratos en Serie	37,3000	5,3300	14,4179	2,8400	305,3300	1,5700	0,0020	0,7990	1,3700	20,0000	14,1800
Arena Media con Lente de Arena Limosa	10,0000	11,0000	16,4500	6,3900	282,6670	11,0000	0,0010	1,1360	0,7120	10,0000	16,4833
Arena Media + Arena No Mojable Estratos Paralelos	10,0000	10,0000	14,3000	10,0000	1212,0000	10,0000	0,0010	1,3800	0,5220	10,0000	14,9167
Arena Media + Lente de Arena No Mojable	10,0000	11,0000	16,0670	10,0000	1648,0000	10,0000	0,0010	1,9100	0,3760	10,0000	16,5167
Arena + 2% Limo	10,0000	10,0000	9,9600	10,0000	97,7000	10,0000	0,0010	1,9960	0,4590	3,3300	9,9400
Arena + 5% Limo	10,0000	11,0000	10,8444	10,0000	2816,7000	10,0000	0,0010	11,1111	0,1670	12,1200	11,0889
Arena + 12% Limo	1,0000	3,1850	0,5340	0,7080	0,0000	1,9920	2,1100	0,6860	0,1930	0,1330	0,7970
Arena + 25% Limo	10,0000	11,0000	10,7556	10,0000	10,0000	10,0000	0,0010	2,1350	0,4810	10,0000	10,6330
Arena + 5% Zeolita	10,0000	10,0000	11,0500	6,0500	10,0000	10,0000	0,0010	1,3440	0,4990	301,3300	1,7975
Arena + 5% Bentonita	10,0000	11,0000	10,7667	10,6333	10,0000	10,0000	0,0010	1,4140	0,4950	10,0000	2,0178

Tabla D.1 (cont): Parámetros de mejor ajuste para los modelos de curvas de permeabilidad relativa.

Modelo	B-BC	B-B	B-VG	FD-BC	F-E	M-BC		M-VG		T-BC	T-VG
Parámetro	λ	γ	m	λ	γ	λ	η	m	η	λ	m
20% Arena Gruesa + 80% Arena Fina	10,0000	11,0000	11,4625	4,9600	398,0000	7,5000	0,0010	1,1540	0,6230	10,0000	1,5600
80% Arena Gruesa + 20% Arena Fina	10,0000	10,0000	11,0110	10,0000	3200,0000	2,5600	0,0100	1,2400	0,5940	10,0000	2,1133
25% Arena Mojable + 75% Arena No Mojable	10,0000	11,0000	11,1000	10,0000	10,0000	10,0000	0,0010	2,4160	0,4140	10,0000	12,2500
50% Arena Mojable + 50% Arena No Mojable	10,0000	10,0000	11,0000	10,0000	1084,0000	10,0000	0,0010	1,6760	0,4740	10,0000	9,7200
75% Arena Mojable + 25% Arena No Mojable	10,0000	11,0000	11,0220	10,0000	3428,0000	10,0000	0,0010	1,4100	0,4880	10,0000	2,7167

Tabla D.2: Errores medios cuadráticos de las predicciones de las curvas de permeabilidad relativa mediante la aplicación de los modelos utilizando los parámetros de la Tabla A.XX.

Muestra	B-BC	B-B	B-VG	FD-BC	F-E	H	M-BC	M-VG	NH	P	T-BC	T-VG
Arena Media	0,827	0,928	1,574	1,609	0,923	1,740	0,523	0,755	4,662	2,294	1,731	1,647
Arena Fina	2,405	2,429	2,847	3,181	0,739	2,016	1,784	2,188	6,343	3,471	3,162	3,317
Arena Gruesa	2,832	3,010	2,432	2,153	1,853	0,341	2,299	2,036	3,961	3,585	3,463	1,674
Arena Media Flujo hacia abajo	1,130	1,411	1,193	1,396	0,312	1,836	0,616	1,354	3,610	2,160	1,966	1,423
Arena Media AP V180	2,305	2,465	1,822	1,365	1,634	3,268	1,639	1,701	5,830	2,926	2,726	1,496
Arena Media + Arena Limosa Estratos en Paralelo	4,166	1,218	3,379	2,946	2,976	4,802	3,378	2,345	5,890	4,813	4,749	2,200
Arena Media + Arena Limosa Estratos en Serie	1,602	1,707	1,920	2,272	0,689	1,866	1,308	1,658	4,971	2,504	2,300	2,330
Arena Media con Lente de Arena Limosa	1,440	1,708	1,342	1,624	1,098	2,543	0,880	1,431	4,810	2,408	2,234	1,557
Arena Media + Arena No Mojable Estratos Paralelos	2,705	3,007	21,189	2,052	1,762	3,710	1,995	2,506	5,626	3,716	3,472	1,778
Arena Media + Lente de Arena No Mojable	3,387	3,601	2,731	2,171	2,458	4,232	2,671	2,713	5,724	4,669	4,285	1,711
Arena + 2% Limo	0,921	0,957	1,173	1,089	0,889	1,457	0,674	0,255	1,764	1,410	1,414	1,040
Arena + 5% Limo	1,636	1,649	1,581	1,373	1,304	2,031	1,315	0,151	2,685	1,975	1,983	1,219
Arena + 12% Limo	0,342	0,244	1,011	1,015	0,680	0,196	0,125	0,170	3,008	1,068	1,006	1,008
Arena + 25% Limo	1,881	1,926	1,799	1,620	1,752	2,355	1,564	1,179	3,144	2,236	2,213	1,535
Arena + 5% Zeolita	1,631	1,660	1,664	1,646	1,503	2,053	1,380	1,290	3,498	2,005	1,988	1,600
Arena + 5% Bentonita	1,628	1,683	1,629	1,571	1,557	2,208	1,337	1,213	3,495	2,015	1,996	1,533
20% Arena Gruesa + 80% Arena Fina	1,099	1,217	1,361	1,377	1,086	1,754	0,914	1,070	2,703	1,652	1,591	1,387
80% Arena Gruesa + 20% Arena Fina	1,356	1,499	1,565	1,442	1,284	2,077	1,175	1,365	2,558	1,879	1,742	1,563
25% Arena Mojable + 75% Arena No Mojable	2,387	2,485	2,115	1,795	2,163	2,948	1,947	1,452	3,566	2,832	2,765	1,636
50% Arena Mojable + 50% Arena No Mojable	1,376	1,504	1,489	1,096	1,320	2,309	0,962	0,663	3,232	1,853	1,781	1,110
75% Arena Mojable + 25% Arena No Mojable	1,415	1,551	1,508	1,384	1,127	1,988	1,129	1,244	2,368	1,947	1,849	1,431

APÉNDICE E

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

A = Parámetro de Ajuste

A_h = Constante de Hamaker.

A_j = Factores de polarización.

A_{TT} = Fuerzas de atracción de Van der Waals.

a = Parámetro de Ajuste

B_i = Coeficientes ajustados por análisis de correlación.

B = Inducción Magnética.

b = Parámetro de Ajuste

C = Coeficiente de ajuste.

C_c = Coeficiente de Curvatura.

C_u = Coeficiente de Uniformidad.

c = Constante de ajuste de modelos de mezcla

c_i = Concentración iónica.

D = Densidad de flujo eléctrico.

d = diámetro.

d_{10} = Diámetro para el cual el 10% de las partículas tiene tamaño inferior.

d_{30} = Diámetro para el cual el 30% de las partículas tiene tamaño inferior.

d_{50} = Diámetro para el cual el 50% de las partículas tiene tamaño inferior.

d_{60} = Diámetro para el cual el 60% de las partículas tiene tamaño inferior.

E = Campo eléctrico.

E_k = Entropía de la distribución granulométrica.

e = Relación de vacíos.

F = Constante de Faraday.

Fr = Número de Froude.

f = porcentaje de suelo retenido entre dos tamices adyacentes.

f_w = Flujo fraccional.

G_s = Gravedad específica.

G_B = Energía Libre de Gibbs.

g = Aceleración de la gravedad.

g_i = peso de las distintas fracciones granulométricas entre dos tamices adyacentes.

H = Potencial hidráulico total.

H_m = Matiz

H = Entalpía.

H = Campo magnético.

i_h = Gradiente hidráulico.

I = Tensión iónica de la solución.

I_d = Intensidad luminosa del medio seco.

I_n = Intensidad de luz normalizada.

I_{NAPL} = Intensidad luminosa de la muestra saturada por el contaminante orgánico.

I_p = Índice de plasticidad.

I_s = Intensidad luminosa del medio saturado con agua.

j = Unidad imaginaria.

J = Densidad de conducción de corriente eléctrica.

K = Permeabilidad intrínseca.

K_{HB} = Parámetro de ajuste del modelo de Herschel – Bulkley.

K_{RS} = parámetro que representa la consistencia de la suspensión

k = Conductividad hidráulica.

k_r = Permeabilidad relativa.

k_B = Constante de Boltzman.

\mathbf{l} = Vector longitud.

l = Longitud característica.

LL = Límite Líquido.

M_D = Molaridad iones divalentes.

M_M = Molaridad iones monovalentes.

m = Parámetro de ajuste del modelo de van Genuchten.

m_i = Molalidad de la especie iónica i .

N_A = Número de Avogadro.

N_B = Número de adhesión.

N_C = Número Capilar.

N_T = Número de atrapamiento.

n = Porosidad.

n_{VG} = parámetro de ajuste de van Genuchten.

n_{RS} = índice que representa el comportamiento en flujo de la suspensión

n_s = Parámetro de ajuste del modelo de Sisko

n_{HB} = Parámetro de ajuste del modelo de Herschel – Bulkley.

ND = Nivel digital.

P = Presión.

P_c = Presión capilar.

P_d = Presión de entrada.

P_m = Presión capilar asociada a la media geométrica del tamaño de poros.

P_{nw} = Presión en la fase fluida no mojante.

P_w = Presión en la fase fluida mojante.

p = Porcentaje de finos.

p_a = Porcentaje de arcilla.

q = Flujo.

q_e = Carga eléctrica.

R = Constante universal de los gases.

r = radio.

Re = Número de Reynolds

R_{DL} = Fuerzas de repulsion entre partículas.

R_v = Viscosidad Relativa.

RMD = Relación entre la concentración de iones monovalentes a divalentes.

SAR = Relación de Adsorción de Sodio.

S = Saturación.

S_{eN} = Saturación efectiva de la fase N .

S_{NAPL} = Saturación de $NAPL$.

S_r = Saturación residual.

S_s = Superficie Específica.

S_T = Entropía.

s = Fuentes y/o sumideros.

s = Superficie

T = Temperatura absoluta.

T = Tortuosidad.

t = tiempo.

TDS = Sólidos disueltos totales.

u_i = Movilidad iónica.

v = Velocidad de flujo.

v_i = velocidad de un ión en presencia de un campo eléctrico.

We = Número de Weber.

w = Humedad gravimétrica.

x = Coordenada longitudinal.

x_{SW} = Posición de un plano con saturación de agua conocida.

y = Coordenada transversal.

z_i = Valencia de la especie iónica i .

Letras Griegas

α = Proporción de suelo contaminado con NAPL.

α_G = Parámetro de ajuste del modelo de Gardner.

α_{VG} = Parámetro de ajuste del modelo de van Genuchten.

β = Parámetro de ajuste de Brutsaert.

Γ = Resistividad eléctrica.

γ = Tensión interfacial.

γ_d = Peso unitario seco del suelo.

γ_{pp} = Constante de propagación de las ondas electromagnéticas.

γ_w = Peso unitario del agua.

$\dot{\gamma}$ = Velocidad de deformación angular.

$\dot{\gamma}_0$ = Factor de corrección de la tensión de corte.

δ = Factor de forma de los granos.

δ_e = Ángulo de pérdida electromagnético.

ε_0 = Permitividad dieléctrica del vacío.

ε = Permitividad dieléctrica.

ε' = Permitividad dieléctrica parte real.

ε'' = Permitividad dieléctrica parte imaginaria.

η = Parámetro que representa la tortuosidad del medio poroso.

θ = Ángulo de Contacto.

θ_f = Contenido volumétrico de fluido.

θ_p = Contenido volumétrico de partículas sólidas.

θ_{vw} = Contenido volumétrico de agua.

κ = Permitividad relativa.

κ_b = Permitividad dieléctrica en las regiones próximas a las interfases.

κ' = Permitividad relativa (parte real).

κ'' = Permitividad relativa (parte imaginaria).

λ = Parámetro de la distribución de tamaño de poros.

λ_B = Dimensión fractal de la distribución de tamaño de granos.

μ = Viscosidad.

μ_{ap} = Viscosidad aparente.

μ_H = Permeabilidad magnética.

μ_H' = Permeabilidad magnética parte real.

μ_H'' = Permeabilidad magnética parte imaginaria.

$[\mu]$ = Viscosidad intrínseca.

ν = Viscosidad cinemática.

Ξ = Corrección por temperatura.

ρ = densidad del fluido.

ρ_{ev} = densidad volumétrica de carga eléctrica.

ζ = Número de poros a través de la muestra

σ = conductividad Eléctrica.

σ_H = Carga eléctrica neta por la adsorción de protones.

σ_n = Desvío estándar de la distribución de tamaños de poros.

σ_θ = Carga eléctrica estructural de la partícula.

σ_ψ = Desvío de la distribución ψ .

τ = Resistencia al corte.

τ_B = Tensión de fluencia al corte.

τ_{sw} = Factores de transmisión de luz de la mezcla arena – agua.

τ_{sNw} = Factores de transmisión de luz de la mezcla arena – NAPL.

$\varphi(n)$ = Función de porosidad.

ϑ = Espesor de la doble capa difusa – Longitud de Debye - Hückel.

χ = Eficiencia de la reacción química.

ω = Frecuencia angular.

APÉNDICE F

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	1
Figura 1.1: Derrame de fluidos no miscibles menos densos que el agua (Mercer y Cohen 1990)..	3
CAPÍTULO 2	10
Figura 2.1: Molécula de agua	12
Figura 2.2: Pasos para la hidratación de una molécula de cloruro de sodio (Santamarina et al. 2001)	13
Figura 2.3: Minerales arcillosos (Mitchell y Soga 2005).....	17
Figura 2.4: Doble capa difusa. a) Variación del Potencial. b) Variación de las concentraciones (Santamarina et al. 2001).	23
Figura 2.5: Mecanismos de adsorción de cationes (Sposito 2008).	25
Figura 2.6: Fuerzas de interacción entre partículas (DLVO).....	29
Figura 2.7: Asociación entre partículas (Santamarina et al., 2001).....	32
Figura 2.8: Representación esquemática de la estructura de las partículas: a) conectores, b) conectores, c) conectores irregulares, d) agregados irregulares mediante ensamble con conectores, e) agregados irregulares formando estructura tipo panal de abeja, f) agregados regulares interactuando con la matriz de partículas, g) entretrejidos de partículas de arcillas, h) granos gruesos entretrejidos por partículas de arcillas, i) matriz formada por partículas de arcilla, j) matriz formada por granos gruesos (Mitchell y Soga 2005).....	33
Figura 2.9: Efecto de la concentración de electrolitos en la permeabilidad (Jo et al., 2001).	45
Figura 2.10: a) Efecto de la tensión iónica en la permeabilidad, b) Efecto de la relación de iones monovalentes a divalentes en la conductividad hidráulica (Datos de Kolstad et al., 2004).....	47
Figura 2.11: Cambio en el límite líquido con la variación de la permitividad dieléctrica del fluido orgánico (Acar et al. 1985).....	48
Figura 2.12: Efecto de la concentración y la valencia de los iones en el límite líquido (Muhammad 2004).....	49
Figura 2.13: Variación de la conductividad hidráulica con el cambio en el límite líquido determinado para soluciones con diferentes concentraciones iónicas (Modificado de Lee et al. 2005)..	51
Figura 2.14: Diferentes comportamientos reológicos de los fluidos y suspensiones de partículas.....	53
CAPÍTULO 3	59
Figura 3.1: Distribución de ganglios en los poros de un medio.	61
Figura 3.2: Ángulo de contacto entre dos fluidos y una lámina sólida (Francisca et al. 2003).....	64
Figura 3.3: Cambio en el radio de los meniscos con el cambio de contenido volumétrico de agua.....	64
Figura 3.4: Curvas características típicas de un medio poroso (Fredlund y Rahardjo 1993).....	65
Figura 3.5: Curvas típicas de permeabilidad relativa (Newell et al. 1995).	68
Figura 3.6: Representación simbólica de una red de poros en dos dimensiones (Dullien 1992). .	73
Figura 3.7: Diagrama de fases (Modificado de Lenormand et al. 1988).....	78
Figura 3.8: Longitud de los ganglios en relación al número capilar (Mayer y Miller 1993).	81
Figura 3.9: Tubos capilares con diferente mojabilidad.	84

Figura 3.10: Representación esquemática de la distribución de ganglios de contaminantes orgánicos en saturación residual en (a) un medio mojado por agua y (b) un medio mojado por fluidos orgánicos. (Sahloul et al. 2002).....	85
Figura 3.11: Representación algebraica de una imagen digital (Santamarina y Fratta, 1998).	87

CAPÍTULO 4 92

Figura 4.1: Espectro de respuesta dieléctrica (Moliton 2007).....	99
Figura 4.2: Cambio en la componente real de la permitividad dieléctrica con el cambio en la temperatura (CRC 2008).	102
Figura 4.3: Estructura del agua alrededor de los granos de suelo (Saarenketo 1998).	108
Figura 4.4: Cambio en la permitividad dieléctrica de una muestra de caolinita a 0,2 GHz con el cambio en el contenido de humedad (Distintos electrolitos con concentración de 0,1 M) (Santamarina y Fam 1997).	109
Figura 4.5: Celda de dos electrodos (Santamarina et al. 2001).....	118
Figura 4.6: Celda de 4 electrodos (Santamarina et al. 2001).....	119
Figura 4.7: Esquema de medición de GPR (Kirsch 2006)	121

CAPÍTULO 5 122

Figura 5.1: Curvas granulométricas de los diferentes suelos estudiados.	127
Figura 5.2: Cambio del ángulo de contacto estático del cuarzo, a) superficie pulida estado natural, b) superficie pulida recubierta con silicona.....	129
Figura 5.3: Esquema empleado para los ensayos de conductividad hidráulica. a) permeámetro de bronce, b) permeámetro de acrílico.	134
Figura 5.4: Medidor de conductividad eléctrica.	135
Figura 5.5: Calibración del medidor de conductividad eléctrica.....	136
Figura 5.6: Fotografía del viscosímetro Fungilab.	137
Figura 5.7: Usillos disponibles para la medición de viscosidades.	137
Figura 5.8: Celda Transparente Utilizada. Referencias: A = válvula de entrada, B = tapa frontal, C = tapa posterior, D = anillo intermedio, E = junta de goma, F = válvula de salida, G = conducto para sensores, H = tuerca mariposa..	139
Figura 5.9: Esquema experimental empleado para los ensayos de desplazamiento.....	141
Figura 5.10: Histogramas de ND para muestras con diferentes contenidos de solución de agua destilada con fluoresceína (3% en volumen), (a) histogramas correspondientes a imágenes obtenidas con un tiempo de exposición de 3,2s, (b) histogramas correspondientes a imágenes obtenidas con un tiempo de exposición de 2s.	145
Figura 5.11: Cambio en el nivel digital de las imágenes con el cambio en el contenido volumétrico de fluido orgánico en muestras de diferentes suelos obtenidas a partir de las ecuaciones de la Tabla 5.7.....	146
Figura 5.12: Fotografía del sensor FDR, (a) puntas sensoras, (b) unidad de lectura y almacenamiento.....	148
Figura 5.13: : Variación de k' medido con la longitud de penetración de las agujas en agua destilada.....	149

CAPÍTULO 6 151

Figura 6.1: Límites de Atterberg para las diferentes muestras de suelos finos. A) muestra de limo determinados con fluidos orgánicos, b) muestra de limo determinados con soluciones de cloruro de calcio, c) muestra de zeolita determinados con fluidos orgánicos, d) muestra de zeolita determinados con soluciones de cloruro de calcio, e) muestra de bentonita determinados con fluidos orgánicos, f) muestra de bentonita determinados con soluciones de cloruro de calcio...	153
--	-----

Figura 6.2: Viscosidad en suspensiones de partículas de limo con diferentes contenidos volumétricos de partículas. a) agua destilada, b) querosén, c) aceite de parafina 90, d) aceite de parafina 180.....	155
Figura 6.3: Viscosidad en suspensiones de partículas de zeolita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. a) agua destilada, b) querosén, c) aceite de parafina 90, d) aceite de parafina 180.....	156
Figura 6.4: Viscosidad en suspensiones de partículas de bentonita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. a) agua destilada, b) querosén, c) aceite de parafina 90, d) aceite de parafina 180.....	157
Figura 6.5: Viscosidad en suspensiones de partículas de bentonita con diferentes contenidos volumétricos de partículas. a) solución de cloruro de calcio $C = 1000 \text{ mol/m}^3$, b) solución de cloruro de calcio $C = 100 \text{ mol/m}^3$, c) solución de cloruro de calcio $C = 10 \text{ mol/m}^3$, d) solución de cloruro de calcio $C = 1 \text{ mol/m}^3$, e) solución de cloruro de calcio $C = 0,01 \text{ mol/m}^3$, f) solución de cloruro de calcio $C = 0,0001 \text{ mol/m}^3$	158
Figura 6.6: Conductividad hidráulica de mezclas de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con agua destilada.	160
Figura 6.7: Conductividad hidráulica de mezclas de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con querosén.	161
Figura 6.8: Conductividad hidráulica de las muestras de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con aceite de parafina AP90.....	161
Figura 6.9: Conductividad hidráulica de las muestras de arena con limo, zeolita y bentonita ensayadas con aceite de parafina AP180.....	162
Figura 6.10: a) Conductividad hidráulica de la muestra de arena en función del número de volúmenes porales permeados para cada una de las soluciones, b) conductividad eléctrica del fluido recolectado a la salida de la muestra.....	163
Figura 6.11: a) Conductividad hidráulica de la muestra con 25% de zeolita en función del número de volúmenes porales permeados para cada una de las soluciones, b) conductividad eléctrica del fluido recolectado a la salida de la muestra.	164
Figura 6.12: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl_2 de 1 mol/m^3	165
Figura 6.13: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl_2 de 10 mol/m^3	165
Figura 6.14: Variación de la conductividad hidráulica de la arena en función del contenido de finos. Fluido: solución de CaCl_2 de 1000 mol/m^3	166
Figura 6.15: Cambio en el límite líquido de los suelos con el cambio en la viscosidad dinámica del fluido empelado en su determinación.....	167
Figura 6.16: Cambio en los límites de Atterberg con el cambio en la concentración de electrolitos, a) límite líquido, b) índice de plasticidad.	167
Figura 6.17: Relación entre la viscosidad relativa de la suspensión y el contenido volumétrico de partículas, a) suspensión de partículas de limo en agua destilada, b) suspensión de partículas de limo en querosén, c) suspensión de partículas de zeolita en agua destilada, d) suspensión de partículas de zeolita en querosén, e) suspensión de partículas de bentonita en agua destilada, f) suspensión de partículas de bentonita en querosén.	171
Figura 6.18: Cambio en la viscosidad relativa de las suspensiones de partículas de limo, zeolita y bentonita para velocidades de medición de $10,5 \text{ (1/s)}$, a) suspensiones en agua destilada, b) suspensiones en querosén.....	172
Figura 6.19: Cambio en la viscosidad relativa en suspensiones en agua destilada, querosén, aceite de parafina 90 y aceite de parafina 180, a) suspensiones de partículas de limo, b) suspensiones de partículas de zeolita, c) suspensiones de partículas de bentonita.....	173
Figura 6.20: Cambio en la viscosidad relativa de suspensiones de partículas de bentonita en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones.	174
Figura 6.21: Viscosidad intrínseca de las suspensiones, a) suspensiones de diferentes partículas en agua destilada, querosén, aceite de parafina 90 y aceite de parafina 180, b) suspensiones de partículas de bentonita en soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones.	175

Figura 6.22: Permeabilidad intrínseca de arena con finos determinadas con: a) agua destilada, b) querosén, c) aceite de parafina V90. d) aceite de parafina V180.	178
Figura 6.23: Permeabilidad intrínseca determinada con soluciones de cloruro de calcio con diferentes concentraciones. a) Muestras de arena con limo, b) muestras de arena con zeolita, c) muestras de arena con bentonita.	179
Figura 6.24: Variación de la conductividad hidráulica con la conductividad eléctrica del fluido recuperado a la salida de la muestra de arena.	180
Figura 6.25: Variación de la conductividad hidráulica con la conductividad eléctrica del fluido recuperado a la salida de la muestra de arena con 25% zeolita.	180
Figura 6.26: Efecto de la función de Kozeny – Carman de la relación de vacíos en la permeabilidad intrínseca medida con fluidos orgánicos y con agua destilada para las muestras de arena con diferentes contenidos de limo, zeolita o bentonita.	183
Figura 6.27: Comparación entre las conductividades hidráulicas medidas y las predichas mediante el uso de la ecuación (6.6) utilizando los valores medidos con agua, a) muestras de arena – limo, b) muestras de arena-zeolita, c) muestras de arena-bentonita, d) predicciones a partir de los valores medidos con querosén.	185

CAPÍTULO 7 188

Figura 7.1: Influencia del número de volúmenes porales de flujo en la saturación de contaminante orgánico en arena media. Se indica el valor medio \pm 1 desvío estándar.	190
Figura 7.2: Influencia del número de volúmenes porales de flujo en la saturación de contaminante orgánico en arena gruesa, media y fina.	190
Figura 7.3: Cambio de la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena media con flujo en sentido contrario y a favor de la acción gravitatoria respectivamente.	191
Figura 7.4: Efecto de la viscosidad del fluido en el cambio de la saturación del contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena media.	192
Figura 7.5: Cambio de saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena gruesa con diferentes contenidos de partículas de limo.	193
Figura 7.6: Cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado en muestras de arena gruesa con 5% de partículas finas de distintos tipos de finos.	193
Figura 7.7: Influencia de la anisotropía y heterogeneidades del medio poroso en el cambio de la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de lavado.	195
Figura 7.8: Efecto de la mojabilidad fraccional en muestras de arena media en la saturación de contaminante orgánico durante el lavado.	195
Figura 7.9: Efecto de la anisotropía en la mojabilidad del medio en el cambio de saturación de contaminante orgánico durante el lavado de las muestras.	196
Figura 7.10: Comparación del cambio en la saturación de contaminante orgánico con el número de volúmenes porales de flujo determinado mediante mediciones experimentales y mediante análisis digital de imágenes aplicando las correlaciones presentadas en este trabajo, el modelo de Niemet y Selker (2001) y el modelo de Bob et al. (2008).; (a) arena gruesa, (b) arena media, (c) arena fina y (d) arena limosa.	198
Figura 7.11: Curva de distribución de tamaños de ganglios para diferentes números de volúmenes porales de lavado; (a) arena gruesa; (b) arena fina.	204
Figura 7.12: Cambio en el coeficiente de curvatura y uniformidad de la distribución granulométricas de ganglios con la evolución del lavado en muestras de arena gruesa y fina. (Cu: símbolos abiertos; Cc: símbolos llenos).	205
Figura 7.13: Cambio en el coeficiente de curvatura y de uniformidad de la distribución granulométricas de ganglios con la evolución del lavado en muestras de arena media y arena limosa o arena media no mojable con estratos dispuestos en paralelo.	208

Figura 7.14: Mapa de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 1 volumen poral de lavado en una muestra de arena media. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. (a) Esquema de la muestra, (b) saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.....	213
Figura 7.15: Mapa de de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un estrato de arena limosa ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. (a) Esquema de la muestra, (b) saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.....	214
Figura 7.16: Mapa de de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un estrato de arena no mojable ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. (a) Esquema de la muestra, (b) saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.....	215
Figura 7.17: Mapa de de saturación de contenido volumétrico de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado en una muestra de arena media con un lente de arena no mojable en toda la profundidad de la muestra ubicado en el centro de la misma. Negro: Agua, Blanco: contaminante orgánico. (a) Esquema de la muestra, (b) saturación de contaminante orgánico en las secciones transversales.....	216
Figura 7.18: Saturaciones residuales de contaminante orgánico determinadas por análisis digital de imágenes realizados en la superficie de la muestra (símbolos abiertos) y por consideración de las secciones transversales (símbolos llenos).....	217
Figura 7.19: Cambio en la conductividad hidráulica de las muestras con distintos contenidos de partículas de limo durante el desplazamiento no miscible.....	219
Figura 7.20: Influencia del contenido de finos en la muestra de arena en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.....	219
Figura 7.21: Influencia del tipo de finos en la muestra de arena en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.....	220
Figura 7.22: Influencia de la fracción de la muestra mojable por agua en la saturación final de contaminante orgánico después de 20 volúmenes porales de lavado.....	221
Figura 7.23: Cambio en la conductividad hidráulica de las muestras con diferentes fracciones de granos no mojables por agua durante el desplazamiento no miscible.....	222
Figura 7.24: Representación de los resultados experimentales en el diagrama de fases de Lenormand et al. (1988).....	225
Figura 7.25: Comparación de las saturaciones de contaminante orgánico predichas por las correlaciones de Chevalier y Fonte (2000) y las medidas. (a) Determinado a partir de los valores de los parámetros al inicio del desplazamiento, (b) determinado a partir de los valores de los parámetros al final del desplazamiento.....	226
Figura 7.26: Comparación de las permeabilidades relativas predichas con el modelo de Fultcher – Ertekin y las medidas en muestras de arena media y fina y muestras con diferentes condiciones de flujo. (a) arena media, (b) arena fina, (c) arena media con aceite de parafina AP 180, (d) arena media con flujo de arriba hacia abajo.....	228
Figura 7.27: Comparación de las permeabilidades relativas predichas con las medidas en los ensayos. (a) muestra de arena con 25% de partículas de limo y (b) muestra de arena media con un 50% de las partículas no mojables por agua.....	228
Figura 7.28: Comparación entre las curvas de permeabilidad relativa para agua y NAPL predichas para las muestras de arena media completamente mojable por agua y para la muestra de arena media con el 50% de las partículas no mojables por agua. Nota: Símbolos llenos corresponden a datos para agua y símbolos abiertos para contaminante orgánico.	229
Figura 7.29: Comparación entre los valores de permeabilidad relativa determinados por medio de la ecuación 7.1 y los medidos en los experimentos. (a) arena media con un estrato intermedio de arena con 25% de partículas de limo, (b) arena media con un estrato intermedio de arena media no mojable por agua.	230

CAPÍTULO 8 233

Figura 8.1: Relación entre la permitividad dieléctrica y la longitud de las agujas del sensor en contacto con la muestra. (a) agua destilada, (b) arena media seca $n = 0,45$, (c) arena media con solución de agua destilada y fluoresceína al 3% en volumen ($n = 0,33$; $\theta_w = 0,29$), (d) arena media + AP 90 ($n = 0,37$; $\theta_{NAPL} = 0,31$).....	235
Figura 8.2: Influencia del peso unitario y el contenido volumétrico de la fase líquida en la permitividad dieléctrica de la arena media: a) componente real κ' , b) componente imaginaria.....	237
Figura 8.3: Influencia del contenido volumétrico de la fase fluida en la permitividad dieléctrica de la arena media: a) componente real κ' , b) componente imaginaria κ''	238
Figura 8.4: Cambio de la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica para suspensiones de partículas de diferentes suelos en agua destilada, querosén y aceites de parafina: (a) y (b) suspensiones de limo, (c) y (d) suspensiones de zeolita, (e) y (f) suspensiones de bentonita.....	240
Figura 8.5: Cambio en la permitividad dieléctrica con el aumento en el contenido volumétrico de aceite de parafina. Todas las muestras se encuentran en estado próximo al saturado, la humedad necesaria para alcanzar la saturación se logró mediante adición de agua destilada en un caso y agua destilada con fluoresceína en los restantes. Nota: AF: arena fina, AM: arena media, AG: arena gruesa, AL: arena limosa, AD: agua destilada, AF: agua con fluoresceína.....	241
Figura 8.6: Comparación entre los valores de la parte real de la permitividad dieléctrica medidos y calculados con el modelo de CRIM y las correlaciones propuestas en este trabajo en muestras de arena con diferentes contenidos de agua destilada, agua destilada con 3% en volumen de fluoresceína o aceite de parafina 90.....	247
Figura 8.7: Variación de la permitividad dieléctrica con la densidad seca de la muestra de suelo y el grado de saturación a partir del empleo del modelo de CRIM.....	248
Figura 8.8: Comparación de la parte real de la permitividad dieléctrica medida y predicha con los modelos de mezcla que mejor ajusta en cada caso. (a) suspensiones de partículas de limo en agua destilada, (b) suspensiones de partículas de limo en fluidos orgánicos, (c) suspensiones de partículas de zeolita en agua destilada, (d) suspensiones de partículas de zeolita en fluidos orgánicos, (e) suspensiones de partículas de bentonita en fluidos orgánicos.....	251
Figura 8.9: Comparación entre los valores de saturación de agua conocidos y calculados mediante la aplicación directa del modelo de CRIM.....	253
Figura 8.10: Efecto del número de volúmenes porales de lavado en la permitividad dieléctrica de muestras de arena media contaminadas con aceite de parafina 90 durante el proceso de remediación.....	254
Figura 8.11: Comparación entre los valores de saturación de aceite de parafina determinados por medición volumétrica con los determinados a partir de la aplicación del modelo CRIM y análisis digital de las imágenes.....	254
Figura 8.12: Mapas de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena media a diferentes números de volúmenes porales de limpieza.....	256
Figura 8.13: Comparación entre las saturaciones observadas a partir de las imágenes de la cara frontal (a), la cara posterior (b) lo determinado con las mediciones de permitividad dieléctrica (c), y lo que se registra en el interior de la muestra para diferentes secciones transversales ((d) a (e)).....	257
Figura 8.14: Mapas de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena de diferente granulometría, (a) arena fina, (b) arena media y (c) arena gruesa después de 20 volúmenes porales de flujo.....	258
Figura 8.15: Mapa de saturación de contaminantes orgánicos para muestras de arena media contaminadas con (a) aceite de parafina 90 y (b) aceite de parafina 180 después de 20 volúmenes porales de flujo.....	258
Figura 8.16: Detección de interfases, (a) lente de aceite sobre agua destilada, (b) arena con aceite sobre arena saturada con agua destilada.....	260
Figura 8.17: Mapa de saturación de aceite de parafina de una muestra de arena media con un lente de arena limosa en el centro.....	261

Figura 8.18: Mapa de saturación de contaminante orgánico para una muestra de arena media con un lente de arena no mojable al centro luego de 20 volúmenes porales de flujo.	262
Figura 8.19: Permitividad dieléctrica de arena media con un estrato central de arena no mojable en dirección paralela al flujo luego de 20 volúmenes porales de permeado. (a) Cambio de la permitividad con la profundidad, (b) sección transversal típica de la muestra, (c) mapa de saturaciones determinados a partir de las mediciones de permitividad dieléctrica.	263

APÉNDICE A.....275

Figura A.1: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con el número de volúmenes porales permeados.	275
Figura A.2: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de limo con el número de volúmenes porales permeados.	276
Figura A.3: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 12% de limo con el número de volúmenes porales permeados.	277
Figura A.4: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 25% de limo con el número de volúmenes porales permeados.	278
Figura A.5: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.	279
Figura A.6: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 12% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.	280
Figura A.7: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 25% de zeolita con el número de volúmenes porales permeados.	281
Figura A.8: Variación de la conductividad hidráulica (a) y conductividad eléctrica (b) de la arena con 5% de bentonita con el número de volúmenes porales permeados.	282
Figura A.9: Conductividad hidráulica en la muestra con 12% bentonita.	283
Figura A.10: Conductividad hidráulica en la muestra con 25% bentonita.	283

APÉNDICE B.....284

Figura B.1: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de limo. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.	284
Figura B.2: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.	285
Figura B.3: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) agua destilada (b) querosén, (c) aceite de parafina 90, (d) aceite de parafina 180.	286
Figura B.4: Efecto de la concentración de partículas en la viscosidad de suspensiones de zeolita. (a) solución de CaCl ₂ 1000 mol/m ³ (b) solución de CaCl ₂ 100 mol/m ³ , (c) solución de CaCl ₂ 10 mol/m ³ , (d) solución de CaCl ₂ 1 mol/m ³ . (e) solución de CaCl ₂ 1 x 10 ⁻² mol/m ³ , (f) solución de CaCl ₂ 1 x 10 ⁻⁴ mol/m ³	287

APÉNDICE C.....288

Figura C.1: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	288
Figura C.2: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	288
Figura C.3: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 12% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	289
Figura C.4: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 25% de limo con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	289
Figura C.5: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	290

Figura C.6: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 12% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	290
Figura C.7: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 25% de zeolita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	291
Figura C.8: Variación de la conductividad hidráulica de la muestra de arena con 5% de bentonita con la conductividad eléctrica del fluido recuperado.	291

APÉNDICE G

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 2	10
Tabla 2.1: Espesores de Doble Capa para diferentes tipos de sales (Israelachvili 1992, Shaw 1992, Hiemenz y Rajagopalan 1997).....	23
Tabla 2.2: Expresión de las Fuerzas de Van der Waals para distintas geometrías de partículas (Israelachvili, 1992).....	28
Tabla 2.3: Propiedades de los arreglos regulares de esferas de igual tamaño (Modificado de Santamarina et al., 2001).	30
Tabla 2.4: Formas de asociación de las partículas finas. (Modificado de Santamarina et al., 2001)....	31
Tabla 2.5: Modelos para el cálculo de la permeabilidad del medio poroso (Recopilado de Freeze y Cherry 1979, Dullien 1992, Vuković y Soro 1992, Boadu 2000).....	37
Tabla 2.6: Ecuaciones para la conductividad hidráulica en función de los límites de consistencia.	50
Tabla 2.7: Modelos reológicos más empleados para la representación del comportamiento de suspensiones de partículas (Fuentes: Turian et al. 1997, Luckham y Rossi 1999, Kelessidis y Maglione 2006, Amorós et al. 2010)	55
CAPÍTULO 3	59
Tabla 3.1: Modelos de Curvas de Permeabilidad Relativa	69
Tabla 3.2: Combinaciones usuales entre modelos de curvas de permeabilidad relativa y curvas características (Chen et al. 1999).	70
<i>Error! Bookmark not defined.</i>	
Tabla 3.3: Tamaños de granos y poros reportados en la literatura en experimentos de flujo multifase.	79
CAPÍTULO 4	92
Tabla 4.1: Ecuaciones de Maxwell (Santamarina et al. 2001).....	94
Tabla 4.2: Mecanismos de Polarización superficial en partículas de alta superficie específica (Santamarina et al. 2001).	101
Tabla 4.3: Valores de la componente real de la permitividad dieléctrica.	102
Tabla 4.4: Valores de la componente real de la permitividad dieléctrica.	104
Tabla 4.5: Modelos de Mezcla (Fuentes: Kärkäinen et al. 2000, Robinson y Friedman 2002, Jones y Or 2002 y 2003, Carcione et al. 2003, Francisca y Rinaldi 2003).....	115
CAPÍTULO 5	125
Tabla 5.1: Propiedades de los suelos estudiados.....	128
Tabla 5.2: Principales propiedades de los fluidos orgánicos utilizados en este trabajo.....	130
Tabla 5.3: Propiedades físicas de las soluciones empleadas en los ensayos de conductividad hidráulica.	130
Tabla 5.4: Características granulométricas de las diferentes mezclas de suelo ensayadas.	132
Tabla 5.5: Características de los ensayos de desplazamiento realizados en este trabajo utilizando la celda plana.	142
Tabla 5.6: Características de los ensayos de desplazamiento realizados en este trabajo utilizando los permeámetros cilíndricos.	143

Tabla 5.7 Correlaciones entre Niveles Digitales y Contenido de fluido para las distintas muestras de suelo estudiadas.	145
Tabla 5.8: Componente real de la permitividad dieléctrica determinadas utilizando el sensor e informadas en la literatura (recopilados de CRC 2008).	148

CAPÍTULO 6 151

Tabla 6.1: Relación de Vacíos de las diferentes muestras con los distintos fluidos utilizados para la compactación.	159
--	-----

CAPÍTULO 7 188

Tabla 7.1: Mapa de saturaciones de contaminante orgánico de la superficies de las muestras de arena media para diferentes números de volúmenes porales de permeado (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).	201
Tabla 7.2: Mapa de saturaciones de la superficies de las muestras de las diferentes arenas estudiadas determinados mediante análisis digital de imágenes (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).	202
Tabla 7.3: Mapa de saturaciones de la superficies de las muestras de arena media con diferentes condiciones de flujo determinados mediante análisis digital de imágenes (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).	203
Tabla 7.4: Mapa de saturación de la superficies de las muestras de arena media y medios con presencia de estratos de arena limosa o arena no mojable en paralelo (Negro = Agua, Blanco = Aceite de Parafina).	207
Tabla 7.5: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media y arena limosa con estratos dispuestos en serie. Imágenes binarizadas considerando diferentes límites de saturación de contaminante orgánico. La flecha indica la dirección de flujo.	209
Tabla 7.6: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media con presencia de un lente de arena limosa. Nota: La flecha indica la dirección del flujo.	211
Tabla 7.7: Monitoreo del desplazamiento no miscible en una muestra de arena media con presencia de un lente de arena no mojable por agua. Nota: La flecha indica la dirección del flujo.	212

CAPÍTULO 8 233

Tabla 8.1: Resultados de los valores de permitividad real e imaginaria luego de la remediación de muestras de diferentes suelos inicialmente contaminadas con aceite de parafina.	242
Tabla 8.2: Modelos de mezclas implementados.	245
Tabla 8.3: Resumen de los errores medios cuadráticos de la aplicación de los modelos de mezclas a muestras de arena media con distintos contenidos volumétricos de agua destilada, agua destilada con 3% de fluoresceína y Aceite de Parafina 90.	246
Tabla 8.4: Errores de ajuste de los modelos de mezcla en suspensiones de partículas.	249

APÉNDICE D 292

Tabla D.1: Parámetros de mejor ajuste para los modelos de curvas de permeabilidad relativa.	293
Tabla D.2: Errores medios cuadráticos de las predicciones de las curvas de permeabilidad relativa mediante la aplicación de los modelos utilizando los parámetros de la Tabla A.1.	295

Referencias

- Abriola, L. M.; Condit, W. E. y Cowell, M. A. (2000). "Influence of Soil texture on Rate – Limited Micellar Solubilization". *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 126 N°1. pp. 39 – 46.
- Acar, Y. B.; Olivieri, I. y Field, S. D. (1985). "Transport of Organic Contaminants and Geotechnical Properties of Fine – Grained Soils". *Proceedings of the Eleventh International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Vol. 3. pp. 1237 – 1240. San Francisco.
- Adamczyk, Z; Jachimska, B. y Kolasinska, M. (2004). "Structure of Colloid Silica Determined by Viscosity Measurements". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 273. pp. 668 – 674.
- Adamson, A. W. y Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. 6° Ed. Wiley Interscience.
- Aggelopoulos, C. A. y Tsakiroglou C. D. (2009). "A Multi – Flowpath Model for the Interpretation of Immiscible Displacement Experiments in Heterogeneous Soil Columns". *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 105, N° 3 - 4. pp. 146 – 160.
- Ahrenholz, B.; Tolke, J.; Lehmann, P.; Peters, A.; Kaestner, A.; Krafczyk, M y Durner, W. (2008) "Prediction of Capillary Hysteresis in a Porous Material Using Lattice – Boltzmann Methods and Comparison to Experimental Data and a Morphological Pore Network Model". *Advances in Water Resources*. Vol. 31, N° 9. pp. 1253 – 1268.
- Aiassa y Arrua (2009). "Caracterización hidráulica de limos loésicos compactados". Memorias de la III Conferencia Sudamericana de Ingenieros Geotécnicos Jóvenes: *Desafíos y Avances de la Geotecnia Joven en Sudamérica*, Francisca (Ed.). pp. 19-22. Córdoba.
- Ajo Franklin, J. B.; Geller, J. T. y Harris, J. M. (2006). "A Survey of the Geophysical Properties of Chlorinated DNAPLs". *Journal of Applied Geophysics*. Vol 59. pp. 177 – 189.

- Alemán, M. A.; Ramamohan, T. R. y Slattery, J. C. (1989). “The Difference Between Steady – State and Unsteady State Relative Permeabilities”. *Transport in Porous Media*. Vol. 4. pp. 449 – 493.
- Al-Futaisi, A. y Patzek, T. W. (2004). “Secondary Imbibition in NAPL – Invaded Mixed Wettability Sediments” *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 74. pp. 61 – 81.
- Al-Raoush, R. I. y Willson, C. S. (2005). “A Pore – Scale Investigation of a Multiphase Porous Media System”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 77. pp. 67 – 89.
- Amorós, J. L.; Beltrán, V.; Sanz, V.; Jarque, J. C. (2010). “Electrokinetic and Rheological Properties of Highly Concentrated Kaolin Dispersions: Influence of Particle Volume Fraction and Dispersant Concentration. *Applied Clay Science*. Vol. 498. pp. 33 – 43.
- Annan, A. P. (1992). “Ground Penetrating Radar Workshop Notes”, Sensor and Software Inc.
- Anderson, W. G. (1987). “Wettability Literature Survey – Part 2: Wettability Measurement”. *Journal of Petroleum Technology*. Vol. 38. pp. 1246 – 1262.
- Aringhieri R. y Giachetti M. (2001). “Effect of Sodium Adsorption Ratio and Electrolyte Concentrations on the Saturated Hydraulic Conductivity of Clay – Sand Mixtures”. *European Journal of Soil Science*. Vol. 52. pp. 449 – 458.
- Arns, J.; Robins, V.; Sheppard, A.; Sok, R.; Pinczewski, W. y Knackstedt, M. (2004). “Effect of Network Topology on Relative Permeability”. *Transport in Porous Media*. Vol. 55. pp. 21 - 46
- ASTM D (2007). Annual book of ASTM Standards. Vol. 04.08. ASTM International. West Conshohocken, P.A.
- Avraam, D. G.; Kolonis, G. B.; Roumeliotis, T. C. ; Constantinides, G. N. Y Payatakes, A. C. (1994). “Steady – State Two – Phase Flow Through Planar and Nonplanar Model Porous Media” *Transport in Porous Media*. Vol. 16, pp. 75 – 101.
- Baecher, G. B. and Christian, J. T. (2003). “*Reliability and Statistics in Geotechnical Engineering*”. Ed. Wiley & Sons. Chichester.

- Barth, G. R.; Illangasekare, T. H. y Rajaram, H. (2003). “The Effect of Entrapped Non – Aqueous Phase Liquids on Tracer Transport in Heterogeneous Porous Media: Laboratory Experiments at the Intermediate Scale”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 67. pp. 247 – 268.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Publications Inc. New York.
- Benna, M.; Kbir-Ariguib, N.; Magnin, A. y Bergaya, F. (1999). “Effecto of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions”. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 218. pp. 442 – 455.
- Benson, C. H. y Bosscher, P. J. (1999). “Time – Domain Reflectometry (TDR) in Geotechnics: A Review”. *Nondestructive and Automated Testing for Soil and Rock Properties*, ASTM, STP1350, W. A. Marr y C. E. Fairhurst, Eds. *American Society for Testing and Materials*. West Conshohoken, P. A. 1999.
- Bertin, H.; Quintard, M.; Corpel, V y Whitaker, S. (1990). “Two – Phase Flow in Heterogeneous Porous Media III: Laboratory Experiments for Flow Parallel to a Stratified System”. *Transport in Porous Media*. Vol. 5. pp. 543 – 590.
- Bidner, M. S. (2001). *Propiedades de la Roca y los Fluidos en Reservorios de Petróleo*. Eudeba, Buenos Aires.
- Blunt, M. y King, P. (1991). “Relative Permeabilities from Two and Three Dimensional Pore – Scale Network Modeling”. *Transport in Porous Media*. Vol. 6. pp. 407 – 433.
- Blunt, M. J. (2001). “Flow in Porous Media – Pore – Network Models and Multiphase Flow”. *Current Opinion in Colloid and Interphase Science*. Vol. 6. pp. 197 - 207
- Boadu, F. K. (2000). “Hydraulic Conductivity of Soils from Grain Size Distribution: New Models”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 126 N° 8. pp. 739 – 746.
- Bob, M. M.; Brooks, M. C.; Mravik, S. C. y Wood, A. L. (2008). “A Modified Light Transmission Visualization Method for DNAPL Saturation Measurements in 2D Models”. *Advances in Water Resources*. Vol. 31. pp. 727 – 742.

- Bradford, S. A.; Abriola, L. M. y Leij, F. J. (1997). “Wettability effects on Two and Three Fluid Relative Permeabilities”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 28. pp. 171 – 191.
- Capdevila J. A. (2008). “Comportamiento Tensión – Deformación del Loess del Centro de Argentina en Campo y Laboratorio: Influencia de los Parámetros Estructurales”. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Brennen, C. E. (2006). *Fundamentals of Multiphase Flow*. Cambridge University Press. New York.
- Brusseu, M. L.; DiFilippo, E. L.; Marble, J. C. Y Oostrom, M. (2008). “Mass Renoval and Mass Flux Reduction Behavior for Idealizad Source Zones wiht Hydraulically Poorly Accesible Immiscible Liquids”. *Chemosphere*. Vol 71. pp. 1511-1521.
- Bryant, S. L.; King, P. R. y Mellor, D. W. (1993). “Network Model Evaluation of Permeability and Spatial Correlation in a Real Random Sphere Packing”. *Transport in Porous Media*. Vol. 11, pp. 53 – 70.
- Carcione, J. M., Serianai, G. y Gei, D. (2003). “Acoustic and Electromagnetic Properties of Soils Saturated With Salt Water and NAPL”. *Journal of Applied Geophysics*. Vol. 52. pp. 177 – 191.
- Carrier, M. y Soga, K. (1999). “A Four Terminal Measurement System for Measuring the Dielectric Properties of Clay at Low Frequencies”. *Engineering Geology*. Vol. 53. pp. 115 – 123.
- Chambers, J. E.; Loke, M. H.; Ogilvy, R. D. y Meldrum, P. I. (2004). “Noninvasive monitoring of DNAPL migration Through a Saturated Porous Medium Using Electrical Impedance Tomography”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 68. pp. 1 – 22.
- Chao, W.; Parlante, J. y Steenhuis, T. S. (2000). “An Analysis of the Movement of Wettin and Nonwetting Fluids in Homogeneous Porous Media”. *Transport in Porous Media*. Vol. 41, pp. 121 – 135.
- Chapuis, R. P. y Aubertin, M. (2003). “On the Use of the Kozeny – Carman Equation to Predict the Hydraulic Conductivity of Soils”. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 40. pp. 616 – 628.

- Chen, J.; Hopmans, J. W. y Grismer, M. E. (1999). "Parameter Estimation of Two – Fluid Capillary Pressure – Saturation and Permeability Functions". *Advances in Water Resources*. Vol. 27 N°5. pp. 479 – 493.
- Chen, Z.; Huan, G. y Ma, Y. (2006). *Computational Methods for Multiphase Flow in Porous Media*. SIAM. Philadelphia.
- Chevalier, L. R. y Fonte, J. M. (2000). "Correlation Model to Predict Residual Immiscible Organic Contaminants in Sandy Soils". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B72. pp. 39 – 52.
- Chuvieco, E. (2002). *Teledetección Ambiental: La Observación de la Tierra desde el Espacio*. Ed. Ariel, Barcelona.
- Corey, A. T. (1986). *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*. Water Resources Publications. Littleton, Colorado.
- CRC (2008) *Handbook of Chemistry and Physics*. En: David R. Lide (Ed). 88 Edición. Boca Ratón.
- Culligan, K.A.; Wildenschild, D.; Christensen, B. S. B.; Gray, W. G. y Rivers, M. L. (2006). "Pore – Scale Characterisitcs of Multiphase Flow in Porous Media: A Comparison of Air – Water and Oil – Water Experiments". *Advances in Water Resources*. Vol. 29. pp. 227-238.
- Daniel, E. D.; Anderson, D. C. y Boyton, S. S. (1985). Fixed Wall Versus Flexible Wall Permeameters. Special Technical Publication 867. American Society for Testing and Materials.
- Darayan, S.; Liu, C.; Shen, L. C. y Shattuck, D. (1998). "Measurement of Electrical Properties of Contaminated Soils". *Geophysical Properties*. Vol. 46. pp. 477 – 488.
- Darnault, C. J. G.; Throop, J. A.; Di Carlo, D. A.; Rimmer, A.; Steenhuis, T. S. y Parlange, J. Y. (1998). "Visualization by Light Transmission of Oil and Water Contents in Transcient Two – Phase Flow Fields". *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 31. pp. 337 – 348.
- Das, D. B.; Hassanizadeh, S. M.; Rotter, B. E. y Ataie-Ashtiani, B. (2004). "A Numerical Study of Micro – Heterogeneity Effects on Upscaled Properties of

- Two – Phase Flow in Porous Media”. *Transport in Porous Media*. Vol. 56. pp. 329 – 350.
- Das, D. B.; Mirzaei, M. y Widdows, N. (2006). “Non-Uniqueness in Capillary Pressure – Saturation – Relative Permeability Relationships for Two – Phase Flow in Porous Media: Interplay Between Intensity and Distribution of Random Micro – Heterogeneities”. *Chemical Engineering Science*. Vol. 61. pp. 6786 – 6803.
- Das, B. M. (2008). *Advanced Soil Mechanics*. 3^a Ed. Taylor & Francis. New York.
- Dawe, R. A. y Grattoni C. A. (1998). “The Visualization of the Pore Scale Physics of Hydrocarbon Recovery from Reservoirs”. *First Break*. Vol. 16. N°11. pp. 371 – 386.
- Demon, A. H.; Rathfelder, K. y Abriola, L. M. (1996). “Simulation of Organic Liquid Flow in Porous Media Using Estimated and Measured Transport Properties”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 22. pp. 223 – 239.
- Diaz, C. E.; Chatzis, I. Y Dullien, F. A. L. (1987). “Simulation of Capillary Pressure Curves Using Bond Correlated Site Percolation on a Simple Cubic Network”. *Transport in Porous Media*. Vol. 2, pp. 215 – 240.
- Dolinar, B. (2009). “Predicting the Hydraulic Conductivity of Saturated Clays Using Plasticity – value Correlations”. *Applied Clay Science*. Vol. 45. pp. 90 – 94.
- Donaldson, E. C.; Chilingarian, G. V. y Yen, T. F. (1985). *Enhanced Oil Recovery, I: Fundamentals and Analyses*. Elsevier. New York.
- Dong, W. y Selvadurai, A. P. S. (2006). “Image Processing Technique for Determining the Concentration of a Chemical in a Fluid-Saturated Porous Medium”. *ASTM Geotechnical Testing Journal*. Vol. 29. N° 5. pp. 385 – 391.
- Duffield, A. R.; Rammamurthy, R. S. y Campanelli, J. R. (2002). “Surfactant Enhanced Mobilization of Mineral Oil Within Porous Media”. *Water, Air and Soil Pollution*. Vol. 143. pp. 111 – 122.
- Dullien, F. A. L. (1992). *Porous Media: Fluid Transport and Porous Structure*. 2^o Edición. Academic Press. San Diego.
- Durán, J. D. G.; Ramos – Tejada, M. M.; Arroyo, F. J. y González Caballero, F. (2000). “Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite

- Suspensions. I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction”. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 229. pp. 107 - 117.
- Endres, A. L. y Redman, D. (1993). “Modelling the Electrical Properties of Porous Rocks and Soils Containing Immiscible Contaminants”. *Symposium on the Application of Geophysics to Engineerin and Environmental Problems*, San Diego.
- Eller, H. y Denoth, A. (1995). “A Capacitive Soil Moisture Sensor”. *Journal of Hydrology*. Vol. 185. pp. 137 – 146.
- Ewing, R. P. y Berkowitz, B. (1998). “A Generalizes Growth Model for Simulating Initial Migration of Dense Non-Aqueous Phase Liquids”. *Water Resources Research*. Vol. 34, N°4. pp. 611 – 622.
- Francisca, F. M.; Cuestas, G. A. y Rinaldi, V. A. (1998). “Estudio de Permeabilidad en Limos Loéssicos”. *Encuentro de Geotécnicos Argentinos*, Córdoba. Pp. 1 – 18.
- Francisca, F. M. (2001). “Evaluación de Suelos Contaminados con Fluidos Orgánicos Mediante ondas Electromagnéticas”. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Francisca, F. M.; Rinaldi, V. A. y Santamarina, J. C. (2003). “Instability of Hydrocarbon Films over Mineral Surfaces: Microscales Experimental Studies”. *ASCE Journal of Environmental Engineering*. Vol. 129, N°12. pp. 1120 – 1128.
- Francisca, F. M. y Rinaldi, V. A. (2003). “Complex Dielectric Permittivity of Soil – Organic Mixtures (20MHz – 1,3 GHz.)”. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 129. N°4. pp. 347-357.
- Francisca, F. M. (2007). “Evaluating the Constrained Modulus and Collapsibility of Loess from Standard Penetration Test”. *International Journal of Geomechanics*. Vol. 7, N° 4. pp. 307 – 310.
- Francisca F. M. and Arduino P. (2007). “Cellular Automata Model for Immiscible Flow in Porous Media”. *ASCE International Journal of Geomechanics*. Vol 7, No 4, pp 11-17.
- Francisca, F. M. y Glatstein, D. A. (2010). “Long Term Hydraulic Conductivity of Compacted Soils Permeated With Landfill Leachate”. *Applied Clay Science*. Vol. 49. pp. 187 – 193.

- Francisca, F. M.; Montoro, M. A. y Nieva, P. M. (2010). “Macroscopic Properties of Soils Controlled by the Diffuse Double Layer Around Particles”. *Research and Reviews in Electrochemistry*. Vol. 2 N°1. pp. 1 – 5.
- Fetter, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. 2nd Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Fredlund, D. G. y Rahardjo, H. (1993). *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. John Wiley and Sons Inc.
- Freeze, R. A. y Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, New Jersey.
- Fu, X e Imhoff, P. T. (2002). “Mobilization of Small DNAPL Pools Formed by Capillary Entrapment”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 56. pp. 137 – 158.
- Ghanem, A.; Soerenz, T. S.; Adel, M. M. y Thoma, G. J. (2003). “Investigation of Fluorescent Dyes as Partitioning Tracers for Subsurface Nonaqueous Phase Liquid (NAPL) Characterization”. *ASCE Journal of Environmental Engineering*. Vol. 129, N°8. pp. 740 – 744.
- Gioia, F.; Alfani, G.; Andreutti, S. y Murena, F. (2003). “Oil Mobility in a Saturated Water – Wetted Bed of Glass Beads”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B97. pp. 315 – 327.
- Gioia, F. y Urciolo, M. (2006). “Combined Effect of Bond and Capillary Numbers on Hydrocarbon Mobility in Water Saturated Porous Media”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B133. pp. 218 – 225.
- Gleason, M. H.; Daniel, D. E. y Eykholt, G. R. (1997). “Calcium and Sodium Bentonite for Hydraulic Containment Applications”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 123, N°5. pp. 438 – 445.
- Gnanapragasam, N.; Lewis, B. G. y Finno, R. (1995). “Microstructural Changes in Sand – Bentonite Soils when Exposed to Aniline”. *Journal of Geotechnical Engineering*. Vol. 121, N° 2. pp. 119 – 125.
- Goldstein, L.; Prasher, S. O. y Ghoshal, S. (2007). “Three Dimensional Visualization and Quantification of Non – Aqueous Phase Liquid Volumes in Natural Porous Media Using a Medical X-Ray Computed Tomography Scanner”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 93. pp. 96 – 110.

- González de Vallejo, L. I.; Ferrer, M.; Ortuño, L. y Oteo, C. (2004). “*Ingeniería Geológica*”. Prentice Hall. Madrid.
- Gonzalez, R. C.; Woods, R. E. Y Eddins, S. L. (2004). “*Digital Image Processing Using Matlab*”. Gatesmark Publishing.
- Gu, Y. y Yang, C. (2003). “The Effect of Capillary Force and Gravity on the Interfacial Profile in a Reservoir Fracture or Pore”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol 40. pp. 77 – 87.
- Haghighi, M.; Xu, B. y Yortsos, Y. C. (1994). “Visualization and Simulation of Immiscible Displacement in Fractured Systems Using Micromodels: I. Drainage”. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 166. pp. 168 – 179.
- Hassanizadeh, S. M. y Gray, W. G. (1993). “Toward an Improved Description of the Physics of Two – Phase Flow”. *Advances in Water Resources*. Vol. 16. pp. 53 – 67.
- Hayden, N.; Diebold, J.; Farrell, C.; Laible, J. y Stacey, R. (2006). “Characterization and Removal of DNAPL from Sand and Clay Layered Media”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 86. pp. 53-71.
- Hiemenz, P. C. y Rajagopalan, R. (1997). “*Principles of Colloid and Surface Chemistry*”. 3^a Ed. Marcel Dekker. New York.
- Hilfer, R. y Oren, P. E. (1996). “Dimensional Análisis of Pore Scale and Field Scale Immiscible Displacement”. *Transport in Porous Media*. Vol. 22. pp. 53 – 72.
- Hilfer, R. y Oren, P. E. (2006)
- Hoiland, L. K; Spildo, K. y Skauge, A. (2007). “Fluid Flow Properties for Different Classes of Intermediate Wettability as Studied by Network Modelling”. *Transport in Porous Media*. Vol. 70, pp. 127 – 146.
- Holtz, R. D. y Kovacs, W. D. (1981). *An Introduction to Geotechnical Engineering*. Prentice Hall, New Jersey.
- Hwang, S. I.; Lee, K. P.; Lee, D. S. y Powers, S. E. (2006). “Effects of Fractional Wettability on Capillary Pressure – Saturation – Relative Permeability Relations of Two – Fluid Systems”. *Advances in Water Resource*. Vol. 29. pp. 212 – 226.

- Illangasekare, T. H.; Armbruster, E. J. y Yates, D. N. (1995). "Non – Aqueous Phase Fluids in Heterogeneous Aquifers – Experimental Study". *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 121 N°8. pp. 571 – 579.
- Israelachvili, J. (1992). "*Intermolecular & Surface Forces*". 2° Edición. Academic Press, San Diego.
- Jang, J.; Narsilio, G. A. y Santamarina, J. C. (2011). "Hydraulic Conductivity in Spatially Varying Media – a Pore – Scale Investigation". *Geophysical Journal International*. Vol. 184. Pp. 1167 – 1179.
- Jarsjö, J.; Destouni, G. y Yaron, B. (1995). "On the Relation Between Viscosity and Hydraulic Conductivity for Volatile Organic Liquid Mixtures in Soils". *Journal of Contaminant Hydrology*. N° 25. pp. 113 – 127.
- Jeong, S. (2005). "Evaluation of the Use of Capillary Numbers for Quantifying the Removal of DNAPL Trapped in a Porous Medium by Surfactant and Surfactant Foam Floods". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 282. pp. 182 – 187.
- Jia, C.; Shing, K. y Yortsos, Y. C. (1999). "Visualization and Simulation of Non – Aqueous Phase Liquids Solubilization in Pore Networks". *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 35. pp. 363 – 387.
- Jo, H. Y.; Katsumi, T.; Benson, C. H. y Edil, T. B. (2001). "Hydraulic Conductivity and Swelling of Nonprehydrated GCLs Permeated with Single – Species Salt Solutions". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 127, N°7. pp. 557 – 567.
- Jo, H. Y.; Benson, C. H.; Shackelford, C. D.; Lee, J. M. y Edil, T. B. (2005). "Long – Term Hydraulic Conductivity of a Geosynthetic Clay Liner Permeated with Inorganic Salt Solutions". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 131, N°4. pp. 405 – 417.
- Jones, S. B. y Orr, D. (2002). "Surface Area, Geometrical and Configurational Effects on Permittivity of Porous Media". *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol.305. pp. 247 – 254.

- Jones, S. B. y Orr, D. (2003). “Modelled Effects on Permittivity Measurement of Water Content in High Surface Area Porous Media”. *Physica B*. Vol. 338. pp. 284 – 290.
- Kaluarachchi, J. J. y Parker, J. C. (1992). “Multiphase Flow with a Simplified Model for Oil Entrapment”. *Transport in Porous Media*. Vol. 7, pp. 1 -14.
- Kanters, W. A.; Knight, R. y MacKay, A. (1998). “Effects of Wettability and Fluid Chemistry on Proton NMR T1 in Sands”. *Journal of Environmental Engineering Geophysics*. Vol. 3, N° 4. pp. 197 – 202.
- Karaman, T. y Demiral, B. M. R. (2004). “Determination of Two and Three Phase Relative Values by Using a Pore Network Model”. *Energy Sources*, Taylor and Francis. Vol. 26. pp. 685 – 696.
- Kärkäinen, K. K. ; Shivola, A. H.; Nikoskinen, K. I. (2000). “Effective Permittivity of Mixtures: Numerical Validation by the FDTD Method”. *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*. Vol. 38, N°3. pp. 1303 – 1308.
- Kaya, A. y Frang, H. (1997). “Identification of Contaminated Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity”. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 123, N°2. pp. 169 – 177.
- Kaya, A. y Fang, H. (2000). “The Effects of Organic Fluids on Physicochemical Parameters of Fine-Grained Soils”. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 37, N°5. pp. 943 – 950.
- Kaya, A. y Fang, H. (2005). “Experimental Evidence of Reduction in Attractive and Repulsive Forces Between Clay Particles Permeated with Organic Liquids”. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 42. pp. 632 – 640.
- Kaye, A. J.; Cho, J.; Basu, N. B.; Chen, X. y Annable, M. D. (2008). “Laboratory Investigation of Flux Reduction from Dense Non – Aqueous Phase Liquid (DNAPL) Partial Source Zone Remediation by Enhanced Dissolution”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 102. Pp.17 – 28.
- Kechavarzi, C; Soka, K. y Wiart, P. (2000). “Multispectral Image Analysis Method to Determine Dynamic Fluid Saturation Distribution in Two Dimensional Three – Fluid Phase Flow Laboratory Experiments”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 46. pp. 265 – 293.

- Kechavarsi, C.; Soga, K. y Illangaseskare, T. H. (2005). "Two Dimensional Laboratory Simulation of LNAPL Infiltration and Redistribution in The Vadoze Zone". *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 76. pp. 211 – 233.
- Kelessidis, V. C. y Maglione, R. (2006). "Modeling Rheological Behavior of Bentonite Suspensions as Casson and Robertson – Stiff Fluids using Newtonian and True Shear Rates in Couette Viscometry". *Powder Technology*. Vol. 168. pp. 134 – 147.
- Keller, A. A.; Blunt, M. J.; Roberts, P. V. (1997). "Micromodel Observation of the Role of Oil Layers in Three – Phase Flow". *Transport in Porous Media*. Vol. 26, pp. 277 – 297.
- Khamehchiyan, M; Charkhabi, A. M. y Tajid, M. (2007). "Effect of Crude Oil Contamination on Geotechnical Properties of Clayey and Sandy Soils". *Engineering Geology*. Vol. 89. pp. 220 – 229.
- Kirsch, R. (2006). "*Groundwater Geophysics: A Tool for Hydrogeology*". Springer Verlag. Berlin.
- Kizito, F.; Campbell, C. S.; Campbell, G. S.; Cobos, D. R.; Teare, B. L.; Carter, B. y Hopmans, J. W. (2008). "Frequency, Electrical Conductivity and Temperature Analysis of a Low-Cost Capacitance Soil Moisture Sensor". *Journal of Hydrology*. Vol. 352, N° 3 – 4. pp. 367 – 378.
- Knight, R. M. (2001). "Ground Penetrating Radar for Environmental Applications". *Annual Review of Earth and Planetary Science*. Vol. 29. pp. 229 – 255.
- Klein, K. y Wang, Y. (2005). "Towards a Better Understanding of the Electromagnetic Properties of Soil"- *IUTAM Proceedings on Physicochemical and Electromechanical Interaction*.
- Knoll. M. D. y Knight, R. M. (1994). "Relationships Between Dielectric and Hydrogeologic Properties of Sand – Clay Mixtures". *Proceedings of the Fifth International Conference on Ground Penetrating Radar*. Vol. 1. pp. 45-61.
- Kodikara, J. K.; Rahman, F. y Barbour, S. L. (2002). "Towards a more Rational Approach to Chemical Compatibility Testing of Clay". *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 39. pp. 597 – 607.

- Kolstad, D. C.; Benson, C. H. y Edil, E. B. (2004). “Hydraulic Conductivity and Swell of Nonprehydrated Geosynthetic Clay Liners Permeated with Multispecies Inorganic Solutions”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 130, N° 12. pp. 1236 – 1249.
- Kundu, P. K. y Cohen, I. M. (2002). *Fluid Mechanics*. 2nd Ed. Academic Press. San Diego.
- Lambe, T. W. y Whitman, R. V. (1969). *Mecánica de Suelos*. Limusa – Wiley, México.
- Lee, D. H.; Cody, R. D.; Kim, D. J. y Choi, S. (2002). “Effect of Soil Texture on Surfactant – Based Remediation of Hydrophobic Organic Contaminated Soils”. *Environmental International*. Vol. 27. pp. 681 – 688.
- Lee, J. M. y Shackelford, C. D. (2005). “Impact of Bentonite Quality on Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 131, N° 1. pp. 64 – 77.
- Lee, J. M.; Shackelford, C. D.; Benson, C. H.; Jo, H. Y. y Edil, T. B. (2005). “Correlating Index Properties and Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 131, N° 11. pp. 1319 – 1329.
- Lenormand, R.; Toublo, E. y Zarcote, C. (1988). “Numerical Models and Experiments on Immiscible Displacement in Porous Media”. *J. Fluid Mech.* Vol. 189. pp. 165 – 187.
- Lenormand, R. (1990). “Liquids in Porous Media”. *Phys. Condens. Matter* Vol. 2, pp. SA79 – SA88.
- Lin, C. P.; Tang, S. H. y Chung, C. C. (2006). “Development of TDR Penetrometer Through Theoretical and Laboratory Investigations: 1. Measurement of Soil Dielectric Permittivity”. *Geotechnical Testing Journal*. Vol. 29, N°4. pp. 306 – 320.
- Lombardi, B., Baschini, M. y Torres Sánchez, R. M. (2003). “Bentonite Deposits of Northern Patagonia”. *Applied Clay Science*. Vol. 22. pp. 309 – 312.

- Luckham, P. F. y Rossi, S. (1999). “The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions”. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 82. pp. 43 – 92.
- Lovoll, G.; Méheust, I.; Maloy, K. J.; Aker, E. y Schmittbuhl, J. (2005). “Competition of Gravity, Capillary and Viscous Forces During Drainage in a Two Dimensional Porous Media, a Pore Scale Study”. *Energy*. Vol. 30. pp. 861 – 872.
- Mantney, S.; Hassanizadeh, S. M.; Helmig, R. y Hilfer, R. (2008). “Dimensional Analysis of Two – Phase Flow Including a Rate – Dependent Capillary Pressure – Saturation Relationship”. *Advances in Water Resources*. Vol. 31, N°9. pp. 1137 - 1150.
- Mani, V. y Mohanty, K. K. (1997). “Effect of the Spreading Coefficient on Three-Phase Flow in Porous Media”. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 187, N°1. pp. 45 – 56.
- Mantmon, D. y Hayden, N. J. (2003). “Pore Space Analysis of NAPL Distribution in Sand – Clay Media”. *Advances in Water Resources*. Vol. 26. pp. 773 – 785.
- Martin, R. T. y Lambe, T. W. (1956). “Soil Composition and Its Influence on the Engineering Behavior of Fine-Grained Soils”. *Clay Minerals Bulletin*. Pp. 137 – 150.
- Mayer, A. S. y Miller, C. T. (1993). “An Experimental Investigation of Pore – Scale Distributions of Non – Aqueous Phase Liquids at Residual Saturation”. *Transport in Porous Media*. Vol. 10, pp. 57 – 80.
- Mc Donald, J. R. y Johnson, W. B. (1987). *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley and Sons.
- Mercer, J. W. y Cohen, R. M. (1990). “A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation”. *Journal of Contaminant Hydrology*, N° 29, pp. 319 – 346.
- Mirzaei, M. y Das, D. B. (2007). “Dynamic Effects in Capillary Pressure – Saturations Relationships for Two – Phase Flow in 3D Porous Media: Implications of Micro – Heterogeneities”. *Chemical Engineering Science*. Vol. 62. pp. 1927 – 1947.
- Mitchell, J. K. y Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behaviour*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

- Mitchell, J. K. y Younger, J. S. (1967). "Abnormalities in Hydraulic Flow Through Fine – Grained Soils". *Permeability and Capillarity of Soils*, ASTM STP 417, American Society for Testing and Materials. pp. 106 – 139.
- Mitchell, J. K.; Hooper, D. R. y Campanella, R. G. (1965). "Permeability of Compacted Clay". *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division, ASCE*. pp. 41-65.
- Mohamed, A. M. O. y Said, R. A. (2004). "TDR Detection of Non- Aqueous Phase Liquids in Sandy Soils Using the Eigendecomposition Method". *Environmental Geology*. Vol. 47. pp. 30 – 37.
- Mojid, M.A. y Cho, H. (2006). "Estimating the Fully Developed Diffuse Double Layer Thickness from the Bulk Electrical and Conductivity in Clays. *Applied Clay Science*. Vol. 33. pp. 278 – 386.
- Moliton, A. (2007). "*Applied Electromagnetism and Materials*". Springer. New York.
- Moll, L.; Rocca R. y Terzariol, R. (1988). "Loess soils: Engineering Practice in Argentina". *International Conference of Special Problems on Regional Soils. Beijing, Intl. Academic Publ.* pp. 283 – 289.
- Moll, L. L. y Rocca, R. J. (1991). "Properties of Loess in the Center of Argentina". *XI Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Viña del Mar, Chile*. Vol. I. pp. 1 – 14.
- Montoro, M. A. (2008). "Efecto de la Interacción Fluido – Partícula en la Permeabilidad de los Suelos". Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Córdoba.
- Mortimer, C. E. (1983). *Química*. Grupo Editorial Iberoamérica, México.
- Morris, P. H. (2003) "Compressibility and Permeability Correlations for Fine – Grained Dredged Materials". *Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering*. Vol. 129 N° 4. pp. 188 – 191.
- Muhammad, N. (2004). Hydraulic, Difusión and Retention of Inorganic Chemicals in Bentonite. PhD Thesis. University of South Florida.
- Nagaraj, T. S., Pandian, N. S. y Narasimha Taju, P. S. R. (1993). "Stress State – Permeability Relationships for Fine – Grained Soils". *Geotechnique*. Vol. 43, N°2. pp. 333 – 336.

- Narsilio, G. A., Kress, J. y Yun T. S. (2010). "Characterization of Conduction Phenomena in Soils at the Particle Scale: Finite Element Analyses in Conjunction with Synthetic 3D Imaging". *Computers and Geotechnics*. Vol.37, pp. 828 - 836.
- Narsilio, G. A. (2006). "Spatial Variability and Terminal Density: Implications in Soil Behaviour". Tesis Doctoral. Georgia Institute of Technology.
- Newell, C. J.; Acree, S. D.; Ross, R. R. y Huling, S. G. (1995). "Light Nonaqueous Phase Liquids". *EPA Ground Water Issue*, EPA/540/S-95/500. pp. 28.
- Niemit, M. R. y Selker, J. S. (2001). "A New Method for Quantification of Liquid Saturation in 2D Traslucent Porous Media System Using Light Transmission". *Advances in Water Resources*. Vol. 24. pp. 651 – 666.
- Nieva, P. M. y Francisca, F. M. (2007). "On the Permeability of Compacted and Stabilized Loessical Silts in Relation to Liner System Regulation". *Congreso Internacional sobre Desarrollo, Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Cochabamba – Bolivia. Tomo I. pp. 69 – 77.
- Nilson, R. y Stenstrom, S. (1996), "Effects of Series and Parallel Pores Nonuniformities: Results From Two Models of the Pore Structure". *Transport in Porous Media*. Vol. 25. pp. 335 – 350.
- O' Carrol, D. M.; Bradford, S. A. y Abriola, L. M. (2004). "Infiltration of PCE in a System Containing Spatial Wettability Variations". *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 73. pp. 39 – 63.
- Oh, M.; Kim, Y. y Park, J. (2006). "Factors Affecting the Complex Permittivity Spectrum of Soils at a Low Frecuencia Range of 1 kHz a 10 MHz". *Environmental Geology*.
- Okusu, N. M. y Udell, K. S. (1991). "Immiscible Displacement in Porous Media Including Gravity and Capillary Forces". *Multiphase Transport in Porous Media ASME*, pp. 13–21.
- Oostrom, M. y Lenhard, R. J. (1998). "Comparison of Relative Permeability – Saturation – Pressure Parametric Models for Infiltration and Redistribution of a Light Non-Aqueous Phase Liquid in Sandy Porous Media". *Advances in Water Resources*. Vol. 21 N°2. pp. 145 – 157.

- Quintana Crespo, E. (2005). Relación entre las Propiedades Geotécnicas y los Componentes Puzolánicos de los Sedimentos Pampeanos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Padgett, P. K. y Hayden, N. J. (1999). “Mobilization of Residual Tetrachloroethylene During Alcohol Flushing of Clay – Containing Porous Media”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 40. pp. 285 – 296.
- Page, J. W. E.; Soga, K. y Illangasekare, T. (2007). “The Significance of Heterogeneity on Mass Flux from DNAPL Source zones: An Experimental Investigation”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 94, N° 3-4. pp. 215 – 234.
- Palomino, A. (2003). Fabric Formation and Control in Fine – Grained Materials. PhD Thesis. Georgia Institute of Technology, Atlanta.
- Panfilov, M. y Panfilova, I. (2005). “Phenomenological Meniscus Model for Two – Phase Flows in Porous Media”. *Transport in Porous Media*. Vol. 58, pp. 87 – 119.
- Park, J.; Vipulanandan, C.; Kim, J. W. y Oh, M. H. (2006). “Effects of Surfactants and Electrolyte Solutions on the Properties of Soils”. *Environmental Geology*. Vol. 49. pp. 977 – 989.
- Pennell, K. D.; Pope, G. A. y Abriola, L. M. (1996). “Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene During Surfactant Flushing”. *Environmental Science and Technology*. Vol. 30, N° 4, pp. 1328 – 1335.
- Petrov, R. y Rowe, R. (1997). “Geosynthetic Clay Liner (GCL) – Chemical Compatibility by Hydraulic Conductivity Testing and Factors Impacting its Performance.” *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 34. pp. 863 – 885.
- Rashidi, M.; Perrung, L.; Tompson, A. F. B. y Kulp, T. J. (1996). “Experimental Analysis of Pore-Scale Flow and Transport in Porous Media”. *Advances in Water Resources*. Vol. 19, N°3. pp. 163 – 180.
- Reginatto, A. (1971). “Standar Penetration Test in Collapsible Soils”. *IV Pan American Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Puerto Rico. Vol. II. pp. 77 – 84.

- Reginatto, A. y Ferrero, J. C. (1973). "Collapse potencial of Soils and Soil – Water Chemistry". *VIII International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Moscow, Vol. 2. pp. 177 – 183.
- Rimmer, A.; Parlange, J. Y.; Steenhuis, T. S.; Darnault, C. y Condit, W. (1996). "Wetting and Nonwetting Fluid Displacement in Porous Media". *Transport in Porous Media*. Vol. 25. pp. 205 – 215.
- Rinaldi, V. A. y Redolfi, E. R. (1996). "The Dielectric Constant of Soil – NAPL Mixtures at Low Frequencies (100 Hz – 10 MHz)". *Proceedings of Non-Aqueous Phase Liquids (NAPLs) in the Subsurface Environment: Assesment and Remediation*. Washington.
- Rinaldi, V. A. y Francisca, F. M. 1999a. "Impedance Analysis of Soil Dielectric Dispersion (1 MHz. – 1 GHz.)". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 125, N° 2. pp. 111-121.
- Rinaldi, V. A. y Francisca, F. M. (1999b). "Dielectric Permittivity of Loess From the Central Area of Argentina". *XI Panamerican Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*. Foz do Iguassu, Brazil. Vol. 1. pp. 209 – 216.
- Rinaldi, V. A. y Francisca, F. M. (2006). "Removal of Immiscible Contaminants from Sandy Soils Monitored by Means of Dielectric Measurement". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 132, N° 8. pp. 931 – 939.
- Rinaldi, V. A.; Rocca, R. J. y Zeballos, M. E. (2007). "Geotechnical Characterization and Behaviour of Argentinean Collapsible Loess". *Characterization and Engineering Properties of Natural Solis – Tan, Phoon. Hight & Leroueil* (eds). Taylor and Francis Group. pp. 2259 -2286.
- Robinson, D. A. ; Gardner, C. M. K. y Cooper, J. D.(1999). "Measurement of Relative Permittivity in Sandy Soils Using TDR, capacitance and Theta Probes: Comparisson, Including the Effects of Bulk Soil Electrical Conductivity". *Journal of Hydrology*. Vol. 223. pp. 198 – 211.
- Robinson, D. A. y Friedman S. P. (2002). "The Effective Permittivity of Dense Packing Glass Beads, Quartz Sand and Their Mixtures Immersed in Different Dielectric Backgrounds". *Journal of Non – Crystalline Solids*. Vol. 305. pp. 261 – 267.

- Rocca, R. J. (1985). "Review of Engineering Properties of Loess". Rep. No. CE 299. University of California, Berkley.
- Rocca, R. J.; Redolfi, E. R. y Terzariol, R. E. (2006). "Características Geotécnicas de los Loess de Argentina". *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*. Vol. 6(2). pp. 149 - 166.
- Rockhold, M. L.; Yarwood, R. R.; Niemet, M. R.; Bottomley, P. J. y Selker, J. S. (2002). "Considerations for Modelling Bacterial – Induced Changes in Hydraulic properties of Variable Saturated Porous Media". *Advances in Water Resources*. Vol. 25. pp. 477 - 495
- Rowe, R. K. (2001). "Complex Permittivity Measurement System for Detecting Soil Contamination". *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 38. pp. 498 – 506.
- Ruhl, J. L. y Daniel, D. E. (1997). "Geosynthetic Clay Liners Permeated with Chemical Solutions and Leachates". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 123, N°4. pp. 369 – 381.
- Saarenketo, T. (1998). "Electrical Properties of Water in Clay and Silty Soils". *Journal of Applied Geophysics*. Vol. 40. pp. 73 – 88.
- Sachs, S. B. y Spiegler, K. S. (1964). "Radiofrequency Measurements of Porous Conductive Plugs, Ion Exchange Resin-Solution System". *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 68. pp. 1214 – 1222.
- Sahloul, N. A.; Ioannidis, M. A. Y Chatzis, I. (2002). "Dissolution of Residual Non – Aqueous Phase Liquids in Poros Media: Pore – Scale Mechanisms and Mass Transfer Rates". *Advances in Water Resources*. Vol. 25. pp. 33 – 49.
- Santamarina, J. C. y Fam, M. (1994). "Assesing and Monitoring the Geo-Environment". *In Geoenvironmental Issues Facing the Americas*, Proceedings of the NSF Workshop. E. Maccari (Editor), Puerto Rico.
- Santamarina, J. C. y Fam, M. (1997). "Dielectric Permittivity of Soils Mixed with Organic and Inorganic Fluids (0,02 GHz to 1,3 GHz)". *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*. Vol 2, N° 1. pp. 37 – 51.
- Santamarina, J. C., Klein, K.A. y Fam, M. A. (2001). *Soils and Waves*. John Wiley & Sons, England.

- Santamarina, J. C.; Klein, K. A.; Wang, Y. H. y Prencke, E. (2002a). "Specific Surface: Determination and Relevance". *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 39. pp. 233 – 241.
- Santamarina, J. C.; Klein, K. A.; Palomino, A. y Guimaraes, M. S. (2002b). "Micro – Scale Aspects of Chemical – Mechanical coupling: Interparticle Forces and Fabric". *Chemo – Mechanical Coupling in Clays: From Nano – Scale to Engineering Applications*, Edts., C- Di Maio, T. Hueckel and B. Loret. Proceedings of the Workshop on Chemo – Mechanical Coupling in Clays: From Nano – Scale to Engineering Applications. Maratea, Italy, pp. 47 – 64.
- Santamarina, J. C. y Fratta, D. (2005). "*Discrete Signals and Inverse Problems: An Introduction for Scientists and Engineers*". John Wiley and Sons. Chichester.
- Schaap, M. G. y Lebron, I. (2001). "Using Microscope Observations of Thin Sections to Estimate Soil permeability with the Kozeny – Carman Equation". Vol. 251. pp. 186 – 201.
- Schembre, J. M. y Kavscek, A. R. (2006). "Estimation of Dynamic Relative Permeability and Capillary Pressure from Countercurrent Imbibition Experiments". *Transport in Porous Media*. Vol. 65. pp. 31 – 51.
- Schenning, J. A. (2004). Hydraulic Performance of Polymer Modified Bentonite. Master Thesis. University of South Florida.
- Schmitz, R. M. (2006). "Can the Diffuse Double Layer Theory Describe Changes in Hydraulic Conductivity of Compacted Clay?". *Geotechnical and Geological Engineering*. Springer. Vol. 24. pp. 1835 – 1844.
- Schmitz, R. M., Schroeder C. and Charlier, R. (2004). "Chemo – Mechanical Interactions in Clay: a Correlation between Clay Mineralogy and Atterberg Limits". *Applied Clay Science*. Vol. 26. pp. 351 – 358.
- Schroth, M. H.; Istok, J. D.; Selker, J. S.; Oostrom, M. y White, M. D. (1998). "Multifluid Flow in Bedded Porous Media; Laboratory Experiments and Numerical Simulations". *Advances in Water Resources*. Vol. 22, N° 2. pp. 169 – 183.

- Seed, H. B.; Mitchell, J. K. y Chan, C. K. (1960). “The Strength of Compacted Cohesive Soils”. Conference on Shear Strength of Cohesive Soils. ASCE. University of Colorado, Denver, Colorado. pp. 877 – 964.
- Seed, H. B.; Woodward, R. J. y Lundgren, R. (1964a). “Clay Mineralogical Aspects of the Atterberg Limits”. *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division*. Vol. 90. pp. 107 – 131.
- Seed, H. B.; Woodward, R. J. y Lundgren, R. (1964b). “Fundamental Aspects of the Atterberg Limits”. *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division*. Vol. 90. pp. 75 – 105.
- Seyfried M. S.; Grant, L. E.; Du, E. y Humes, K. (2005). “Dielectric Loss and Calibration of the Hydraprobe Soil Water Sensor”. *Vadoze Zone Journal*. Vol. 4. pp. 1070 – 1079.
- Shackelford, C. D. y Benson, C. H. (1995). Soil Liners and Covers for Landfills. Lectures Notes for Caterpillar Hemispheric Series of Short Courses. Universidad de Puerto Rico.
- Sharma, B. y Bora, P. K. (2003). “Plastic Limit, Liquid Limit and Undrained Shear Strength of Soils – Reappraisal”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 129, N.8. pp. 774 – 777.
- Sharma, H. D. y Reddy, K. R. (2004). *Geoenvironmental Engineering*. John Wiley and Sons. New Jersey.
- Shaw, D. (1992). “*Introduction to Colloid and Surface Chemistry*”. 6 ed. Butterworth and Co.
- Siddiqui, S.; Hicks, P. J. y Ertekin, T. (1997). “Two – Phase Relative Permeability Models in Reservoir Engineering Calculations”. *Energy Sources*. Vol. 21. pp. 145 – 162.
- Sivappulaiah, P. V.; Sridharan, A. y Stalin, V. K. (2000). “Hydraulic Conductivity of Bentonite – Sand Mixtures”. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 37 N° 2. pp. 406 – 413.
- Son, Y.; Oh, M. y Lee, S. (2009). “Influence of Diesel Fuel Contamination on the Electrical Properties of Unsaturated Soil at Low Frequency Range of 100 Hz. – 10 MHz.”. *Environmental Geology*. Vol. 58. pp. 1341 – 1348.

- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. 2^{ed} Oxford University Press. London.
- Sridharan, A. y Nagaraj, H. B. (2005). “Hydraulic Conductivity of Remolded Fine Grained Soils versus Index Properties”. *Geotechnical and Geological Engineering*. Springer. Vol. 23. pp. 43 – 60.
- Stern, R. T. y Shackelford, C. D. (1998). “Permeation of Sand – Processed Clay Mixtures with Calcium Chloride Solutions”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. Vol. 124, N°3. pp. 231 – 241.
- Suthersan, S. S. (1997). *Remediation Engineering*, Design Concepts. CRC. Press. Boca Raton, Florida.
- Teruggi, M. E. (1957). “The Nature and Origin of Argentinean Loess”. *Journal of Sedimentology and Petrology*. Vol. 27, N° 3. pp. 323 – 332.
- Theodoropoulou, M. A.; Karautsos, V.; Kaspiris, C. y Tsakiroglou, C. D. (2003). “A New Visualization Technique for the Study of Solute Dispersion in Model Porous Media”. *Journal of Hydrology*. Vol. 274. pp. 176 – 197.
- Theodoropoulou, M. A.; Sygouni, V.; Karoutsos, V. y Tsakiroglou, C. D. (2005). “Relative Permeability and Capillary Pressure Functions of Porous Media as Related to the Displacement Growth Pattern”. *International Journal of Multiphase Flow*. Vol. 31. pp. 1155 – 1180.
- Terzariol, R. Redolfi, E. Rocca, R. y Zeballos, M. (2003). “Modelo de Flujo No Saturado Aplicado a Suelos Loésicos”. *XII Pan American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*. Boston. Vol. Vol. I, pp. 1317 – 1322.
- Thevanayagam, S. (1995). “Frequency – Domain Analysis of Electrical Dispersion in Soils”. *Journal of Geotechnical Engineering*. Vol. 121, N°8. pp. 618-628.
- Tidwell, V. C. y Glass, R. J. (1994). “X Ray and Visible Light Transmission for Laboratory Measurement of Two-Dimensional Saturation Fields in Thin-Slab Systems”. *Water Resources Research*. Vol. 30, N° 11. pp. 2873 – 2882.
- Topp, G. C.; Davis, J. L. y Annan, A. P. (1980). “Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurement in Coaxial Transmission Lines”. *Water Resources Research*. Vol. 16. pp. 678 – 684.
- Topp, G. C. ; Watt. M.; y Hauhoe, H. N. (1996). *Canadian Journal of Soil Science*. Vol 76, 307 – 316.

- Tsakiroglou C. D.; Theodoropoulou, M.; Karoutsos, V.; Papanicolau, D. y Sygouni, V. (2003). “Experimental Study of the Immiscible Displacement of Shear Thinning Fluids in Pore Networks”. Vol. 267. pp. 217 – 232.
- Tsakiroglou, C. D.; Avraam, D. G. y Payatakes, A. C. (2007). “Transient and Steady – State Relative Permeabilities From Two – Phase Flow Experiments in Planar Pore Networks”. *Advances in Water Resources*. Vol. 30. pp. 1981 – 1992.
- Torres, F. E. (1987). “Closure of the Governing Equations for Immiscible Two – Phase Flow: A Research Comment”. *Transport in Porous Media*. Vol. 2, pp. 383 – 393.
- Turian, R. M.; Ma, T. W., Hsu, F. L. G. y Sung, D. J. (1997). “Characterization, Settling and Rheology of Concentrated Fine Particulate Mineral Slurries”. *Powder Technology*. Vol. 93. pp. 219 – 233.
- Turner, M. L.; Knufing, L.; Arns, C. H.; Sakellariou, A.; Senden, T. J.; Sheppard, A. T.; Sok, R. M.; Limaye, A.; Pinczewski, W. V. y Knackstedt, M. A. (2004). “Three – Dimensional Imaging of Multiphase Flow in Porous Media”. *Physica A*. Vol. 339. pp. 166 – 172.
- Ulaby, F. T.; Bengal, T. H.; Dobson, M. C.; East, J. B.; Garbing, J. B. y Evans. D. L. (1990). “Microwave Dielectric Properties of Dry Rocks”, *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*. Vol. 28, Nº 3. pp. 325 – 336.
- U. S. Army Corps of Engineers (1995). “Geophysical Exploration for Engineering and Environmental Investigation”. *Department of the Army U. S. Corps of Engineers*. Washington, DC. 20314-1000, EM.1110-1-1802.
- U.S. EPA (2006). “US Program Facts”. Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Ustohal, P. Stauffer, F, y Dracos, T. (1998). “Measurement and Modeling of Hydraulic Characteristics of Unsaturated Porous Media with Mixed Wettability”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 33. pp. 5 – 37.
- Valavanides, M. S.; Constantinides, G. N. y Payatakes, A. C. (1998). “Mechanistic Model of Steady – State Two – Phase Flow in Porous Media Based on Ganglion Dynamics”. *Transport in Porous Media*. Vol. 30, pp. 267 – 299.

- Van Beek, L. K. (1967). “Dielectric Behaviour of Heterogeneous Systems”. In Progress in Dielectrics, John Wiley and Sons, NY. Vol. 7. pp. 67 – 114.
- Van Duijn, C. J.; Molenaar, J. y De Neef, M. J. (1995). “The Effect of Capillary Forces on Immiscible Two – Phase Flow in Heterogeneous Porous Media” *Transport in Porous Media*. Vol. 21, pp. 71 – 93.
- Van Duijn, C. J.; Mikelic, A. y Pop, I. S. (2002). “Effective Equations for Two – Phase Flow with Trapping on the Micro Scale”. *Journal of Applied Mathematics SIAM*. Vol. 62, N° 5, pp. 1531 – 1568.
- Van Duijn, C. J.; Eichel, H.; Helmig, R. y Pop, I. S. (2007). “Effective Equations for Two – Phase Flow in Porous Media: The Effect of Trapping on the Microscale”. *Transport in Porous Media*. Vol. 69, pp. 411 – 428.
- Viswanath, D. S.; Ghosh, T. K.; Prasad, D. H. L.; Dutt, N. V. K. y Rani, K. Y. (2002). *Viscosity of Liquids*. Springer. The Netherlands.
- Vizika, O.; Avraam, D. G. Y Payatakes. A. C. (1994). “On the Role of the Viscosity Ratio During Low – Capillary – Number Forced Imbibition in Porous Media”. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 165. pp. 386 – 401.
- von Hippel, A. (1988). “The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and Aqueous Solutions, and their Interpretation”. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. Vol. 23 N° 5. pp. 801 – 816.
- Von Hippel, A. R. (1954). “Dielectrics Materials and Applications”. *The Technology Press of MIT*.
- Vuković, M. y Soro A. (1992). Determination of Hydraulic Conductivity of Porous Media from Grain Size Distribution. *Water Resources Publications*. Littleton, Colorado.
- Wang, Z. W.; Li, G. Z.; Yi, X. Z.; Guan, D. R. y Lous, A. J. (2001). “An Analytical Solution to the Electrical Double Layer Potential for Espherical Particles: A Functional Theoretical Approach”. *Journal of Dispersion Science and Technology*. Vol. 22 N° 4. pp. 349 – 354.
- Wang, H.; Chen, X. y Jawitz, J. (2008). “Locally Calibrated Light Trasmission Visualization Methods to Quantify Non-Aqueous Phase Liquid Mass in Porous Media”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 102. pp. 29 - 38

- Weast, R. C. (1988). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 17th Edition. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
- Weaver, J. W.; Charbeneau, R. J.; Tauxe, J. D. ; Lien, B. K. and Provost, J. B. (1997). “Hydrocarbon Spill Screening Model : User’s Guide”. EPA Issue EPA/600/R-97/003.
- Werth, C. J.; Zang, C.; Brusseau, M. L.; Oostrom, M. y Bauman, T. (2010). “A Review of Non-Invasive Imaging Methods and Applications in Contaminant Hydrogeology Research”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 113. Pp. 1-24.
- Whitaker, S. (1986). “Flow in Porous Media II: The Governing Equations for Immiscible, Two-Phase Flow”. *Transport in Porous Media*. Vol. 1, pp. 105 – 125.
- White, F. M. (1991). *Viscous Fluid Flow*. 2nd Ed. McGraw–Hill. New York.
- Wilson, V.; Power, C. Giannopoulos, A. ; Gerhard, J. y Grant, G. (2009). “DNAPL Mapping by Ground Penetrating Radar Examined Via Numerical Simulation”. *Journal of Applied Geophysics*. Vol. 69. pp. 140 – 149.
- Zárate, M. A. (2003). “Loess of Southern South America”. *Quaternary Science Reviews*. Vol. 22. pp. 1987 – 2006.
- Zeballos, M. E.; Redolfi, E. R., Terzariol, R. E. y Rocca, R. J. (2002). “Characterization of the Permeability of the Loessic Soils in the Centre of Argentina”. *III International Conference on Unsaturated Soils*. Recife, Brasil. Vol. I. pp. 401 – 404.
- Zeng, Z. y Grigg, R. (2006). “A Criterion for Non – Darcy Flow in Porous Media”. *Transport in Porous Media*. Vol. 63. pp. 57 – 69.
- Zhang, Z. F. y Smith, J. E. (2002). “Visualization of DNAPL Fingering Processes and Mechanisms in Water – Saturated Porous Media”. *Transport in Porous Media*. Vol. 48. pp. 41 – 59.
- Zhou, W. y Zao, K. S. (2008). “The Study of Dielectric Properties of 4^a Zeolites Dispersed in Silicone Oil”. *Colloids and Surfaces*. Vol. 317. pp. 10-16.