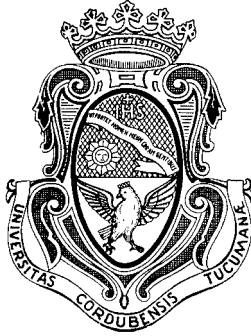


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA**

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



**EVALUACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS  
CON FLUIDOS ORGÁNICOS MEDIANTE  
ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS**

Tesis Doctoral

Autor: Ing. FRANCISCA Franco Matías

Director: Dr. Ing. RINALDI Víctor A.

16 de Febrero de 2001

Comisión Evaluadora:

Profesor Carlos De Pauli (Universidad Nacional de Córdoba)  
Profesor Emilio R. Redolfi (Universidad Nacional de Córdoba)  
Profesor Juan C. Santamarina (Georgia Institute of Technology)

*A mi esposa Adriana,  
mis padres Marta y Juan,  
y hermanos Marcos y Natalia*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecerle a Dios por la vida, por todo lo que me da día a día, por la hermosa familia que me acompaña, por haberme dado salud, por poder disfrutar de las cosas cotidianas, y porque me dio la posibilidad de realizar este trabajo.

Quiero agradecer especialmente a mi esposa Adriana, por acompañarme, apoyarme y entregarme su amor, confianza y empuje en todo momento. Estoy muy agradecido también a mis padres y hermanos, quienes me alientan día a día y con quienes gracias a Dios puedo compartir alegrías, preocupaciones y sueños. También el mayor de mis agradecimientos a todos aquellos familiares y amigos que me alentaron para poder cumplir este sueño.

Deseo reconocer y agradecer profundamente al Dr. Ing. Víctor Rinaldi, que me incentivara a realizar tareas de investigación y quien fue mi Director de Tesis Doctoral. Estoy muy agradecido por haberme guiado y aconsejado en todo momento, por haber depositado su confianza en mí, por su paciencia, y por todas las discusiones y diálogos que mantuvimos en estos años y que tanto me ayudaron a crecer.

Deseo mencionar el profundo agradecimiento que tengo al Dr. Juan Carlos Santamarina, quien me dio la posibilidad de acompañarlo durante seis meses en Georgia Institute of Technology, Atlanta, Estados Unidos. Su apoyo fue fundamental para poder realizar los Capítulos 2, 3, y 8 de la presente Tesis, como también gracias a él pude efectuar gran parte de los ensayos aquí presentados. Sus comentarios y discusiones me ayudaron a desarrollar un pensamiento crítico, y aprendí mucho formando parte de su grupo de trabajo.

Un reconocimiento especial también para todos los profesores del Área de Geotecnia de la Universidad Nacional de Córdoba, especialmente al Dr. Emilio Redolfi de quien recibí todo el apoyo necesario para lograr el sustento económico que me permitió realizar el Doctorado. También al Ing. Rocca, a Juan, Germán, Gabriela, Diego, Julio, Gye-Chun, Yu-Hsing, Katherine, y todos aquellos con los que tuve la oportunidad de compartir tantos gratos momentos en el laboratorio. Quiero además mencionar al Dr. Dante Fratta por su amistad, por el apoyo recibido, y por las inolvidables experiencias que junto a Adriana y Silvina compartimos en Atlanta.

Finalmente, quiero señalar que esta Tesis fue realizada gracias a una beca del Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba, y la Agencia Córdoba Ciencia.

# **EVALUACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON FLUIDOS ORGÁNICOS MEDIANTE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS**

por Franco Matías Francisca

## **RESUMEN**

En este trabajo se presenta un estudio relativo a los suelos contaminados con fluidos orgánicos. El estudio comprende en una primera parte la interacción de los contaminantes orgánicos con las partículas del suelo y todos aquellos factores que intervienen en el desplazamiento y extracción de orgánicos durante los procesos de limpieza del suelo. En la segunda parte se evalúa el potencial de las mediciones de permitividad dieléctrica para detectar la presencia de contaminantes orgánicos en el suelo y monitorear los procesos de contaminación y limpieza. El estudio de los aspectos mencionados se realizó mediante la interpretación de trabajos experimentales realizados con distintos suelos y fluidos y la aplicación de modelos físicos y numéricos. Se concluye que a partir de mediciones de la permitividad dieléctrica del suelo se puede detectar y estimar el volumen de fluidos orgánicos en el mismo, para medias y elevadas concentraciones. Por otro lado el método propuesto permite evaluar correctamente la extracción de estos fluidos durante la limpieza del suelo. Finalmente, se analizan los límites de aplicación del georadar para detectar y monitorear el desplazamiento de contaminantes orgánicos en el suelo.

# **EVALUATION OF CONTAMINATED SOILS WITH ORGANIC FLUIDS BY MEANS OF ELECTROMAGNETIC WAVES**

by Franco Matías Francisca

## **SUMMARY**

This work presents an study of soils contaminated with organic fluids. The first section of the study is dedicated to the interaction between organic contaminants and soil particles, and the relevant factors that influence the displacement of contaminants from the soil. The second part of the study is dedicated to evaluate the potential application of dielectric permittivity measurements to detect organic contaminant in soils and monitoring contamination and soil remediation processes. The studies comprise both experimental observations and numerical analysis of the results obtained for different soils and fluids. It is concluded in this work that the soil dielectric permittivity can be used to determine the presence of organic contaminants in the soil when concentration is medium and high. On the other hand, it is observed that contamination and remediation processes in contaminated soils are adequately described through the variation of the dielectric permittivity. A comprehensive procedure is described to detect organic in soils by means of the Ground Penetrating Radar. The practical limits of this application are presented.

# **AVALIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM LÍQUIDOS ORGÂNICOS MEDIANTE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS**

por Franco Matías Francisca

## **RESUMO**

Este trabalho estuda os solos contaminados com líquidos orgânicos, analisa a interação entre contaminadores orgânicos e partículas do solo, e determina todos os fatores relevantes para o deslocamento e a extração dos contaminadores do solo. Com as medidas dielétricas são estudados os tópicos seguintes: solos contaminados, processos da contaminação, e processos da remediação do solos. Determinou-se que as diferenças observadas em a permitividad do solo permitem detectar orgânicos e estimar o grau de contaminação do solo. As mudanças observadas no permitividad durante os processos da remediação permitem detectar a presença do contaminador prendido nos pores do solo e avaliar a limpeza do mesmo. Finalmente, o deslocamento de contaminadores orgânicos nos solos é monitorado com um radar penetrante à terra (GPR). Um procedimento compreensivo de análise é usado para determinar os limites de aplicação de GPR para captar contaminadores orgânicos em solos.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 PLANTEO DEL PROBLEMA	1
1.2 OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO	6
1.3 ORGANIZACIÓN Y LINEAMIENTOS DE LA TESIS	7
<b>CAPÍTULO 2: INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SUPERFICIES MINERALES SÓLIDAS</b>	10
2.1 INTRODUCCIÓN	10
2.2 TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFASES	11
2.2.1 Análisis Termodinámico de los Fenómenos de Interfases	14
2.2.2 Efecto de los Agentes con Actividad Superficial en las Tensiones Interfaciales	15
2.3 MOJADO DE SUPERFICIES SÓLIDAS	16
2.3.1 Histéresis en el Ángulo de Contacto	20
2.3.2 Fenómenos de Detergencia	22
2.4 SEPARACIÓN DE FLUIDOS NO MOJANTES DE SUPERFICIES SÓLIDAS	24
2.4.1 Efectos Hidrofóbicos-Hidrofilicos	24
2.4.2 Interacción de Materiales en Interfases	26
2.5 INESTABILIDAD DE PELÍCULAS DE CONTAMINANTES SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS	27
2.5.1 Efectos de Rugosidad Superficial en la Ruptura de Películas Delgadas	30
2.5.2 Comportamiento de Interfases no Ideales	31
2.5.3 Interfases Sólido-Líquido en Superficies Cargadas Eléctricamente	33
2.6 GENERACIÓN DE ORIFICIOS Y DESPLAZAMIENTO DE LA LÍNEA DE CONTACTO	34
2.6.1 Formación de Gotas	34
2.6.2 Separación del Fluido no Mojante de la Superficie Mineral	36
2.6.3 Efecto Producido por Fuerzas Dinámicas	40
2.7 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	41
<b>CAPÍTULO 3: DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS</b>	43
3.1 INTRODUCCIÓN	43
3.2 MOJADO DE SUPERFICIES POROSAS	44
3.2.1 Análisis Macroscópico del Desplazamiento de Fluidos no Miscibles	45
3.2.2 Efecto de las Fuerzas Capilares en el Desplazamiento de Fluidos Orgánicos	47



3.3	APLICACIÓN DE MODELOS DE REDES EN EL MOJADO DE MATERIALES POROSOS	51
3.4	SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	53
<b>CAPÍTULO 4: INTERACCIÓN ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS-MATERIALES</b>		<b>55</b>
4.1	INTRODUCCIÓN	55
4.2	PROPAGACIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS EN MATERIALES	55
4.2.1	Ecuación de la Onda y Ecuaciones Constitutivas	55
4.2.2	Propiedades Electromagnéticas de los Materiales	61
4.2.3	Propagación de las Ondas Electromagnéticas en Medios No Ideales	63
4.2.4	Impedancia Electromagnética de un Medio	65
4.3	PROPAGACIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS EN MEDIOS NO HOMOGÉNEOS	66
4.4	SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	72
<b>CAPÍTULO 5: PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS</b>		<b>74</b>
5.1	INTRODUCCIÓN	74
5.2	MECANISMOS DE POLARIZACIÓN	75
5.2.1	Clasificación de los Mecanismos de Polarización	76
5.2.2	Mecanismos de Polarización en Suelos	80
5.2.3	Polarización de Electrodo	85
5.2.4	Resumen de los Mecanismos de Polarización en Suelos	86
5.3	FUNCIONES DIELECTRICAS	88
5.4	PREDICCIÓN DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA EN SUELOS	90
5.5	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE LOS SUELOS	97
5.5.1	Permitividad Dielectrica de Suelos Secos	97
5.5.2	Permitividad Dielectrica de Mezclas de Suelo Agua (MHz al GHz)	98
5.6	SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	105
<b>CAPÍTULO 6: PROPIEDADES DIELECTRICAS DE MEZCLAS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS-AGUA-SUELOS</b>		<b>107</b>
6.1	INTRODUCCIÓN	107
6.2	PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS	108
6.3	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE MEZCLAS DE FLUIDOS NO MISCIBLES	108
6.4	PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUELOS CONTAMINADOS CON FLUIDOS ORGÁNICOS	112
6.5	CONCLUSIONES	117
<b>CAPÍTULO 7: DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS</b>		<b>121</b>

7.1	INTRODUCCIÓN	121
7.2	MATERIALES EMPLEADOS	121
7.3	DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN LAS MEDICIONES	123
7.3.1	Microscopía Óptica	123
7.3.2	Mediciones de Impedancia Eléctrica	126
7.3.3	Mediciones de Permitividad Dieléctrica	127
7.4	SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	132
<b>CAPÍTULO 8: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS, MINERALES Y SUELOS</b>		134
8.1	INTRODUCCIÓN	134
8.2	INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SUPERFICIES SÓLIDAS	135
8.2.1	Determinación Experimental de Ángulos de Contacto.	135
8.2.2	Separación de Fluidos No Mojantes de Superficies Sólidas	138
8.3	DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS: DESARROLLO DE UN MODELO DE REDES	146
8.3.1	Descripción del Modelo Desarrollado	147
8.3.2	Condiciones de Borde y Mecanismos de Desplazamiento	149
8.3.3	Análisis de los Resultados	151
8.4	CONCLUSIONES	155
<b>CAPÍTULO 9: DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN SUELOS A PARTIR DE MEDICIONES DIELECTRICAS</b>		159
9.1	INTRODUCCIÓN	159
9.2	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE FLUIDOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	160
9.3	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS SECOS	164
9.4	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS HÚMEDOS	166
9.4.1	Análisis de los Resultados Experimentales Mediante Modelos de Mezclas	169
9.5	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS CONTAMINADOS	182
9.5.1	Evaluación de los Modelos de Mezclas para Suelos con Fluidos Orgánicos	188
9.6	INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN EN LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE LOS SUELOS SECOS Y PARCIALMENTE SATURADOS	192
9.7	SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	196
<b>CAPÍTULO 10: EVALUACIÓN LA LIMPIEZA DE SUELOS CONTAMINADOS MEDIANTE MEDICIONES DIELECTRICAS</b>		200
10.1	INTRODUCCIÓN	200
10.2	PERMITIVIDAD DIELECTRICA DEL SUELO Y LOS AGENTES DE LIMPIEZA	201

10.3	EVALUACIÓN DEL LAVADO DEL SUELO MEDIANTE FLUJO DE FLUIDOS LIMPIANTES	205
10.3.1	Procedimiento Experimental	206
10.3.2	Descripción y Análisis de los Resultados; Serie Experimental 1	208
10.3.3	Descripción y Análisis de los Resultados; Serie Experimental 2	216
10.4	EVALUACIÓN DEL LAVADO DEL SUELO MEDIANTE FLUJO DE VAPOR DE AGUA	221
10.4.1	Procedimiento Experimental	222
10.4.2	Descripción y Análisis de los Resultados	223
10.5	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ORGÁNICOS EN EL SUELO MEDIANTE MODELOS DE MEZCLAS	228
10.6	CONCLUSIONES	236

**CAPÍTULO 11: SEGUIMIENTO DE UN PROCESO DE CONTAMINACIÓN DE SUELO MEDIANTE**

	<b>GEORADAR</b>	240
11.1	INTRODUCCIÓN	240
11.2	DETECCIÓN DE ANOMALÍAS EN EL SUELO MEDIANTE GEORADAR	240
11.3	ANÁLISIS DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN	242
11.4	DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE GPR	248
11.4.1	Procedimiento Experimental	249
11.4.2	Descripción y Análisis de los Resultados	249
11.5	CONCLUSIONES	254

**CAPÍTULO 12: CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA FUTUROS**

	<b>ESTUDIOS</b>	256
12.1	CONCLUSIONES GENERALES	256
12.2	RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS PARA FUTUROS ESTUDIOS	263

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Definición de la tensión superficial en un punto “P” sobre la línea definida en la superficie de la interfase (Defay y Prigogine, 1966).	11
Figura 2.2: Esquemas representativos de los trabajos de cohesión (a) y de adhesión (b).	13
Figura 2.3: Tensión superficial de disoluciones acuosas de alcoholes a 20 °C (Shaw, 1977).	16
Figura 2.4: Definición del ángulo de contacto. Rangos usuales para definir la mojabilidad de una superficie sólida según Anderson (1986).	18
Figura 2.5: Determinación del ángulo de contacto a partir de la medición directa en una gota o una burbuja.	19
Figura 2.6: Determinación del ángulo de contacto mediante el método de la placa móvil.	20
Figura 2.7: Ángulo de contacto de avance ( $\theta_a$ ) y de retroceso ( $\theta_r$ ) de un fluido sobre un plano inclinado.	20
Figura 2.8: Influencia de la rugosidad superficial en el ángulo de contacto líquido -sólido.	22
Figura 2.9: Efecto del tamaño de la burbuja en la determinación del ángulo de contacto de avance y retroceso en una interfase agua-aire-polietileno (Drelich et al., 1995).	23
Figura 2.10: Energía de interacción y fuerza por unidad de superficie entre materiales en función de la separación entre los mismos (Lyklema, 1991a).	29
Figura 2.11: Efecto de la rugosidad superficial en la ruptura de películas de fluidos adsorbidos sobre superficies sólidas.	30
Figura 2.12: Relación entre un sistema real e ideal de interfases entre fluidos no miscibles. (Modificado de Defay y Prigogine, 1966).	32
Figura 2.13: Efecto de las cargas superficiales en el ordenamiento del fluido en contacto.	33
Figura 2.14: Inestabilidad de películas: a) Número de orificios por unidad de área, b) Diámetro medio de las gotas (Sharma y Reiter, 1996).	35
Figura 2.15: Efecto del pH (a) y la temperatura (b) del agua en el ángulo de contacto dinámico en una interfase entre bitumen/agua/vidrio (Basu et al., 1996).	37
Figura 2.16: Variación del ángulo de contacto dinámico en función del número capilar (Basu et al., 1996).	38

Figura 2.17: Remoción de fluidos no mojantes debido al incremento del ángulo de contacto.	38
Figura 2.18: Remoción de contaminantes orgánicos de superficies sólidas. a) Superficie contaminada en contacto con el aire; b) Incorporación de agua; c) Separación del contaminante de la superficie sólida por acción de un surfactante; d) Contaminante en suspensión rodeado por una capa surfactante.	39
Figura 2.19: Separación de fluidos no mojantes por acción hidrodinámica.	40
Figura 3.1: Desplazamiento capilar en un tubo de radio uniforme.	48
Figura 3.2: a) Malla de un sistema poroso bidimensional, b) Representación esquemática de las conectividades entre tubos capilares.	52
Figura 3.3: Resultado típico obtenido con un modelo de redes de poros simulando el desplazamiento de fluidos no miscibles (Ewing y Berkowitz (1988)). Los espacios oscuros representan el fluido desplazante, y los espacios claros muestran los poros que aún permanecen ocupados por el fluido original.	52
Figura 4.1: Variación del campo eléctrico (a) y magnético (b) de la propagación de ondas electromagnéticas en la dirección coordenada “z” para dieléctricos perfectos, (Hayt, 1989).	61
Figura 4.2: Variación de la profundidad de piel $S_d$ con el ángulo de pérdidas $\tan\delta$ y la permitividad dieléctrica real del material $k'$ .	65
Figura 4.3: Reflexión y transmisión de una onda electromagnética (Hayt, 1989).	67
Figura 4.4: Reflexión y transmisión de una onda electromagnética polarizada con el vector intensidad de campo eléctrico contenido en el plano de incidencia.	68
Figura 4.5: Ángulo de reflexión interna.	71
Figura 5.1: Forma típica del espectro de relajación (a) y del espectro de resonancia (b).	76
Figura 5.2: Mecanismo de polarización electrónica en materiales homogéneos.	77
Figura 5.3: Mecanismo de polarización atómica en materiales homogéneos.	78
Figura 5.4: Ejemplo del mecanismo de polarización por orientación: moléculas de agua. átomos de hidrógeno, átomos de oxígeno.	78
Figura 5.5: Mecanismo de polarización espacial producido por la acumulación de cargas móviles en interfases.	80

Figura 5.6: Polarización de los iones de la doble capa en la dirección del campo eléctrico.	83
Figura 5.7: Localización en frecuencia de los mecanismos de polarización, relajación y resonancia que ocurren en los suelos. Se indica en la línea de trazos la frecuencia de interés de este estudio.	87
Figura 5.8: Circuitos eléctricos básicos utilizados para realizar un análisis de impedancia electromagnética (Rinaldi y Francisca, 1999a).	89
Figura 5.9: Representación esquemática del modelo de Sachs y Splieger (1964). a) Descripción física del modelo, b) Dimensiones relativas de cada camino de corriente, c) Analogía mediante circuitos equivalentes.	94
Figura 5.10: Permitividad dieléctrica real $k'$ del loess seco en función de la densidad aparente seca ( $\gamma_d$ ). Influencia de las características mineralógicas de las partículas de suelo (Rinaldi y Francisca, 1999b).	98
Figura 5.11: Permitividad de mezclas suelo agua determinadas por Wobschall (1977). Comparación de la respuesta de fases sólidas conductivas, no conductivas, dispersas y dispersantes.	100
Figura 5.12: Efecto del contenido del fluido intersticial en la permitividad dieléctrica de la caolinita para una frecuencia de 0,2 GHz (Santamarina y Fam 1997).	101
Figura 5.13: Permitividad dieléctrica de muestras saturadas de bentonita, caolinita y arena de Ottawa. Comparación entre los valores medidos y los simulados utilizando circuitos equivalentes (Rinaldi y Francisca 1999a).	103
Figura 5.14: Respuesta en impedancia (a) y admitancia (b) medida y simulada para muestras de bentonita, Respuesta en impedancia (c) y admitancia (d) medida y simulada para la arena de Ottawa (Rinaldi y Francisca 1999a).	104
Figura 5.15: Permitividad dieléctrica real $k'$ en muestras de loess en función del contenido volumétrico de agua para frecuencias de 50, 100, 200, 500 y 1000 MHz (Rinaldi y Francisca, 1999b).	105
Figura 6.1: Espectro de respuesta de diferentes fluidos orgánicos y de una muestra de agua deionizada. a) Permitividad dieléctrica real, b) Permitividad dieléctrica imaginaria (Santamarina y Fam, 1997).	109
Figura 6.2: Espectro de respuesta de una emulsión de agua en petróleo (Jakobsen y Folgero, 1997).	111

- Figura 6.3: Variación de la permitividad dieléctrica de una muestra de arena saturada con tetracloruro de carbono cuando se realiza una el desplazamiento por flujo del fluido de los poros. Zona A: fluido desplazante agua, Zona B: fluido desplazante metanol, Zona C: fluido desplazante agua (Alharthi et al.,1986). 113
- Figura 6.4: Influencia del contenido volumétrico de fluidos orgánicos en la permitividad dieléctrica de una muestra de arena silícea (a) y bentonita (b) (Rinaldi y Redolfi, 1996). 115
- Figura 6.5: Respuesta espectral de una mezcla de caolinita, agua (20%) y benceno (42%) preparadas con distinto orden de mezclado. (C: caolinita, W: agua, O: benceno). a) Permitividad dieléctrica real  $k'$ , b) Permitividad dieléctrica imaginaria  $k''$  (Santamarina y Fam, 1997). 116
- Figura 6.6: a) Conductividad del suelo en función de la frecuencia antes y después de la contaminación, b) Permitividad dieléctrica real antes y después de la contaminación (Darayan et al., 1998). 117
- Figura 6.7: Variación de la conductividad del suelo (a) y de la permitividad dieléctrica real (b) del suelo en función del volumen de combustible introducido en la muestra (Darayan et al., 1998). 118
- Figura 7.1: Curva de distribución granulométrica de la arena silícea utilizada 123
- Figura 7.2: Analizador de Impedancias Hewlett Packard modelo HP 4192A (Hewlett Packard, 1998). 127
- Figura 7.3: a) Analizador de Redes Hewlett Packard modelo HP 8752A. b) Punta de medición HP 85070A. 129
- Figura 7.4: Medición de la permitividad dieléctrica  $k^*$  en una muestra de suelo recompactada. 131
- Figura 8.1: Variación de la permitividad dieléctrica del agua debido a la ruptura de películas de aceite de parafina y aceite lubricante cubriendo partículas de sal. Permitividad real  $k'$  (a) e imaginaria  $k''$  (b). 139
- Figura 8.2: Esquema de la metodología de ensayo utilizada para las mediciones de impedancia eléctrica, durante la ruptura de una película de un contaminante orgánico sobre la superficie de un cristal de NaCl. 141

- Figura 8.3: Determinación del tiempo de ruptura de películas delgadas de fluidos orgánicos sobre superficies hidrofílicas (cristal de sal) mediante mediciones de la impedancia eléctrica del fluido mojante a 0,2 MHz. a) Resultados experimentales en películas de aceite de parafina, aceite lubricante y silicona, b) Resultados experimentales en muestras de petróleo crudo de viscosidad baja (BV), media (MV) y alta (AV). 142
- Figura 8.4: Representación esquemática de una película contaminante sobre una superficie mineral. a) Superficie mineral cubierta por un contaminante orgánico, b) Deposición de una gota de agua sobre la película, c) Fuerzas actuando y tensiones interfaciales entre las fases, d) Interacción entre el mineral (M1) y el medio exterior (M2) a través de la película (M3) debajo de la gota de agua. 144
- Figura 8.5: Tiempos determinados para la formación de orificios en la ruptura de películas delgadas de fluidos no mojantes sobre superficies sólidas. 145
- Figura 8.6: Comparación del tiempo determinado para la formación de orificios en la ruptura de una película delgada de petróleo crudo sobre superficies sólidas utilizando como agentes de limpieza isopropil alcohol, agua deionizada y una solución agua con 2% de detergente. 146
- Figura 8.7: Fotografías obtenidas durante la medición de los tiempos de ruptura. Formación de orificios producidos por la presencia de una gota sobre una película de petróleo extendida en diferentes tipos de materiales. 147
- Figura 8.8: Histograma y distribución de frecuencia de los radios de poros utilizada en las simulaciones mediante el modelo de redes (ecuación 8.1). 148
- Figura 8.9: Diagrama de flujo de las simulaciones numéricas para el desplazamiento de un fluido no mojante por uno mojante mediante acción capilar en una red de poros. 150
- Figura 8.10: Efecto de la distribución de poros y las tensiones interfaciales sobre la presión de entrada de un fluido mojante en un medio poroso. 151
- Figura 8.11: Influencia de la desviación estándar ( $\sigma$ ) en la saturación residual del fluido no mojante. 152
- Figura 8.12: Modelación numérica de flujos mostrando la influencia de la distribución de poros en el desplazamiento de fluidos no miscibles y la saturación residual de fluidos no mojantes. A) Distribución de poros aleatoria, B) y C) Poros ordenados verticalmente por tamaño de menor a mayor y viceversa, D) Poros ordenados en forma horizontal por tamaño de menor a mayor. En color claro se indica la presencia del fluido no mojante (contaminante) y en oscuro la saturación correspondiente al fluido mojante. 153



Figura 8.13: Efecto de la distribución de poros en la saturación de la fase mojante. Caso A: distribución de poros aleatoria; Caso B: poros ordenados verticalmente por tamaño de menor a mayor; Caso C: poros ordenados verticalmente por tamaño de mayor a menor; Caso D: poros ordenados en forma horizontal por tamaño de menor a mayor.	154
Figura 8.14: Influencia de la distribución probabilística de los radios de los tubos capilares en el mojado de la fabrica de materiales porosos.	155
Figura 9.1: Variación de la permitividad dieléctrica del agua deionizada con la frecuencia de medición.	161
Figura 9.2: Variación de la permitividad dieléctrica de una solución de agua deionizada con 4% de detergente comercial en peso con la frecuencia de medición.	161
Figura 9.3: Variación de la permitividad dieléctrica del isopropil alcohol con la frecuencia de medición.	162
Figura 9.4: Variación de la permitividad dieléctrica de una solución de agua deionizada detergente e isopropil alcohol con la frecuencia de medición.	163
Figura 9.5: Variación de la permitividad dieléctrica del aceite de parafina con la frecuencia de medición.	163
Figura 9.6: Variación de la permitividad dieléctrica del aceite lubricante con la frecuencia de medición.	164
Figura 9.7: Variación de la permitividad dieléctrica real $k'$ e imaginaria $k''$ de la arena seca en función de la frecuencia de medición.	165
Figura 9.8: Variación de la permitividad dieléctrica real $k'$ e imaginaria $k''$ del loess de Córdoba en función de la frecuencia de medición.	165
Figura 9.9: Variación de la permitividad dieléctrica real $k'$ e imaginaria $k''$ de la caolinita en función de la frecuencia de medición.	166
Figura 9.10: Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real $k'$ de la arena silíceas entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.	167
Figura 9.11: Variación de la permitividad dieléctrica de la arena silíceas en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz.	167
Figura 9.12: Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real $k'$ (a) e imaginaria $k''$ (b) del loess de Córdoba entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.	168

- Figura 9.13: Variación de la permitividad dieléctrica del loess de Córdoba en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz. 169
- Figura 9.14: Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real  $k'$  (a) e imaginaria  $k''$  (b) de la caolinita entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz. 170
- Figura 9.15: Variación de la permitividad dieléctrica de la caolinita en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz. 171
- Figura 9.16: Comparación entre los modelos de mezclas y la permitividad dieléctrica real medida en muestras de arena, loess y caolinita a una frecuencia de 1 GHz en función del contenido volumétrico de agua. Asumiendo la forma de las partículas esféricas se consideró en el modelo de De Looer ( $A_1, A_2, A_3 = (1/3; 1/3; 1/3)$ ) y en el BHS se adoptó  $L = 1/3$ . 173
- Figura 9.17: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo lineal ( $c = 1$ ) o modelo simple de mezclas. 176
- Figura 9.18: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo CRIM ( $c = 1/2$ ). 176
- Figura 9.19: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de Looyenga ( $c = 1/3$ ). 177
- Figura 9.20: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo logarítmico. 177
- Figura 9.21: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de Wagner y Rayleigh. 178
- Figura 9.22: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de Rayleigh. 178
- Figura 9.23: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de Bruggeman, Hanai y Sen (BHS) con  $L = 1/3$ . 179
- Figura 9.24: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de De Looer. Para la

arena y loess se consideraron partículas esféricas con  $(A_1, A_2, A_3) = (1/3; 1/3; 1/3)$ , y para la caolinita partículas de forma plana con  $(A_1, A_2, A_3) = (0; 0; 1)$ . 179

Figura 9.25: Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena silícea, loess y caolinita con el modelo de Wang y Schmutge. Parámetros del modelo: a) arena:  $S = 100\%$ ,  $C = 0\%$ ,  $\gamma = 0,479$ ; b) loess:  $S = 5\%$ ,  $C = 20\%$ ,  $\gamma = 1,2$ ; c) caolinita:  $S = 0\%$ ,  $C = 100\%$ ,  $\gamma = 0,7$ . 180

Figura 9.26: Permitividad real e imaginaria medida en una muestra de loess saturado. Comparación con los valores calculados mediante los modelos de Thevanayagam, lineal, CRIM y Wagner y Rayleigh. 181

Figura 9.27: Permitividad real e imaginaria medida en una muestra de caolinita saturada. Comparación con los valores calculados mediante los modelos de Thevanayagam, CRIM, Wagner y Rayleigh y De Loor. 181

Figura 9.28: Variación de la permitividad real  $k'$  con la frecuencia para mezclas de arena con distintos contenidos volumétricos de: a) aceite de parafina; b) aceite lubricante. 182

Figura 9.29: Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medida en muestras de arena silícea. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 185

Figura 9.30: Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medida en muestras de arena silícea. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 185

Figura 9.31: Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de loess. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 186

Figura 9.32: Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de loess. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 186

Figura 9.33: Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de caolinita. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 187

Figura 9.34: Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de caolinita. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal. 187

- Figura 9.35: Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess seco en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite de parafina. 193
- Figura 9.36: Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess seco en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite lubricante. 193
- Figura 9.37: Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess con humedad natural en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite de parafina. 194
- Figura 9.38: Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess con humedad natural en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite lubricante. 195
- Figura 9.39: Variación de la permitividad dieléctrica real de la arena en función del contenido volumétrico del fluido intersticial. Valores calculados con el modelo de CRIM extendido para cuatro fases considerando distintos niveles de contaminación. 196
- Figura 10.1: Influencia del contenido volumétrico de agua (96%)-detergente (4%) en la permitividad dieléctrica real de la arena silícea entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz. 203
- Figura 10.2: Influencia del contenido volumétrico de agua (89,7%)-detergente (1,8%)-isopropil alcohol (8,5%) en la permitividad dieléctrica real de la arena silícea entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz. 204
- Figura 10.3: a) Permitividad dieléctrica de mezclas de arena silícea con diferentes contenidos volumétricos de una solución agua (96%)-detergente (4%); b) Permitividad dieléctrica de mezclas de arena silícea con diferentes contenidos volumétricos de una solución agua (89,7%)-detergente (1,8%)-isopropil alcohol (8,5%). 205
- Figura 10.4: Extracción del contaminante de los poros del suelo mediante flujo de agua, agua-detergente y agua-detergente-alcohol. 207
- Figura 10.5: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silícea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua. 210
- Figura 10.6: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silícea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (96%) con detergente (4%). 210

- Figura 10.7: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (89,7%), detergente (1,8%) e isopropil alcohol (8,5%). 211
- Figura 10.8: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua. 212
- Figura 10.9: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (96%) con detergente (4%). 212
- Figura 10.10: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua (89,7%), detergente (1,8%) e isopropil alcohol (8,5%). 213
- Figura 10.11: Evolución de la permitividad real a la frecuencia de 200 MHz de la arena sílicea durante la extracción de contaminantes orgánicos. w: lavado con agua, wd: lavado con agua (96%) - detergente (4%), wda: lavado con agua (89,7%) - detergente (1,8%) - alcohol (8,5%). 214
- Figura 10.12: Variación de la permitividad real a distintas alturas de una muestra de arena sílicea contaminada inicialmente con aceite de parafina luego del lavado mediante flujo de agua (a), agua / detergente (b) y agua / detergente / alcohol (c). 218
- Figura 10.13: Variación de la permitividad real a distintas alturas de una muestra de arena sílicea contaminada inicialmente con aceite lubricante luego del lavado mediante flujo de agua (a), agua / detergente (b) y agua / detergente / alcohol (c). 219
- Figura 10.14: Permitividad real  $k'$  medida a una frecuencia de 200 MHz a distintas alturas en una muestra de arena sílicea contaminada inicialmente con aceite de parafina (a) y aceite lubricante (b) luego del desplazamiento del contaminante mediante distintos fluidos de limpieza. 220
- Figura 10.15: Extracción del contaminante de los poros del suelo mediante flujo de vapor de agua. 222
- Figura 10.16: Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite de parafina para distintos tiempos de lavado mediante flujo vapor de agua. 223
- Figura 10.17: Variación de la permitividad real a distintas alturas de muestras de arena contaminadas con aceite de parafina para distintos tiempos de limpieza mediante flujo de vapor. Frecuencia de medición  $f = 200$  MHz. 225

- Figura 10.18: Evolución de la permitividad dieléctrica real de las muestras de arena silícea contaminadas con aceite de parafina cuando se realiza la limpieza mediante flujo de vapor de agua. Se indican además los rangos de variación de  $k'$  en la arena saturada con agua y aceite de parafina. 227
- Figura 10.19: Variación del contenido de fluido limpiante y del contaminante orgánico en los poros de la arena durante el proceso de limpieza según la Figura 10.11: a) muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina, b) muestras inicialmente contaminadas con aceite lubricante.  $v_f$ : volumen de fluido considerado,  $v_v$ : volumen de vacíos. 234
- Figura 10.20: Variación del contenido de fluido limpiante y del contaminante orgánico a distintas alturas en la arena silícea durante el proceso de limpieza según la Figura 10.14: a) muestras contaminadas con aceite de parafina, b) muestras contaminadas con aceite lubricante.  $v_f$ : volumen de fluido considerado,  $v_v$ : volumen de vacíos. 235
- Figura 11.1: Representación esquemática de la reflexión de ondas electromagnéticas en interfaces. a) Propagación en un medio continuo (no hay interfaces) sin cambios en la permitividad dieléctrica, b) Reflexión en una interfase entre dos medios cuyas permitividades son muy parecidas, c) Reflexión en una interfase entre dos medios de permitividades diferentes. 244
- Figura 11.2: Coeficiente de reflexión de energía entre la arena seca y un suelo con mayor permitividad dieléctrica real  $k'$  245
- Figura 11.3: Coeficiente de reflexión de energía entre: a) arena saturada con aceite de parafina y un suelo con  $k'$  superior, b) arena saturada con agua y un suelo con  $k'$  inferior. 246
- Figura 11.4: Permitividad dieléctrica real de la arena en función del contenido volumétrico del fluido intersticial.  $V_{oil}/V_v = 0$  y  $V_{oil}/V_v = 1$ : líneas de tendencia de resultados experimentales según Figuras 9.11 y 9.29.  $V_{oil}/V_v = 0,3$  y  $V_{oil}/V_v = 0,6$ : permitividades calculadas con el modelo de CRIM. Respuesta del modelo para cuando el suelo se encuentra con el máximo nivel de contaminación admisible. 248
- Figura 11.5: Representación esquemática del prototipo de laboratorio utilizado para realizar estudios no destructivos con GPR al contaminar una arena con kerosene. Se indican los coeficientes de reflexión entre en las interfaces según la Tabla 11.1. 250
- Figura 11.6: Imagen obtenida con el radar antes del derrame de kerosene. 250

Figura 11.7: Imágenes obtenidas con el GPR al introducir en la arena: a) 4 litros de kerosene y  
b) nueve litros de kerosene. 252

Figura B.1: Influencia del exponente  $c$  en la ecuación (B.2) para la determinación del  
volumen de fluidos orgánicos presentes en el suelo a partir de mediciones dieléctricas.  
274

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Efecto resultante entre compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos interactuando entre sí en presencia de agua.	26
Tabla 5.1: Modelos utilizados para la predicción de la relajación dieléctrica de materiales.	79
Tabla 5.2: Permitividad dieléctrica real de las fracciones granulares del loess (Rinaldi y Francisca, 1999b).	98
Tabla 6.1: Propiedades físicas, químicas y dieléctricas de fluidos orgánicos contaminantes.	110
Tabla 7.1: Propiedades físicas y mineralógicas de los minerales estudiados (datos obtenidos por Klein y Hurlbut, 1999)	122
Tabla 7.2: Propiedades físicas de los suelos utilizados en este trabajo	122
Tabla 7.3: Propiedades físicas y químicas de los fluidos utilizados para el presente estudio	124
Tabla 8.1: Ángulos de contacto en grados medidos para una gota del fluido en equilibrio sobre diferentes superficies minerales.	136
Tabla 8.2: Comparación entre los ángulos de contacto medidos en este trabajo para la gota del fluido en equilibrio y los determinados por Ethington (1990).	137
Tabla 9.1: Modelos de mezclas implementados en este estudio.	172
Tabla 9.2: Variación de la permitividad dieléctrica medida a 1 GHz para muestras de arena, loess y caolinita con distintos contenidos de humedad y densidad de preparación.	175
Tabla 9.3: Contenido volumétrico y porosidad de las distintas muestras de suelos ensayadas con aceite de parafina y lubricante.	184
Tabla 9.4: Permitividad real ( $k'$ ) de las distintas fases del suelo contaminado utilizadas en la evaluación de los modelos de mezcla para simular los resultados experimentales.	189



Tabla 9.5: Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en arena silícea con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.	189
Tabla 9.6: Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en caolinita con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.	190
Tabla 9.7: Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en loess con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.	190
Tabla 9.8: Influencia del contenido volumétrico, porosidad, mineralogía de las partículas, y tipo de fluido orgánico en la permitividad real de la arena silícea, loess y caolinita mezclada con fluidos no polares (expresado en porcentaje %) de acuerdo al modelo CRIM.	191
Tabla 10.1: Contenido volumétrico y porosidad de las muestras de suelos ensayadas con la solución agua-detergente y agua-detergente-alcohol.	202
Tabla 10.2: Volumen de fluido limpiante ( $v_t$ ) que atravesó las muestras durante la limpieza, porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado del suelo ( $w$ ), porosidad ( $n$ ), y contenido volumétrico del orgánico ( $q$ ) luego de la limpieza de las muestras ensayadas.	209
Tabla 10.3: Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y porosidad ( $n$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silícea, inicialmente contaminadas con aceite de parafina, luego del lavado con distintas soluciones.	215
Tabla 10.4: Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), porosidad ( $n$ ) y contenido volumétrico del aceite lubricante ( $q_{al}$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silícea, inicialmente contaminadas con aceite lubricante, luego del lavado con distintas soluciones.	216
Tabla 10.5: Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y porosidad ( $n$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silícea, inicialmente contaminadas con aceite de parafina, luego del lavado mediante flujo de vapor de agua.	224
Tabla 10.6: Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), porosidad ( $n$ ), y permitividad real ( $k'$ ) de muestras de arena silícea inicialmente contaminadas con aceite	

de parafina. Las mismas fueron lavadas mediante flujo de vapor de agua, y se les agregó agua deionizada hasta obtener una saturación completa ( $S = 1$ ). 226

Tabla 10.7: Procedimiento analítico y experimental para determinar el contenido de fluidos orgánicos en suelos a partir de mediciones dieléctricas. 232

Tabla 10.8: Permitividad dieléctrica a la frecuencia de 200 MHz de las mezclas de arena silíceas con agua, agua-detergente, agua-detergente-alcohol, aceite de parafina, y aceite lubricante, para un contenido volumétrico de la fase fluida de  $q = 0,4$ . Datos obtenidos a partir de las Figuras 9.11, 9.29, 9.30 y 10.3.a y b. 233

Tabla 10.9: Volumen residual de aceite de parafina en los poros de la arena al finalizar la extracción del contaminante utilizando distintas técnicas de remediación. Valores calculados a partir de mediciones dieléctricas. 236

Tabla 11.1: Coeficiente de reflexión calculado para diferentes posibles interfases en suelos arenosos contaminados para frecuencias entre 20 MHz y 1,3 GHz. 243

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### **1.1 PLANTEO DEL PROBLEMA**

El crecimiento poblacional y las actividades industriales desarrolladas durante este siglo provocan que millones de toneladas de residuos municipales e industriales sean arrojados anualmente a la atmósfera, a las corrientes de aguas y/o enterrados, contaminando el ambiente o el ecosistema.

Existen muchos tipos de contaminantes y formas de contaminación que entran en contacto con el suelo debido a las actividades del hombre. Estos se convierten posteriormente en fuentes de contaminación de aguas superficiales o subterráneas, con los consecuentes riesgos para la sustentación de la vida humana y la función ecológica del agua en el medio ambiente. Los tipos de contaminantes comúnmente encontrados pueden clasificarse en compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos. Las sustancias orgánicas conocidas como contaminantes son los hidrocarburos, aromáticos, oxigenados, y con elementos específicos (tales como nitrógeno, fósforo, azufre, cloro, etc.) y los microorganismos. Por otro lado, los compuestos orgánicos pueden resumirse principalmente en dos grupos: productos orgánicos naturales y productos orgánicos químicos (Schwille, 1984). Los primeros provienen del petróleo y sus derivados y los segundos de la industria química. Generalmente, estos últimos se originan a partir de la fabricación de detergentes, solventes, lubricantes, plásticos, insecticidas, combustibles, pinturas, herbicidas, fungicidas, insecticidas, desengrasadores, etc. Los componentes inorgánicos como los metales y cationes, no metales y aniones y radionucleidos, generalmente, provienen de efluentes industriales y residuos de minas, de reactores nucleares, pinturas, aleaciones, etc.

De acuerdo con la oficina de asesoramiento tecnológico del congreso de los Estados Unidos, algunas de las fuentes más usuales de contaminación de agua son las pérdidas originadas en: tanques sépticos, tanques de almacenamiento de combustibles, tuberías para inyectar fluidos

residuales por debajo del nivel de aguas subterráneas, depósitos de residuos, y conductos para la explotación y transporte de derivados del petróleo. Adicionalmente, puede ser significativa la irrigación y percolación de contaminantes atmosféricos, como pesticidas, fertilizantes, químicos, etc. (Office of Technology Assessment, 1984; Fetter, 1993).

Estudios realizados en el territorio de los Estados Unidos indican que los nitratos, pesticidas, compuestos orgánicos volátiles y los productos derivados del petróleo se encuentran dentro de los contaminantes peligrosos para la calidad del agua subterránea encontrados con más frecuencia (National Quality Inventory, 1988 Report to Congress, EPA, 1990; Fetter, 1993). En este contexto, tiene fundamental importancia el control y seguimiento de la contaminación con fluidos orgánicos debajo de la superficie de la tierra, como así también el tratamiento de los medios contaminados. Estos tipos de problemas son objeto de estudios interdisciplinarios donde la Geotecnia tiene una función muy importante en el control de la contaminación, el estudio de la migración de contaminantes en la masa de suelo, la impermeabilización y control de los lugares de deposición de residuos, tratamiento de los suelos contaminados y en la detección y remoción de contaminantes del suelo.

Para la detección de contaminantes en suelos los métodos existentes se basan en el análisis del líquido intersticial de muestras de suelos obtenidas in situ. En este proceso se corre el riesgo que durante la extracción y análisis de la muestra se produzca la contaminación de la misma. Por otro lado, los resultados obtenidos son, por lo tanto, relativos a pocas muestras siendo dificultoso extenderlos a todo el medio.

Entre las técnicas de laboratorio más usuales hasta el momento para el análisis de contaminantes orgánicos son la cromatografía gaseosa y la espectrometría de masa. Estos métodos se utilizan en forma combinada en donde el primero permite separar los diferentes componentes y el segundo permite identificar y cuantificar cada uno de ellos. Una alternativa para la detección de orgánicos es el método de hidrocarburos de petróleo totales en donde se hace un análisis infrarrojo de una muestra y se comparan los resultados con muestras preparadas con concentraciones de contaminantes conocidas. Estos análisis son muy precisos pero son lentos y no pueden ser realizados in situ. Por otro lado son costosos y no permiten la determinación de la extensión de la zona contaminada.

Respecto de los métodos de extracción de contaminantes del suelo, las dificultades son mayores debido a: las heterogeneidades de los acuíferos naturales, la necesidad de conocer la localización y naturaleza del contaminante, y la dificultad de movilizar ganglias para disminuir la saturación residual del suelo con el orgánico. Algunas de las técnicas que se utilizan en la actualidad son: la bioremediación o biodegradación, la extracción mediante flujo de vapor, lavado de suelos con surfactantes y alcoholes y la vitrificación in situ (Grubb y Sitar, 1995, Arman, 1992).

Los procesos biológicos (biodegradación) consisten en favorecer la metabolización de microorganismos y degradación de hidrocarburos situados debajo de la superficie de la tierra (Demque et al., 1997 y Huesemann, 1994). Esta técnica puede ser utilizada a bajas temperaturas (Margesin y Schinner, 1997), y se puede utilizar en forma simultánea con otros métodos de remediación tales como el lavado del suelo (Bhandari et al., 1994) o la extracción mediante vapor (Capuano y Johnson, 1996). Los métodos de lavado del suelo consisten en la remoción del contaminante mediante flujo. En este caso, se produce el desplazamiento del fluido que se encuentran en los poros del suelo favorecido por la adición de surfactantes y agentes capaces de aumentar la solubilidad y remoción de los orgánicos (ej. Martel et al., 1998). Los métodos de extracción por vapor consisten en la vaporización de los hidrocarburos volátiles (ej. Baldwin et al., 1996 y Widdowson et al., 1997). El aumento de la temperatura produce, además, una disminución de las tensiones interfaciales y viscosidad y un aumento de la actividad bacteriana por lo cual el fluido orgánico puede ser removido con mayor facilidad.

Las herramientas geofísicas utilizadas en la geotecnia pueden ser aplicadas en estudios ambientales, especialmente para la detección de contaminantes debajo de la superficie de la tierra como así también en el control de la extracción del mismo o remediación. Los métodos de prospección geofísica basados en ondas electromagnéticas utilizan las propiedades dieléctricas, conductivas y magnéticas del suelo con el objeto de identificar, localizar y cuantificar diferentes estratos geológicos, presencia de agua subterránea, presencia de contaminantes y/o presencia de objetos enterrados. Muchos investigadores han centrado su atención en utilizar métodos no destructivos para la detección de contaminantes orgánicos en suelo o agua. Mazac et al. (1990) utilizaron la resistividad eléctrica con el objeto de determinar contaminación de suelo con petróleo. Para frecuencias menores a veinte kilohertz,

McNeill (1990) presentó las ventajas y desventajas de los distintos métodos electromagnéticos en estudios sobre aguas subterráneas.

Algunas de las técnicas geofísicas más utilizadas son: el método denominado potencial propio o “self-potential”, métodos basados en mediciones de resistencia eléctrica, polarización inducida, georadar o “ground penetrating radar (GPR)” etc. Una descripción de estos métodos puede encontrarse en el manual “Geophysical Exploration for Engineering and Environmental Investigations” (US Army Corps of Engineers, 1995). En el intervalo de frecuencias de interés de este trabajo, desde el megahertz hasta el gigahertz, los métodos utilizados consisten básicamente en el georadar GPR (tanto de superficie como de pozo) y la reflectometría en el dominio de tiempo o “Time Domain Reflectometry (TDR)”.

El GPR detecta los cambios en la permitividad dieléctrica del suelo. El principio de funcionamiento consiste en la emisión de una onda electromagnética en la superficie de la tierra, y la medición de las ondas electromagnéticas reflejadas mediante una antena receptora de una determinada frecuencia. La reflexión de ondas se produce cuando las mismas encuentran materiales con diferentes propiedades electromagnéticas. Los estudios más significativos utilizando GPR han sido realizados por Annan (1992). El TDR se basa en la medición del tiempo de viaje de una onda electromagnética que se propaga a través de una línea de transmisión de longitud conocida. La línea de transmisión termina en contacto con el suelo, por lo que la onda se refleja en función de la permitividad del suelo. La presencia de diferentes fluidos dentro de la masa de suelo producen variaciones en la permitividad dieléctrica del mismo modificando los tiempos de viaje de las ondas electromagnéticas. Una aplicación de esta técnica utilizando análisis de frecuencia ha sido desarrollada por Friel y Or (1999).

Intentos de utilizar el GPR como herramienta de medición no invasiva para la detección de contaminantes orgánicos fueron realizados por Barber y Morey (1994) y Redman et al. (1994). Brewster et al. (1995) realizaron un estudio del desplazamiento controlado de contaminantes orgánicos en suelos utilizando mediciones de resistividad, TDR, GPR de pozo y GPR de superficie. En todos los casos, los autores realizaron análisis experimentales y compararon los resultados obtenidos con modelos de predicción con el objeto de determinar la presencia de contaminantes. Algunas de las dificultades encontradas por estos autores fueron

las anomalías producidas por películas delgadas de hidrocarburos, los efectos producidos por la saturación parcial del suelo con agua, que dificulta la detección de los fluidos orgánicos, y las heterogeneidades de los acuíferos naturales. Sin embargo, las propiedades dieléctricas aún parecen ser útiles para la detección de hidrocarburos si se analiza la magnitud de las ondas reflejadas en estratos contaminados y se compara la misma con la magnitud de las ondas reflejadas en estratos similares no contaminados (Barber y Morey, 1994).

La aplicación de las ondas electromagnéticas en el estudio de suelos y materiales permite conocer propiedades de los mismos en forma no destructiva. Cuando el suelo es colocado en presencia de un campo eléctrico se produce un reordenamiento de elementos cargados o de aquellos elementos cuyo centro de las cargas positivas no coincide con el de las cargas negativas. Debido a los enlaces entre átomos y las interacciones con moléculas, algunos elementos sólo pueden desplazarse limitadamente u orientarse mientras que otros se desplazan contribuyendo al fenómeno de conducción eléctrica.

Estos mecanismos ocurren a diferentes intervalos de frecuencia y contribuyen a modificar la permitividad dieléctrica compleja del suelo. La parte real de la misma representa la capacidad del material de polarizarse u orientarse en presencia de campos eléctricos, mientras que la parte imaginaria representa las pérdidas debido a la polarización y a la conducción eléctrica. En el caso de suelo, al estar compuesto por varias fases (partícula, aire, agua, contaminantes) la permitividad dieléctrica del mismo dependerá de la permitividad de cada uno de sus componentes. Para mezclas de dos fases se han desarrollado diferentes modelos que permiten predecir la permitividad de un material en función del contenido volumétrico y la permitividad de cada una de las fases. Van Beek (1967) presentó una recopilación de modelos de mezclas para sistemas compuestos por dos fases a frecuencias próximas al gigahertz.

Las propiedades dieléctricas de mezclas de suelo agua en todo el rango de frecuencias han sido muy bien estudiadas en la literatura (de Loor, 1968; Arulanandan y Smith, 1973; Hipp, 1974; Wang, 1980; Knight y Nur, 1987; Rinaldi y Francisca, 1999a). Los autores observaron que la permitividad dieléctrica es dependiente de la composición de fases, de la mineralogía del suelo, la forma y orientación de partículas y la interacción entre partículas y el fluido intersticial. Estos estudios han permitido formular modelos para el estudio de la permitividad dieléctrica de suelos que permiten simular el comportamiento de mezclas en el intervalo de

frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz (ej. Sachs y Spiegler, 1964; Thevanayagam, 1995; Wobschall, 1977).

A pesar de las numerosas investigaciones geofísicas, pocos estudios han sido realizados respecto a las propiedades dieléctricas de suelos contaminados con fluidos orgánicos. Börner et al. (1993) utilizaron las propiedades eléctricas de suelos en estudios de contaminación. Rinaldi y Redolfi (1996) determinaron el efecto de componentes no polares en la permitividad dieléctrica del suelo para frecuencias de hasta 10 kilohertz, mientras que Kaya y Fang (1997) lo hicieron para frecuencias hasta trece megahertz. Estudios sobre las propiedades eléctricas de suelos contaminados con orgánicos en el intervalo de frecuencia del megahertz han sido presentados por Santamarina y Fam (1997) y Darayan et al. (1998). En el primer caso, los autores estudiaron la permitividad dieléctrica de suelos mezclados con fluidos orgánicos e inorgánicos concluyendo que en suelos finos la permitividad dieléctrica de una mezcla compuesta por tres fases (partícula, agua y contaminante) es sensible a la distribución de fases. Por otro lado, el trabajo realizado por Darayan et al. (1998) consistió en la medición y comparación del cambio en la conductividad eléctrica y permitividad dieléctrica en muestras de suelo en estado natural cuando las mismas fueron impregnadas con contaminantes orgánicos. En todos los estudios realizados por diferentes autores no se consideró la posibilidad de existencia del aire como una fase adicional.

## **1.2 OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO**

Los objetivos fundamentales de este estudio son:

- a) Revisar los mecanismos de interacción entre contaminantes orgánicos y geomateriales.
- b) Verificar la posibilidad de utilizar las ondas electromagnéticas para identificar la presencia de contaminantes orgánicos en suelos de una forma rápida y expeditiva.
- c) Calibrar modelos de mezclas de fases que permitan predecir el nivel de contaminación en el suelo a partir de la evaluación y determinación de las propiedades dieléctricas de suelos contaminados.



- d) Establecer los límites de detección de contaminantes utilizando métodos geofísicos basados en ondas electromagnéticas una vez conocidas las propiedades dieléctricas de mezclas de suelo con contaminantes orgánicos.
- e) Determinar la efectividad de distintos métodos de remoción de contaminantes utilizando las propiedades dieléctricas del suelo.

### **1.3 ORGANIZACIÓN Y LINEAMIENTOS DE LA TESIS**

En el Capítulo 2 se presenta brevemente un estado del conocimiento relativo a los mecanismos de interacción entre contaminantes orgánicos y superficies minerales sólidas. Se presentan los mecanismos de contaminación y remoción de contaminantes a nivel de superficie. En este aspecto, se busca determinar cuales son los motivos por los cuales una película de contaminante recubriendo una superficie mineral (partícula de suelo o roca) puede romperse y separarse de ella durante la extracción del contaminante.

En el Capítulo 3 se presenta un resumen de los mecanismos de desplazamiento de fluidos no miscibles dentro de la masa de suelo. En el mismo, se analizan las fuerzas actuantes en el desplazamiento de contaminantes orgánicos en un sistema poroso, y se revisan los modelos numéricos de redes de poros que se utilizan para resolver el problema de flujo multifase en el suelo.

En el Capítulo 4 se describe la interacción de las ondas electromagnéticas con materiales. Para ello se explican las ecuaciones constitutivas y como se obtiene la solución de la ecuación diferencial de propagación de ondas en medios homogéneos e isotrópicos. Además, se describen las propiedades electromagnéticas de materiales y la propagación de ondas en medios no homogéneos.

En el Capítulo 5 se estudia la permitividad dieléctrica de suelos con diferentes contenidos de humedad. Se presenta en forma sintética el estado actual de conocimientos sobre la permitividad dieléctrica de los suelos para frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz. Se presenta una revisión de los mecanismos de polarización y se discute como éstos modifican la permitividad del suelo a diferentes intervalos de frecuencia. También se

describen diferentes modelos de mezclas para el cálculo de la permitividad dieléctrica de materiales compuestos por más de dos fases (partículas, aire y agua).

El Capítulo 6 se dedica al estudio de la permitividad dieléctrica de contaminantes orgánicos y mezclas de suelos con contaminantes orgánicos. En este aspecto, se presenta una breve recopilación de los trabajos más relevantes publicados en la literatura.

En el Capítulo 7 se presenta una descripción detallada de los experimentos y mediciones realizadas en este trabajo. Se describen los instrumentos utilizados en las mediciones, los materiales y los procedimientos experimentales de los estudios de interacción de contaminantes con superficies sólidas. Así mismo, se describen los equipos utilizados para la medición de propiedades dieléctricas y las metodologías de medición empleadas. Se detalla los procedimientos de ensayos, la preparación de las muestras y los problemas encontrados durante la ejecución de los mismos. Se intenta, además, describir los posibles errores y limitaciones de los resultados experimentales obtenidos.

En el Capítulo 8 se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el mojado, con líquidos orgánicos y agua, de superficies minerales sólidas frecuentemente encontradas en la naturaleza. En este Capítulo se presentan también resultados obtenidos en la limpieza de contaminantes a nivel de superficie utilizando mediciones eléctricas y observaciones mediante un microscopio óptico. Mediante este estudio, se evaluó la hidrofobicidad de diferentes superficies minerales. Por otro lado, se presenta un estudio numérico del mecanismo de desplazamiento de fluidos no miscible en medios porosos. Para ello, se desarrolló un modelo de redes de poros y se estudió el efecto de la distribución espacial del tamaño de los poros y de las tensiones interfaciales en la saturación residual de un contaminante orgánico desplazado por un fluido mojante.

En el Capítulo 9 se estudia la permitividad dieléctrica de suelos con diferentes contenidos volumétricos de agua y de contaminantes orgánicos. Se implementan y analizan distintos modelos de mezclas para evaluar la permitividad dieléctrica de suelos húmedos y contaminados. A partir de los modelos de mezclas, se estudia el efecto de la porosidad, tipo de contaminante, mineralogía de las partículas, y frecuencia en la permitividad dieléctrica de

suelos contaminados con orgánicos. Por otro lado, se discute y evalúa la posible detección de contaminantes orgánicos en suelos a partir de mediciones dieléctricas.

El Capítulo 10 presenta un estudio de laboratorio sobre la remediación de suelos contaminados con fluidos orgánicos. Para ello, se utilizaron diferentes técnicas para la extracción de contaminantes: lavado del suelo con agua, detergente y alcohol, y extracción por vapor de agua. A partir de mediciones dieléctricas se pudo monitorear el desplazamiento del contaminante por el agente de limpieza. Adicionalmente, con la ayuda de los modelos de mezclas (implementados en el Capítulo 9) se evalúa la eficiencia de los distintos métodos para remover contaminantes del suelo. Por último, se desarrolla una técnica de análisis que permite cuantificar la presencia de orgánicos determinando la permitividad dieléctrica del suelo.

En el Capítulo 11 se presenta una investigación experimental mostrando posibles aplicaciones del presente estudio en el campo de la ingeniería geotécnica. Se utiliza un georadar (GPR) para detectar contaminantes orgánicos en el suelo en forma no destructiva. Se determinan los cambios en las propiedades dieléctricas del suelo que son necesarios para que sectores contaminados puedan ser detectados con el GPR. Se analizan y discuten las limitaciones del GPR para monitorear derrames de contaminantes o procesos de remediación de suelos.

Finalmente, en el Capítulo 12 se discuten las conclusiones fundamentales del presente trabajo, las perspectivas de investigación sobre la detección de contaminantes utilizando las propiedades dieléctricas del suelo y se formulan recomendaciones para futuros estudios.

## **CAPÍTULO 2**

# **INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SUPERFICIES MINERALES SÓLIDAS**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

La interacción entre distintas fases de dos o más elementos no miscibles o parcialmente miscibles que entran en contacto se denomina “fenómeno de interfases”. El fenómeno de interfases resulta de interés en el estudio de suelos contaminados y la posible remediación de los mismos. Al nivel de microescala, en los sistemas de partículas, es necesario estudiar la interfase entre la superficie sólida (ej. una partícula de suelo), un fluido (ej. agua, electrolito o contaminante) o un gas (ej. aire). De esta manera puede estudiarse cómo un fluido moja la superficie de la partícula con mayor facilidad que otro y a través de ello estudiar la propagación o remoción de contaminantes del suelo.

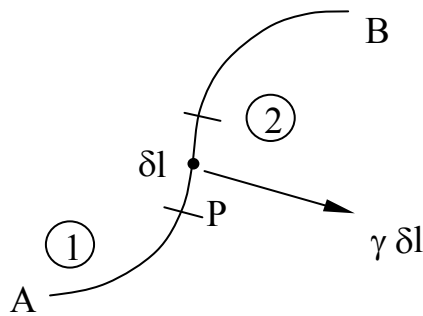
En la limpieza y recuperación de materiales porosos contaminados, debe considerarse tanto la eliminación del fluido contaminante de los poros como de la superficie mineral. En este aspecto es necesario considerar por un lado el efecto de las fuerzas gravitatorias o debido a la diferente densidad de los materiales, el efecto de la acción capilar gobernado por la tensión interfacial y el ángulo de contacto entre fluidos no miscibles y los efectos viscosos en problemas de flujo. Por otro lado, se deben considerar las acciones superficiales y comportamiento liofóbico-liofílico del mineral. Esto último implica tener en cuenta la avidez de los fluidos por mojar una superficie sólida, siendo estos fenómenos de importancia en el estudio de los mecanismos de detergencia de suelos contaminados con derivados del petróleo y en la selección de los métodos de limpieza de los suelos.

## 2.2 TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFASES

Cuando dos fluidos (no miscibles o solubles parcialmente) entran en contacto, los mismos están separados por una superficie delgada denominada interfase. Las posibles interfases entre materiales que se encuentran en estado sólido, líquido y gaseoso son:

Líquido - Gas  
Líquido - Líquido  
Líquido - Sólido  
Gas - Sólido  
Sólido - Sólido

Con el objeto de definir la tensión en un punto de la superficie entre las fases, Defay y Prigogine (1966) imaginaron una curva  $\overline{AB}$  en la superficie pasando a través del punto (P) y que divide a la misma en dos regiones (Figura 2.1). A lo largo de un elemento  $\delta l$  perteneciente a  $\overline{AB}$ , el elemento (2) ejerce una fuerza ( $\gamma \delta l$ ) tangencial a la superficie, donde  $\gamma$  es la tensión interfacial en el punto considerado.



**Figura 2.1:** Definición de la tensión superficial en un punto “P” sobre la línea  $\overline{AB}$  definida en la superficie de la interfase (Defay y Prigogine, 1966).

Si sobre la superficie de la interfase se plantea la condición de equilibrio mecánico, es posible obtener la ecuación de Laplace (ver por ejemplo Defay y Prigogine, 1966). Esta ecuación plantea el equilibrio mecánico entre dos fluidos que se encuentran a diferente presión en sistemas estacionarios y a temperatura constante debido a la existencia de la tensión superficial de una superficie arbitraria:

$$P'' - P' = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (2.1)$$

en donde  $P'$  es la presión del fluido sobre el lado cóncavo de la superficie,  $P''$  es la presión del fluido sobre el lado convexo de la misma (siendo mayor que  $P'$ ),  $\gamma$  es la tensión interfacial,  $R_1$  y  $R_2$  son los radios de curvatura de la superficie y  $r_m$  el radio de curvatura medio de la misma. Nótese que la ecuación de Laplace es sólo válida sobre la superficie de la interfase y en donde las fuerzas gravitatorias se consideran despreciables.

La tensión superficial de un fluido es uno de los parámetros fundamentales que determina la facilidad con la cual el mismo puede extenderse sobre una superficie sólida. Existen diversos métodos para determinar la tensión superficial de un fluido (ver por ejemplo Shaw, 1977; Ross y Morrison, 1988; Adamson y Gast, 1997). Una alternativa sencilla para determinar la tensión superficial ( $\gamma$ ) [N/m] de un fluido es mediante el “método del tubo capilar” en donde un capilar (de radio  $r$ ) es colocado en un fluido de densidad conocida ( $\delta$ ) que sube o se deprime una altura ( $h$ ):

$$\gamma = \frac{\delta r g h}{2} \quad (2.2)$$

en donde  $g \approx 9.81 \text{ m/s}^2$  es la aceleración de la gravedad. Valores de tensiones superficiales de una amplia variedad de fluidos puede encontrarse en CRC Handbook (1988). La tensión superficial es una propiedad del fluido, pero no es una constante sino que depende de factores como por ejemplo curvatura de la superficie, la composición de las fases y la temperatura (ver Adamson y Gast, 1997).

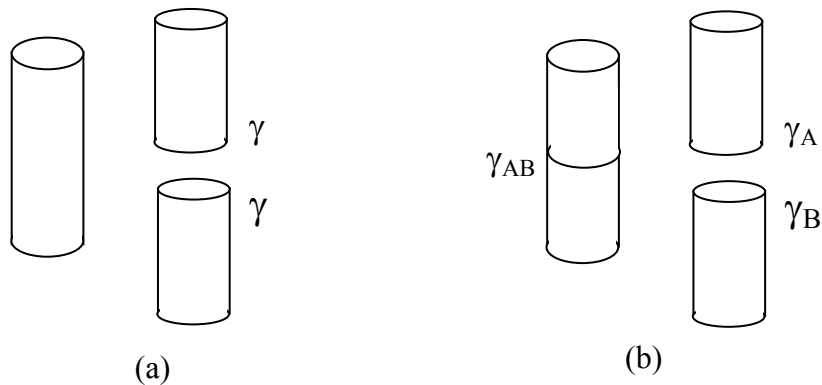
A partir de la tensión superficial, es posible definir para fluidos el *trabajo de cohesión* como “ $n$ ” veces la tensión superficial, siendo  $n$  el número de nuevas áreas creadas (Berg, 1993). Por ejemplo, si un fluido es dividido creando dos nuevas superficies (ver Figura 2.2), el trabajo de cohesión  $W_c$  se define como:

$$W_c = 2\gamma \quad (2.3)$$

En el caso de sistemas binarios, en los cuales entran en contacto dos fluidos no miscibles “A” y “B”, entre las dos capas existe una “tensión interfacial”  $\gamma_{AB}$ . Se define como *trabajo de adhesión* ( $W_a$ ) a la fuerza necesaria para crear dos nuevas superficies o para romper una interfase entre ambos (Ver Figura 2.2).

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.4)$$

donde  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  y  $\gamma_{AB}$  son la tensión interfacial de las interfases entre el elemento “A” y el aire, entre el elemento “B” y el aire y entre el elemento “A” y elemento “B” respectivamente. Este parámetro es importante en el estudio de suelos contaminados por fluidos no miscibles con el agua (por ejemplo derivados del petróleo), ya que los procesos de remediación requieren vencer el trabajo de adhesión entre las partículas de suelo o del agua y el contaminante.



**Figura 2.2:** Esquemas representativos de los trabajos de cohesión (a) y de adhesión (b).

Cuando se produce el derrame de un fluido sobre otro, se define un coeficiente de extensión ( $S_{BA}$ ) que indica la facilidad con la cual la fase “B” puede mojar o extenderse sobre la fase “A”:

$$S_{AB} = W_a - W_c = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.5)$$

Para  $S_{AB} > 0$ , el fluido “B” moja al “A”, de lo contrario “B” es mojado por “A”.

### 2.2.1 Análisis Termodinámico de los Fenómenos de Interfases

A partir de estudios termodinámicos, es común relacionar la “tensión superficial” o “tensión interfacial” con la energía libre de superficie o de Gibbs. Si se adopta un sistema ideal compuesto por dos fases que permanecen homogéneas hasta la superficie que las divide y el espesor de la interfase es nulo o despreciable, la energía libre de superficie ( $f$ ) por unidad de área esta definida por:

$$f = u - T s = \frac{F}{A} \quad (2.6)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $A$  es el área de la superficie [ $m^2$ ],  $F$  representa la energía libre de superficie,  $u = U/A$  es la energía del sistema, y  $s = S/A$  es la entropía del mismo. A partir del primer y segundo principio de la termodinámica es posible obtener una expresión para la tensión interfacial entre dos fluidos en contacto (Defay y Prigogine, 1966):

$$\gamma = f - \sum_i \Gamma_i \mu_i \quad (2.7)$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial,  $f$  es la energía libre de superficie por unidad de área,  $\Gamma_i$  es el número de moles adsorbidos del elemento  $i$  por unidad de área,  $\mu_i$  es el potencial químico del elemento  $i$  y representa la contribución a la energía por la adición de  $n$  moles del elemento considerado. A partir de la ecuación (2.7) puede observarse que la tensión superficial es numéricamente igual a la energía libre de superficie sólo cuando en la interfase se establece un equilibrio físico-químico ( $\sum_i \Gamma_i \mu_i = 0$ ).



Diferenciando las expresiones (2.6) y (2.7), operando y utilizando el teorema de Euler, se obtiene la ecuación diferencial de adsorción de Gibbs para presión constante y sistemas en equilibrio (Lyklema, 1991a):

$$\delta\gamma = -s \delta T - \sum_i \Gamma_i \delta\mu_i \quad (2.8)$$

Esta ecuación permite relacionar las interpretaciones mecánica y termodinámica de los fenómenos de interfases.

### ***2.2.2 Efecto de los Agentes con Actividad Superficial en las Tensiones Interfaciales***

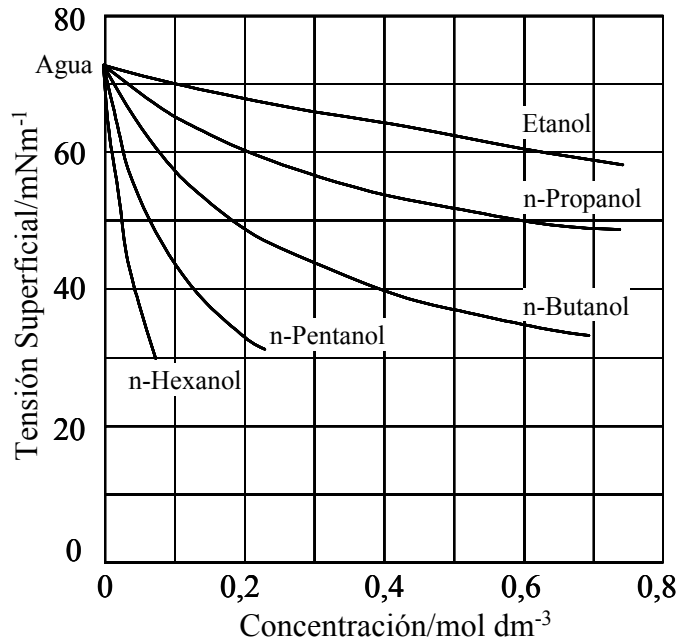
Cuando se adiciona un soluto a un fluido, se modifica la tensión superficial del mismo según la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.8). En este caso, una monocapa de adsorbato o surfactante debe estar adsorbida en la interfase. Debido a ello, la tensión interfacial es menor respecto a la interfase virgen y es posible entonces definir una presión de superficie ( $\pi$ ) que cuantifica la disminución de la presión interfacial debido a la presencia de una monocapa adsorbida:

$$\pi = \gamma_{solv} - \gamma_{soluc} \quad (2.9)$$

en donde  $\gamma_{solv}$  representa la tensión interfacial de la interfase limpia y  $\gamma_{soluc}$  la misma en presencia de un adsorbato. En Defay y Prigogine (1966) y Lyklema (1991b) pueden encontrarse casos particulares de la ecuación de adsorción de Gibbs para líquido-líquido, sólido-gas, soluciones diluidas en sólidos, sales disociadas en soluciones de aire-agua, electrolitos, etc.

Las moléculas de los alcoholes, surfactantes y ácidos grasos están compuestas por una parte no polar que tiene afinidad con el agua y otra parte hidrocarbonada hidrofóbica que se orienta hacia la fase compuesta por vapor o fluidos orgánicos. La tendencia de estas moléculas con actividad superficial a acumularse en las interfases modifica la tensión interfacial de los

fluidos (ecuación 2.9). En la Figura 2.3 se muestra el efecto de la adición de alcoholes grasos en la tensión superficial del agua (Shaw, 1977).



**Figura 2.3:** Tensión superficial de disoluciones acuosas de alcoholes a 20 °C (Shaw, 1977).

Las tensiones interfaciales gobiernan el fenómeno de mojado de superficies sólidas, minerales, y fábrica del suelo. Modificando las tensiones interfaciales puede favorecerse el desplazamiento de contaminantes orgánicos en el suelo (Martel et al., 1998). Debido a ello, algunas de las técnicas utilizadas para extraer hidrocarburos del suelo utilizan surfactantes y alcoholes ya que los mismos favorecen el mojado de la fábrica del suelo y la extracción del contaminante (Abdul et al., 1990; Pennell et al., 1993; Abriola et al., 1993).

### **2.3 MOJADO DE SUPERFICIES SÓLIDAS**

La facilidad con la cual un fluido moja una superficie sólida se denomina mojabilidad. Este parámetro depende fundamentalmente de las tensiones interfaciales y de la viscosidad del fluido (Corey, 1986). Por esta razón, cuando dos fluidos no miscibles (agua y un

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 el aire, y posteriormente es desplazado por el agua.

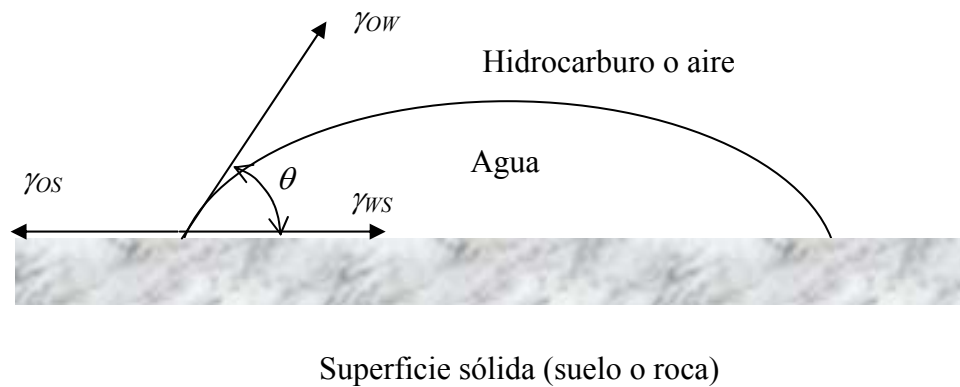
Cuando una superficie mineral se encuentra en presencia de dos fluidos, el fluido en contacto con la superficie se denomina fluido mojante, mientras que el otro se denomina fluido no mojante. En general, con suficiente tiempo, los contaminantes orgánicos pueden ser removidos de las superficies minerales ya que la mayoría de los suelos tienen mayor afinidad por el agua que por los fluidos orgánicos (Corey, 1986). Sin embargo, algunas partículas minerales pueden tener mayor afinidad por un fluido orgánico (Morrow, 1990). Por ejemplo en algunos casos la calcita, limolita y dolomita muestran mayor tendencia a ser mojadas por los fluidos orgánicos que por el agua, mientras que en los minerales de cuarzo el comportamiento es el opuesto. Cuando un suelo o superficie mineral tiene mayor afinidad por los fluidos orgánicos que por el agua, se debe a que la superficie mineral ha adsorbido agentes que repelen el agua como silicona, asfaltenos o compuestos polares parcialmente solubles en agua (Corey, 1986; Morrow, 1990).

Diferentes métodos son utilizados para definir la mojabilidad de suelos y rocas. Anderson (1986) y Dullien (1992) presentaron una recopilación de los distintos métodos para determinar “la mojabilidad”. Los autores presentaron además, las ventajas y limitaciones de cada una de las técnicas utilizadas. Para determinar la facilidad con la cual un fluido moja una superficie sólida se utiliza generalmente el método del ángulo de contacto (Morrow, 1990). Este método permite determinar cuando un contaminante puede modificar las condiciones de mojado de una superficie sólida y estudiar al mismo tiempo la influencia de la temperatura, presión, composición química y pH del fluido durante el mojado.

En sistemas de más de una fase donde alguna de ellas se encuentra en estado sólido, se define el ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la superficie del líquido mojante y el sólido como sigue (ver Figura 2.4):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{OS} - \gamma_{WS}}{\gamma_{OW}} \quad (2.10)$$

en donde  $\gamma_{os}$  es la tensión interfacial ente la superficie sólida y el fluido no mojante (gas o hidrocarburo),  $\gamma_{ws}$  es la tensión interfacial entre la superficie sólida y el líquido mojante (agua) y  $\gamma_{ow}$  es la tensión interfacial ente el fluido no mojante y el fluido mojante. La ecuación (2.10) relaciona el ángulo de contacto con las tensiones interfaciales de las tres fases en contacto (sólido, fluido mojante y fluido no mojante o aire), y se denomina ecuación de Young por haber sido el primero en formularla en el año 1805. En una superficie sólida, distintos fluidos tendrán diferente ángulo de contacto; lo mismo ocurre para un mismo fluido en distintas superficies. Ethington (1990) presentó resultados de mediciones de ángulos de contacto entre veintidós fluidos y la superficie sólida de mineral de cuarzo, calcita, biotita y montmorillonita cálcica de interés a este estudio.



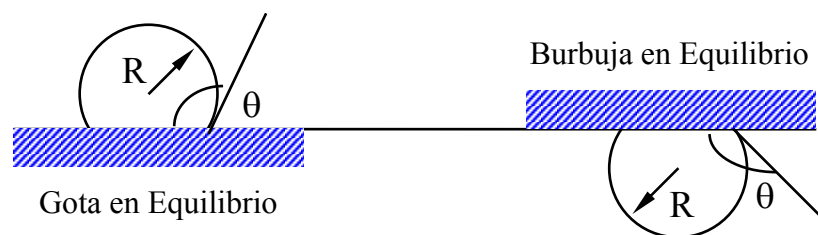
Fluido mojante	Ángulo de Contacto $\theta$	Representación esquemática
Agua	$0^\circ$ a $65^\circ / 75^\circ$	
Neutro	$65^\circ / 75^\circ$ a $105^\circ / 120^\circ$	
Hidrocarburos	$105^\circ / 120^\circ$ a $180^\circ$	

**Figura 2.4:** Definición del ángulo de contacto. Rangos usuales para definir la mojabilidad de una superficie sólida según Anderson (1986).

Nótese que en el mojado de una superficie sólida, el ángulo  $\theta$  definido en la Figura 2.4 puede variar entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ . Cuando  $0^\circ < \theta < 65^\circ$  a  $75^\circ$  la tensión interfacial sólido-hidrocarburo es mayor que entre el sólido-agua por lo cual, esta última moja la superficie del sólido (líquido mojante), cuando  $65^\circ$  a  $75^\circ < \theta < 105^\circ$  a  $120^\circ$  la superficie presenta una mojabilidad neutra, y para  $105^\circ$  a  $120^\circ < \theta < 180^\circ$  el agua no puede extenderse sobre la superficie sólida (líquido no mojante). La condición de equilibrio de una línea de contacto en la interfase entre tres elementos se cumple sin necesidad de que exista una superficie sólida (ver por ejemplo Dullien 1992). De lo expuesto surge que el ángulo de contacto  $\theta$  entre la superficie sólida y el líquido puede ser tomado como una medida relativa de la liofobicidad (hidrofobicidad en el caso que el fluido sea agua) de la superficie sólida.

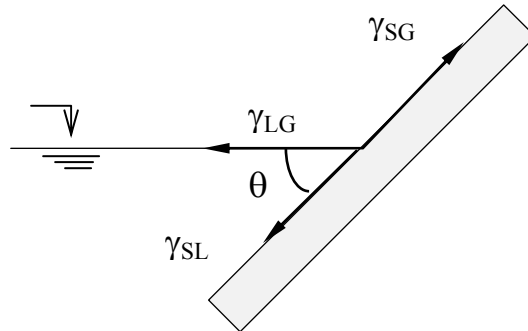
El comportamiento de partículas coloidales, los fenómenos de interfases y las fuerzas viscosas son importantes en los procesos de recuperación de petróleo en pozos de bombeo y en las técnicas de remediación de suelos y extracción de contaminantes. Basu y Sharma (1996) determinaron el efecto de la mojabilidad de la superficie sólida en la fuerza necesaria para extraer el fluido de la misma.

Uno de los métodos utilizados para la determinación de la tensión interfacial entre superficies sólidas y fluidos es el de la medición del ángulo de contacto de una gota en equilibrio sobre la superficie sólida. La medición de los ángulos puede realizarse a través de goniómetros o por medio de fotografías o filmaciones con análisis digital de las mismas. La precisión en la determinación del ángulo de contacto depende de los cuidados que se tenga en la preparación de la superficie sólida y en la metodología utilizada. En la Figura 2.5 se muestra un esquema del uso de gotas y burbujas para la determinación del ángulo de contacto.



**Figura 2.5:** Determinación del ángulo de contacto a partir de la medición directa en una gota o una burbuja.

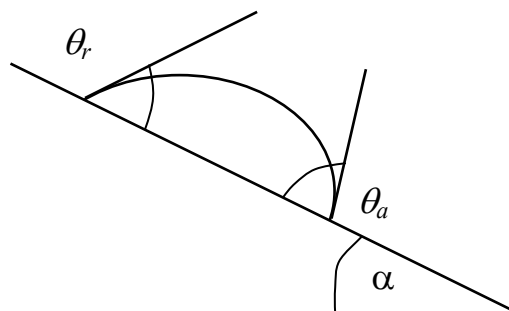
Una alternativa sencilla para la medición de ángulos de contacto es introducir una placa del material sólido en el fluido y rotarla hasta que la superficie libre del fluido permanezca horizontal y en equilibrio (ver Figura 2.6).



**Figura 2.6:** Determinación del ángulo de contacto mediante el método de la placa móvil.

### 2.3.1 Histéresis en el Ángulo de Contacto

Una dificultad en definir el ángulo de contacto en una interfase se debe a que el mismo depende de la interacción física entre el fluido y el sólido. En este sentido, el ángulo de contacto de un fluido avanzando sobre una superficie sólida es mayor que la del mismo fluido cuando está siendo desplazado. La Figura 2.7 muestra el ángulo de avance ( $\theta_a$ ) y el de retroceso ( $\theta_r$ ) para un fluido sobre un plano inclinado.



**Figura 2.7:** Ángulo de contacto de avance ( $\theta_a$ ) y de retroceso ( $\theta_r$ ) de un fluido sobre un plano inclinado.

La histéresis es utilizada para designar la dependencia del ángulo de contacto con la historia del sistema, en particular sobre la dependencia del ángulo de contacto respecto de la dirección de desplazamiento de la línea de contacto entre las tres fases (Dullien, 1992). Las posibles causas de histéresis en ángulos de contacto son (Adamson y Gast, 1997):

- Las propiedades de la superficie sólidas pueden ser alteradas por el fluido
- La presencia de algún contaminante en cualquiera de las fases (ej. la presencia de surfactantes en el fluido)
- La rugosidad superficial

Si se incrementa gradualmente la pendiente de un plano inclinado, la histéresis del ángulo de contacto se define como la diferencia entre el ángulo de avance y el de retroceso de un fluido en el momento que el mismo entra en movimiento.

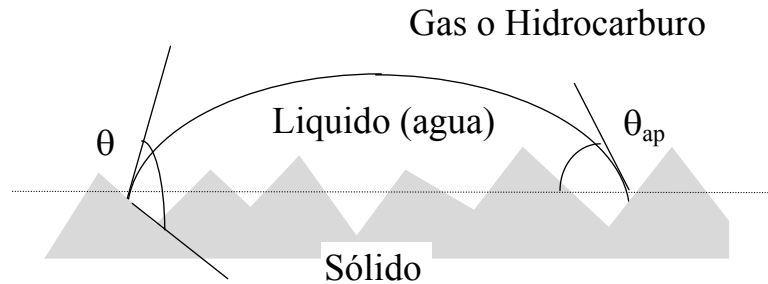
$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (2.11)$$

Extrand y Kumagai (1997) realizaron un estudio experimental de histéresis en ángulos de contacto y utilizaron una relación adimensional  $H = (\theta_a - \theta_r) / \theta_a$ . Los autores realizaron su estudio sobre superficies de polímeros y encontraron que el parámetro  $H$  presenta poca dispersión para una amplia variedad de líquidos en contacto. Posteriormente, Extrand (1998) encontró que la histéresis en el ángulo de contacto puede ser justificado mediante expresiones termodinámicas.

En el caso de interfases donde una de las fases es sólida, el ángulo de contacto (Figura 2.4) entre el sólido y el fluido mojante depende de la microestructura de la rugosidad superficial. Wenzel en el año 1936 sugirió considerar el efecto de la rugosidad superficial en la ecuación de Young (ecuación 2.10) considerando un ángulo aparente promedio de contacto entre el fluido y la superficie (ver Dullien, 1992):

$$\cos \theta_{ap} = \frac{(\gamma_{OS} - \gamma_{WS}) r}{\gamma_{OW}} \quad (2.12)$$

donde  $\theta_{ap}$  es el ángulo de contacto aparente y  $r$  es la relación entre el área “real” y “aparente” del sólido. En la Figura 2.8 se muestra el efecto de la rugosidad superficial en el ángulo de contacto y la superficie aparente del sólido.



**Figura 2.8:** Influencia de la rugosidad superficial en el ángulo de contacto líquido -sólido.

Chow (1998) generalizó el concepto de ángulo de contacto incluyendo el efecto espacial de la rugosidad superficial. El autor formuló funciones analíticas entre el ángulo de contacto y la tensión superficial demostrando que el mismo debe reducirse por el efecto de la rugosidad de la superficie. Dettre y Johnson (1964) (en Adamson y Gast, 1997) presentaron resultados experimentales que mostraban el efecto de la rugosidad superficial en el ángulo de contacto han sido presentados por. Drelich et al. (1995) observaron el efecto del tamaño de la gota en el ángulo de contacto entre el fluido y la superficie sólida. Los autores encontraron que en gotas con diámetro en la base entre 1 y 8 mm pueden presentarse importantes desviaciones en el ángulo de contacto de retroceso ( $\theta_r$ ) mientras que el ángulo de avance ( $\theta_a$ ) permanece prácticamente constante (Figura 2.9).

### 2.3.2 Fenómenos de Detergencia

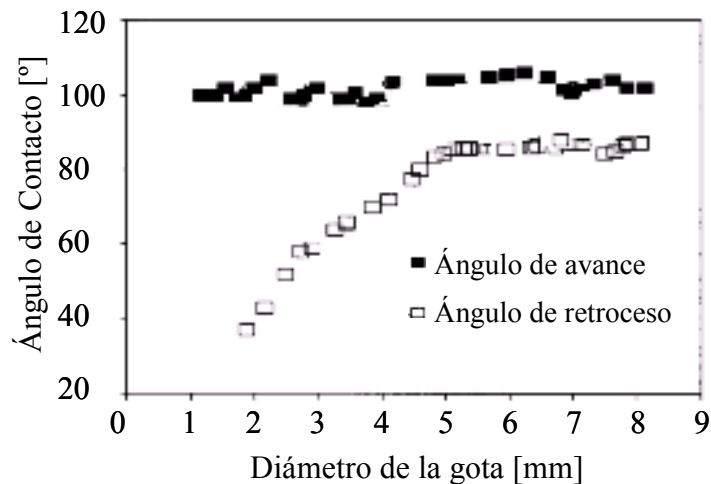
A partir de los ángulos de contacto, es posible determinar el comportamiento liofílico entre una superficie sólida y un fluido. De esta manera, cuando una superficie sólida entra en contacto con dos o más fluidos, puede estimarse cual de los mismos intentará primero mojar la superficie. Analizando las energías libres de superficie, y a partir de la ecuación de Young (ecuación 2.10) puede demostrarse que el ángulo de contacto entre dos fluidos y un sólido puede calcularse como:



$$\cos(\theta_{12}) = \frac{\gamma_B \cos(\theta_B) - \gamma_A \cos(\theta_A)}{\gamma_{AB}} \quad (2.13)$$

donde  $\theta_{12}$  es el ángulo de contacto cuando ambos fluidos se encuentran en equilibrio,  $\gamma_B$  y  $\gamma_A$  son las tensiones superficiales de los fluidos  $A$  y  $B$ ,  $\gamma_{AB}$  es la tensión interfacial  $A$ - $B$  y  $\theta_A$  y  $\theta_B$  los ángulos de contacto de los fluidos  $A$  y  $B$  respectivamente con la superficie sólida. A partir de la ecuación (2.13) puede observarse que si ambos fluidos tienen aproximadamente la misma tensión capilar, a medida que el ángulo de contacto entre el fluido  $A$  y el sólido sea mayor (el coseno es menor), entonces, el fluido  $B$  tendrá mayor facilidad para mojar la superficie que el fluido  $A$ .

Resulta interesante observar que según la ecuación (2.13) puede determinarse cuándo un fluido puede o no desplazar a otro de la superficie y cuáles son los parámetros que influyen en el mojado de la misma. De esta manera para favorecer el mojado de una superficie por uno u otro fluido, es necesario modificar las tensiones superficiales, lo que modifica el ángulo de contacto de cada uno de los fluidos con la superficie sólida.



**Figura 2.9:** Efecto del tamaño de la burbuja en la determinación del ángulo de contacto de avance y retroceso en una interfase agua-aire-polietileno (Drelich et al., 1995).

## **2.4 SEPARACIÓN DE FLUIDOS NO MOJANTES DE SUPERFICIES SÓLIDAS**

Durante la limpieza de una superficie mineral sólida que se encuentra inicialmente cubierta por un fluido no mojante, es posible distinguir tres estados posibles. El primer estado corresponde a la disminución del espesor del fluido no mojante culminando en la ruptura de la película formada por el mismo. Como consecuencia de la ruptura de esta película contaminante se genera un orificio y una interfase entre el fluido no mojante, la superficie sólida y el fluido mojante. En esta etapa se produce un desplazamiento de la interfase desde una posición de equilibrio a otra más estable a medida que aumenta el tamaño del orificio en la película. Como consecuencia del desplazamiento del fluido no mojante se forman gotas y el ángulo de contacto entre el fluido desplazado y la superficie mineral aumenta notablemente. Por último, se produce la ruptura de la adherencia entre la superficie y el fluido desplazado. El mecanismo de ruptura de películas delgadas (agua o fluidos no mojantes) sobre superficies minerales y los factores que gobiernan la escala espacial de la inestabilidad del mismo no han sido todavía completamente entendidos (ej. Sharma, 1998).

### **2.4.1 Efectos Hidrofóbicos-Hidrofílicos**

Las superficies hidrofóbicas son aquellas que no son mojadas por el agua, por lo que se forman pequeñas lentes con ángulos de contacto elevados. Opuestamente, cuando el agua entra en contacto con una superficie hidrofílica se extiende sobre la misma y los ángulos de contacto son nulos o muy pequeños. Debido a esto, una manera de evaluar la afinidad entre un medio y una interfase con otro material es a través del coeficiente de extensión o “spreading” (ecuación 2.5). Anderson (1986) presentó una relación aproximada entre el ángulo de contacto y otros indicadores cuantitativos respecto de la mojabilidad de una superficie sólida.

En las interfases se producen interacciones entre los materiales debido a fuerzas electrostáticas y ganancia o pérdidas de iones (cationes y aniones) entre la interfase y el medio o el soluto. Cuando el medio es agua, este fenómeno genera uniones de puente de hidrógeno. Las moléculas de agua presentan una estructura tipo tetraédrica, y tienen una fuerte tendencia a asociarse entre sí mediante uniones puente de hidrógeno. En estado líquido las mismas participan en promedio de 3,0 a 3,5 uniones por puente de hidrógeno. Cuando interactúan

moléculas de agua con moléculas no polares, disminuyen las asociaciones mediante puente de hidrógeno entre las mismas. Este caso se presenta usualmente con los alcanos, los hidrocarburos, y los fluorcarbonos.

Cuando una molécula o grupo de moléculas no polares están presentes en agua se forma una cavidad y los tetraedros de las moléculas de agua no tienen posibilidad de formar uniones de hidrógeno. En este caso se produce una reorientación de las mismas intentando formar la mayor cantidad de uniones de hidrógeno posible hasta alcanzar una condición de equilibrio energético. Además, las moléculas no polares pueden comportarse como hidrofílicas si presentan una geometría adecuada. En este caso, es necesario que átomos o grupos electronegativos sean capaces de asociarse con los hidrógenos de las moléculas de agua vecinas.

Los grupos hidrofóbicos usualmente están compuestos por cadenas de hidrocarburos. Los hidrofílicos en cambio, están compuestos por grupos con cargas positivas o negativas o por moléculas polares que originan dipolos o se ionizan en presencia de agua. Un caso particular son los surfactantes o agentes de actividad superficial que contienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. El grupo hidrofílico puede contener cargas positivas, negativas o moléculas polares en cuyo caso el surfactante recibe el nombre de: aniónico, catiónico o no iónico respectivamente. La parte hidrofílica es la que mantiene a una molécula disuelta en agua mientras que la parte hidrofóbica genera una tendencia a escapar de la misma y a asociarse en miscelas o acumularse en interfases. En cadenas carbonadas más largas este fenómeno es más fuerte y la solubilidad en agua es menor. Los modelos que tratan de explicar por qué las moléculas hidrofóbicas repelen el agua se encuentran en discusión (Lyklema, 1991a). La atracción entre moléculas o partes hidrofóbicas de moléculas en agua se denomina interacción hidrofóbica. Las moléculas o grupos hidrofílicos presentan un comportamiento particular debido a la interacción entre las cargas, las cuales se mantienen cuando están en contacto con el agua. En la Tabla 2.1 se presenta el efecto neto de la interacción entre estructuras hidrofílicas e hidrofóbicas en presencia de agua cuando no actúan otras fuerzas intermoleculares.

**Tabla 2.1:** Efecto resultante entre compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos interactuando entre sí en presencia de agua.

<b>Tipo</b>	<b>Efecto</b>
Hidrofóbico-Hidrofóbico	Atracción
Hidrofóbico-Hidrofílico	Repulsión
Hidrofílico-Hidrofílico (grupos de signo opuesto)	Atracción
Hidrofílico-Hidrofílico (grupos de igual signo)	Repulsión

Adamson y Gast (1997) presentaron una lista de materiales típicos con comportamiento hidrofílico e hidrofóbico. Los autores definieron como casos extremos de grupos hidrofílicos al grupo  $-\text{SO}_4\text{Na}$  y de grupos hidrofóbicos a los hidrocarburos con grupos  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3-$ , y  $-\text{CH}=\text{}$ .

#### 2.4.2 *Interacción de Materiales en Interfases*

El mecanismo de inestabilidad de una película delgada de contaminante recubriendo una superficie sólida, está gobernado por fuerzas intermoleculares debido a la alta relación superficie/volumen de la película. Los cambios de espesor de una película dependen de la relación entre las fuerzas macroscópicas de atracción y repulsión. Una revisión de los tipos comunes de interacción entre átomos, iones y moléculas puede encontrarse en Lyklema (1991a). Adicionalmente, Israelachvili (1992) presentó una clasificación de fuerzas entre átomos, iones y moléculas en el vacío mostrando la interacción entre grupos polares, no polares y dipolos. Si  $w(r)$  es la energía libre de grupos separados por una distancia  $r$  interactuando entre ellos, la energía  $w(r)$  está relacionada con la fuerza entre átomos, iones o moléculas como:

$$F(r) = - dw(r)/dr \quad (2.14)$$

Cuando dos materiales interactúan entre sí en una interfase, algunas de las fuerzas presentes son: a) Fuerzas de cuerpo, causadas por acción de la gravedad y por campos magnéticos, b)

Fuerzas de van der Waals, c) Fuerzas de interacción electrostática del tipo doble capa, e) Fuerzas más complejas de atracción o repulsión que aparecen a muy cortas distancias de las superficies. Las fuerzas atractivas del tipo van der Waals son importantes debido a que las mismas se encuentran siempre presentes en fenómenos de adhesión, tensión superficial, adsorción, mojado de superficies, propiedades de líquidos, de películas delgadas, resistencia de sólidos e interacción entre partículas (Israelachvili, 1992).

Cuando a muy pequeñas distancias interatómicas las nubes de electrones de átomos se superponen aparece una fuerte fuerza repulsiva. Este efecto generalmente se denomina repulsión de Born. La interacción entre las fuerzas mencionadas es compleja y depende de numerosas variables. Por lo tanto, el comportamiento y las fuerzas resultantes (atracción o repulsión) en función de la distancia entre los elementos resulta igualmente compleja.

## **2.5 INESTABILIDAD DE PELÍCULAS DE CONTAMINANTES SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS**

El mojado preferencial de la superficie mineral por el agua respecto a fluidos no mojantes, como los fluidos orgánicos, ocurre como consecuencia de que la energía libre por unidad de superficie de la interfase agua-mineral es menor que la energía libre por unidad de superficie de la interfase fluido orgánico-mineral. Debido a ello, los fluidos orgánicos pueden ser separados de una superficie sólida mineral y reemplazados por agua. Por lo tanto mediante el análisis de la energía libre por unidad de superficie podría justificarse la mayor la afinidad de los suelos por el agua que por los fluidos orgánicos.

En películas delgadas sobre superficies sólidas que se encuentran en equilibrio físico-químico en la interfase, la expresión (2.14) puede generalizarse utilizando la energía total de Gibbs:

$$\Pi(r) = - \left[ \frac{\partial G(r)}{\partial r} \right]_{p,T} \quad (2.15)$$

donde  $\Pi(r)$  tiene unidades de fuerza por unidad de área y representa la presión que se desarrolla cuando las dos superficies son desplazadas desde una distancia infinita hasta una

distancia  $r$ . Esa presión se denomina presión de separación o “disjoining/conjoining pressure”. Si en la expresión (2.15) se utilizan relaciones termodinámicas se obtiene:

$$\Pi(r) = - \left[ \frac{\partial H(r)}{\partial r} \right]_{p,T} + T \left[ \frac{\partial S(r)}{\partial r} \right]_{p,T} \quad (2.16)$$

en donde en el segundo miembro, el primer término corresponde a la contribución energética y el segundo término a la contribución entrópica en la presión de separación (Lyklema, 1991a).

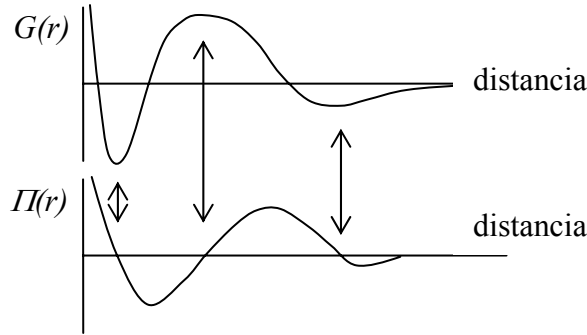
El mecanismo de inestabilidad y ruptura de películas delgadas está gobernada por la presión de separación  $\Pi$ . Todas las fuerzas presentes entre moléculas que interactúan entre sí contribuyen a la presión de separación. Bergeron (1999) presentó una revisión de las posibles fuerzas actuantes y la contribución de cada una de ellas en la presión de separación. En la Figura 2.10 se presenta un caso típico de interacción entre cuerpos macroscópicos considerando las fuerzas repulsivas del tipo doble capa y atractivas van der Waals, mediante la teoría de Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Las contribuciones de estas fuerzas son utilizadas en la ciencia de los coloides para describir las interacciones entre partículas (Shaw, 1977) y en las ciencias del suelo para estudiar la interacción entre las partículas de arcilla y el agua (Mitchell, 1993). En la presión de separación  $\Pi(r)$  aparecen extremos (máximos y mínimos), cuando  $\Pi(r)$  es positiva indica repulsión, cuando es negativa atracción. El criterio de equilibrio es que  $\Pi(r)=0$  y  $d\Pi(r)/dr < 0$ . En otros casos una pequeña variación resulta en una atracción o repulsión espontánea entre los cuerpos.

Como resultado del balance entre fuerzas atractivas y repulsivas, una película de espesor uniforme puede volverse inestable y aparecen orificios. Por ejemplo, cuando las fuerzas de van der Waals son dominantes, la energía de interacción por unidad de superficie puede obtenerse a través de la ecuación de London-van der Waals (Lyklema, 1991a):

$$w(r) = - \frac{A}{12 \pi r^2} \quad (2.17)$$

donde  $A$  es la constante de Hamaker [J] y  $r$  es el espesor de la película. La fuerza de atracción por unidad de área o presión de separación resulta:

$$\Pi(r) = -\frac{A}{6\pi r^3} \quad (2.18)$$



**Figura 2.10:** Energía de interacción y fuerza por unidad de superficie entre materiales en función de la separación entre los mismos (Lyklema, 1991a).

La expresión (2.18) es válida para  $r < 15-20 \text{ nm}$ . La constante de Hamaker en el cómputo de la atracción entre dos materiales “1” y “2” a través de un medio diferente “3”, puede obtenerse como:

$$A_{12(3)} = A_{12} - A_{13} - A_{23} - A_{33} \quad (2.19)$$

o mediante la aplicación del principio de Berthelot (ver por ejemplo Lyklema, 1991a) donde:

$$A_{12(3)} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2.20)$$

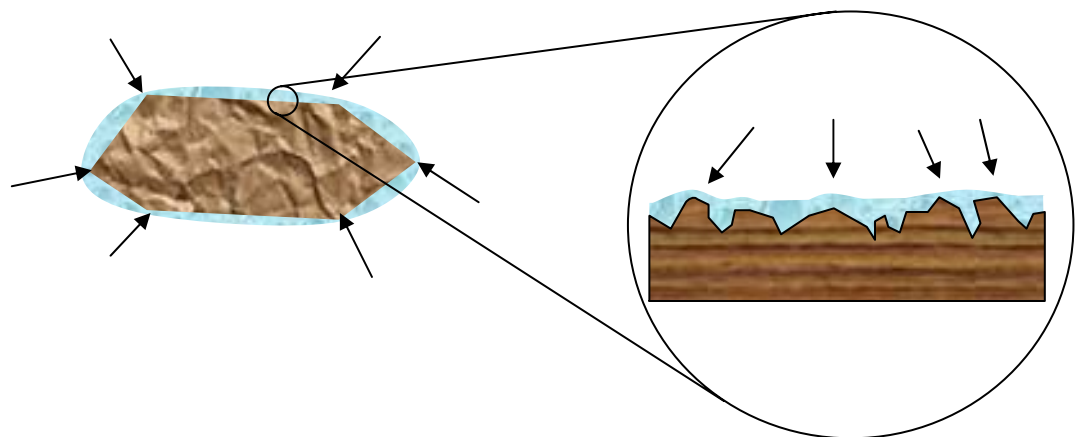
Note que en el caso de un mismo material  $A_{11(3)}$  es siempre positiva lo que indica que hay una atracción entre las moléculas separadas. Esta es la causa por la cual dos burbujas de aire sobre un fluido se atraen ante la ausencia de otras fuerzas presentes. En el caso de tres materiales diferentes, el valor de  $A_{12(3)}$  puede ser negativo si  $A_{11} > A_{33} > A_{22}$  ó  $A_{11} < A_{33} < A_{22}$  indicando que moléculas diferentes pueden repelerse. Esto no implica que las fuerzas sean de naturaleza

repulsiva, sino que la atracción entre dos de los elementos conduce a la expulsión del tercero. Opuestamente, en películas de fluidos de pequeño espesor, cuando la energía de Gibbs de la película (3) esta gobernado por las fuerzas de van der Waals, si  $A_{12(3)} > 0$ , la película es inestable y tiende a romperse en pequeñas gotitas (Lyklema, 1991a).

$$G(r) \approx w(r) = -\frac{A_{12(3)}}{12 \pi r^2} \quad (2.21)$$

### 2.5.1 Efectos de Rugosidad Superficial en la Ruptura de Películas Delgadas

Los efectos de irregularidad superficial provocan sectores preferenciales de ruptura donde el espesor de una película es menor, o donde la misma se encuentra en estado próximo al cual se vence la energía de cohesión del material. En la Figura 2.11 se muestra un corte de una partícula angulosa y una ampliación de los efectos superficiales. Sobre la partícula se extiende un fluido adsorbido sobre la superficie sólida. Distintos mecanismos de adsorción y formación de monocapas pueden encontrarse en Lyklema (1991a) y Adamson y Gast (1997). Las flechas indican sectores preferenciales de ruptura de la película adsorbida sobre la superficie. Note que, como se discute en el apartado 2.3.1, estos efectos de rugosidad superficial provocan al mismo tiempo histéresis en el ángulo de contacto.



**Figura 2.11:** Efecto de la rugosidad superficial en la ruptura de películas de fluidos adsorbidos sobre superficies sólidas.

Las heterogeneidades y defectos superficiales influyen en los resultados obtenidos en la determinación de separación de fluidos de superficies sólidas. Basu et al. (1996) realizaron



estudios de disminución de espesores y ruptura de películas sobre superficies planas, concluyendo que debido a las irregularidades superficiales los resultados obtenidos pueden ser descriptos solo cualitativamente.

### **2.5.2 *Comportamiento de Interfases no Ideales***

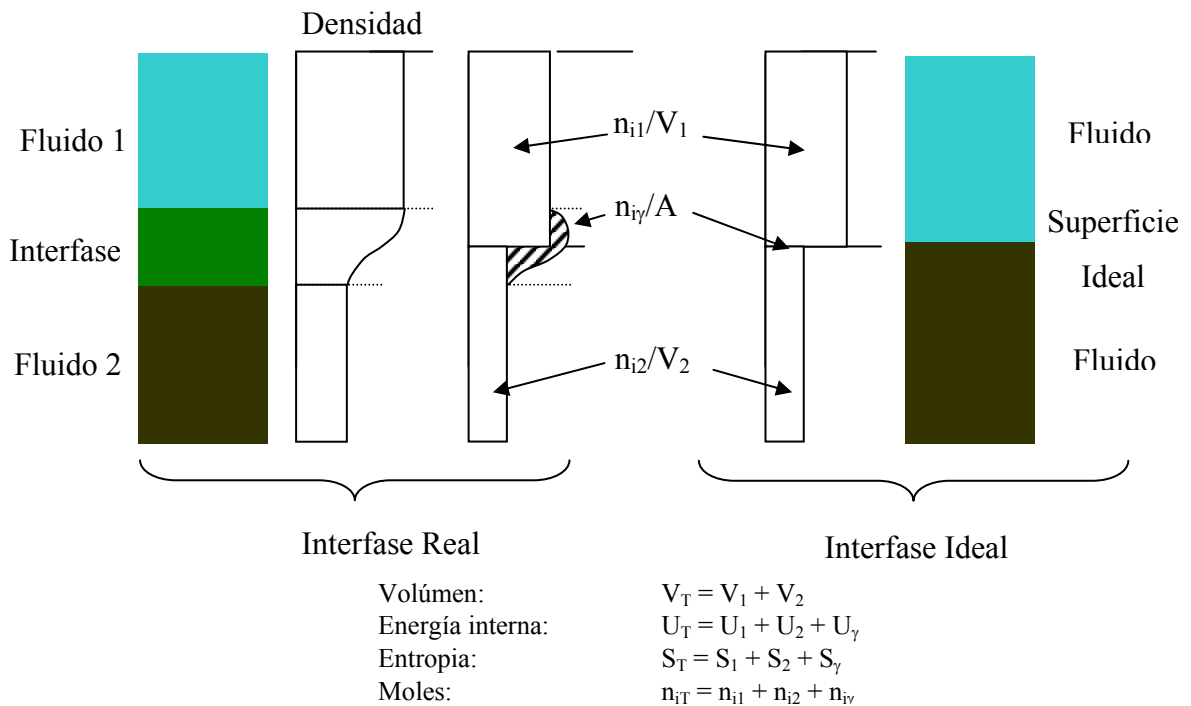
En las interfases se produce una variación gradual de propiedades físico-químicas de los materiales y además una orientación gradual de las moléculas en la transición de una fase a otra. Este ordenamiento de las moléculas depende principalmente de la existencia de cargas superficiales y de la polarizabilidad de las moléculas o posibilidad de orientarse en presencia de campos eléctricos. En suelos, por ejemplo, cuando el fluido en contacto con la superficie sólida es agua, las primeras monocapas se encuentran fuertemente estructuradas hidratando los iones que neutralizan las cargas eléctricas de las partículas. En este caso, las moléculas de agua disminuyen su movilidad y la posibilidad de rotar en presencia de campos eléctricos variables en el tiempo. Debido al ordenamiento molecular las propiedades de las mismas difieren del agua libre mostrando por ejemplo diferencias en la densidad, permitividad dieléctrica y viscosidad. Estas propiedades varían con el espesor de la película de delgada próxima a la superficie sólida.

El espesor y cantidad de moléculas que se ordenan en la interfase es mayor cuando la superficie sólida tiene mayor carga superficial. Roberts y Zundel (1981) mostraron que interfases entre cuarzo o vidrio y agua producen en el agua una capa débilmente perturbada (ver Adamson y Gast, 1997). Este fenómeno de orientación molecular en interfases se produce también en casos de moléculas. En este caso la polarización es provocada por las posiciones instantáneas de electrones respecto a protones (en átomos) y por diferencia entre el centro de cargas de grupos positivos y negativos (en moléculas). Además, el efecto de ordenamiento en interfases y disminución de la movilidad en sectores próximos a la superficie sólida ocurre tanto en superficies hidrofílicas como hidrofóbicas (Lyklema, 1991b). Debido a esto las moléculas de agua que se encuentran en contacto con un contaminante (por ejemplo petróleo) presentan propiedades que difieren de las del agua libre. Por otro lado, a partir del análisis termodinámico de interfases, se demostró que la tensión interfacial entre fluidos en contacto se encuentra relacionada con la energía libre de superficie como sigue:

$$f = u - Ts \quad (2.6)$$

$$\gamma = f - \sum_i \Gamma_i \mu_i \quad (2.7)$$

Estas expresiones son válidas en sistemas ideales divididos por una interfase de espesor despreciable (o modelo de Gibbs). Entre fluidos en contacto no ideales, la interfase tiene dimensión finita y el cambio en contenido volumétrico entre fases distintas no es abrupto. Por lo tanto existe una región en donde distintas propiedades como la densidad y presión local varían gradualmente. Además, los valores de energía interna, entropía y número de moles totales del sistema difiere de la suma de la contribución individual de cada una de las fases. Esta diferencia es usualmente asignada a la presencia de la interfase (ver por ejemplo Adamson y Gast, 1997). En la Figura 2.12 se muestra la influencia de la presencia de una interfase en las propiedades de un sistema no ideal y la superficie equivalente adoptada en análisis termodinámicos.

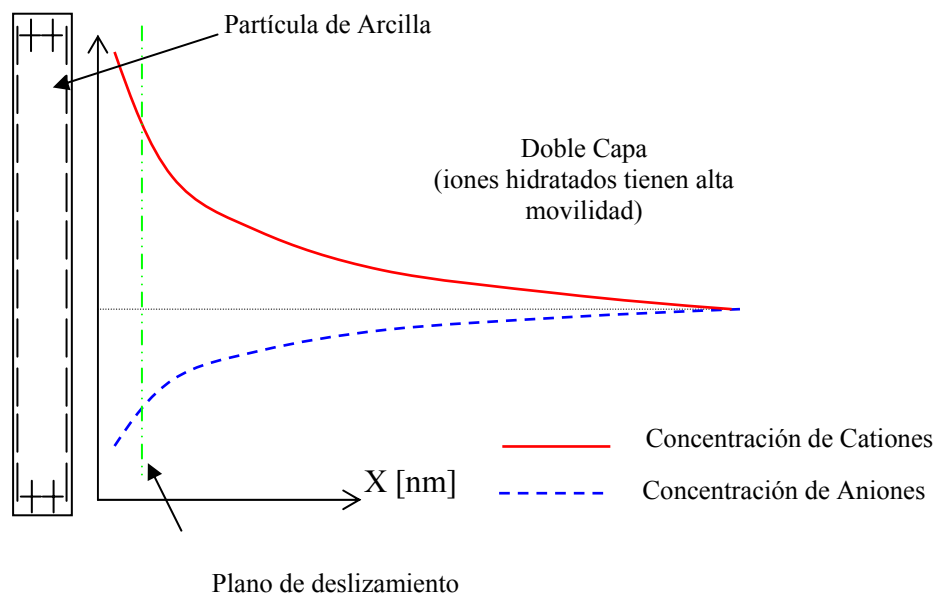


**Figura 2.12:** Relación entre un sistema real e ideal de interfases entre fluidos no miscibles. (Modificado de Defay y Prigogine, 1966).

### 2.5.3 Interfases Sólido-Líquido en Superficies Cargadas Eléctricamente

En los suelos, a medida que aumenta la superficie específica, como en el caso de los limos y arcillas, la importancia relativa de las fuerzas eléctricas respecto a las fuerzas gravitatorias es más importante. El equilibrio de fuerzas atractivas y repulsivas entre grupos cargados eléctricamente puede ser explicado mediante la teoría de Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). En el caso de superficies sólidas con carga superficial debe considerarse el efecto de las fuerzas eléctricas en el mojado de superficies.

Los materiales arcillosos, en general, presentan cargas superficiales negativas mientras que en los bordes las cargas pueden llegar a ser positivas (ver Figura 2.13). Por este motivo, en las proximidades a las caras la concentración de cationes es mayor que la de aniones mientras que en los bordes sucede lo contrario. El modelo de doble capa se discute extensivamente en la literatura especializada de la química de los coloides y de la geotecnia (ver por ejemplo Shaw, 1977; Mitchell, 1993; Bohn, 1993).



**Figura 2.13:** Efecto de las cargas superficiales en el ordenamiento del fluido en contacto.

Los mecanismos de interacción entre las partículas de arcilla y los orgánicos incluyen la intercalación, el intercambio iónico y la adsorción (Lagaly, 1984). La intercalación ocurre cuando las moléculas orgánicas se ubican entre las capas de silicatos en los minerales de arcilla (Mitchell, 1993). El intercambio iónico consiste en el reemplazo de cationes inorgánicos adsorbidos por cationes orgánicos (Mitchell, 1993). La adsorción ocurre como consecuencia de la atracción de las moléculas orgánicas hacia la superficie de las partículas debido a fuerzas electrostáticas y de van der Waals (Manahan, 1991).

## **2.6 GENERACIÓN DE ORIFICIOS Y DESPLAZAMIENTO DE LA LÍNEA DE CONTACTO**

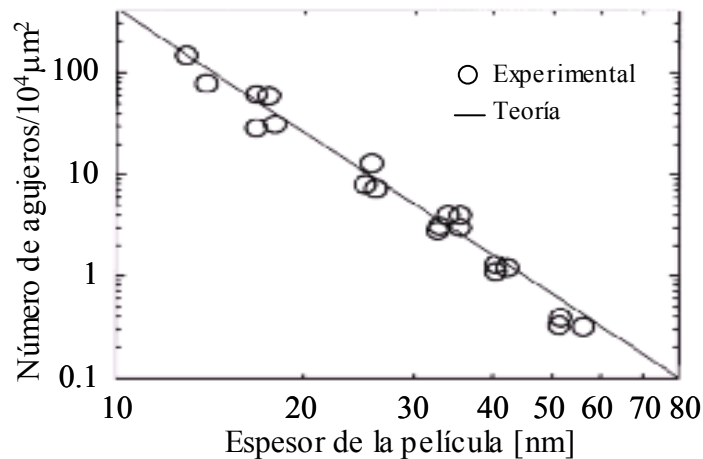
Como consecuencia de la ruptura de una película contaminante sobre una superficie sólida, se genera la aparición de orificios. En cada uno de los orificios formados aparece una línea de contacto e interfase entre la superficie sólida y dos fluidos no miscibles o un fluido y una fase gaseosa. Este fenómeno está gobernado por la mojabilidad (ángulo de contacto) entre el fluido mojante, el fluido no mojante y la superficie sólida. Sharma y Reiter (1996) en un estudio de inestabilidad de películas delgadas de polímeros sobre superficies sólidas mostraron la dependencia de la densidad de orificios y la formación de gotas en equilibrio en función del espesor de la película recubriendo la superficie. Los resultados obtenidos por estos autores se muestran en la Figura 2.14.

### **2.6.1 Formación de Gotas**

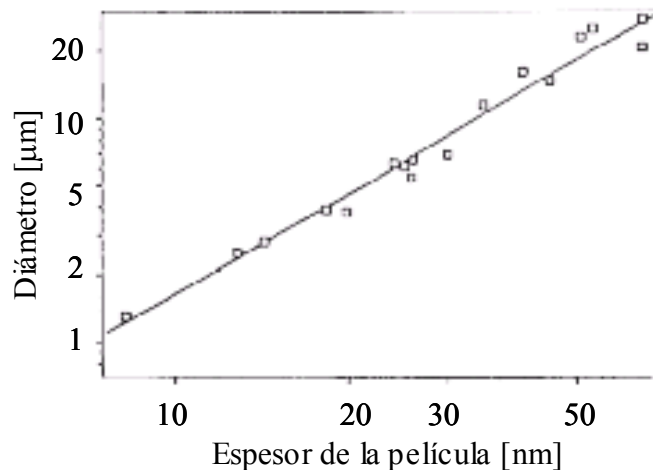
En el proceso de desplazamiento del fluido no mojante se produce la formación de gotas sobre la superficie sólida. En éste fenómeno las características del fluido mojante y la temperatura son determinantes en el ángulo de contacto entre el fluido no mojante y la superficie sólida. Durante la formación de las gotas, se produce un desplazamiento de la línea de contacto hasta que el equilibrio es alcanzado. En este proceso el ángulo de contacto es dinámico. Foister (1990) propuso que el ángulo de contacto dinámico podría obtenerse a partir de relaciones geométricas asumiendo una determinada forma para las gotas. Cuando se asume que la forma de las gotas corresponde a una fracción de esfera, el ángulo de contacto dinámico resulta (Foister, 1990):

$$\cos(\theta_d) = \frac{1 - (h/R)^2}{1 + (h/R)^2} \quad (2.22)$$

en donde  $\theta_d$  es el ángulo de contacto dinámico,  $h$  es la altura del casco de esfera, y  $r$  es el radio instantáneo de la impronta de la gota. Por otro lado, Basu et al. (1996) estudiaron el efecto del pH del agua y la temperatura en el ángulo de contacto dinámico entre bitumen y vidrio. En la Figura 2.15 se muestra el efecto del pH y la temperatura en la formación de gotas. Basu et al. (1998) a través de fotografías mostraron que un comportamiento similar se observaba en arena donde el bitumen fue desplazado por el agua y se formó una gota del mismo sobre la superficie mineral del grano de arena.



(a)



(b)

**Figura 2.14:** Inestabilidad de películas: a) Número de orificios por unidad de área, b) Diámetro medio de las gotas (Sharma y Reiter, 1996).

Además, Basu et al. (1996) desarrollaron un modelo que predice la variación del ángulo de contacto dinámico en función del tiempo. La ecuación diferencial de este modelo en función del número capilar tiene la siguiente forma:

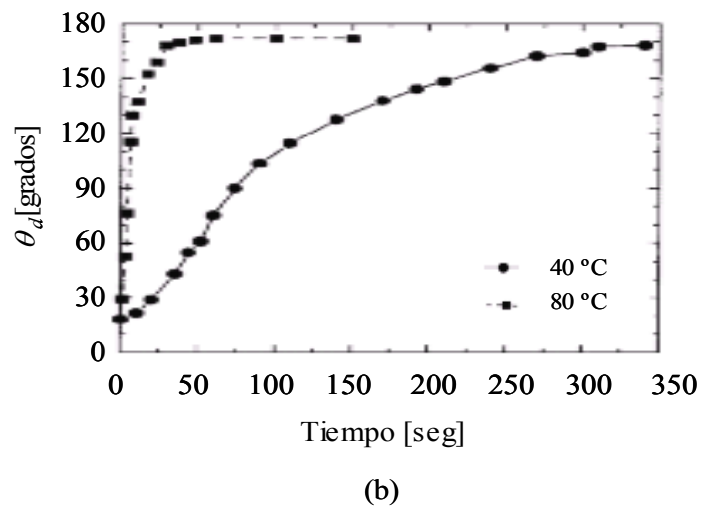
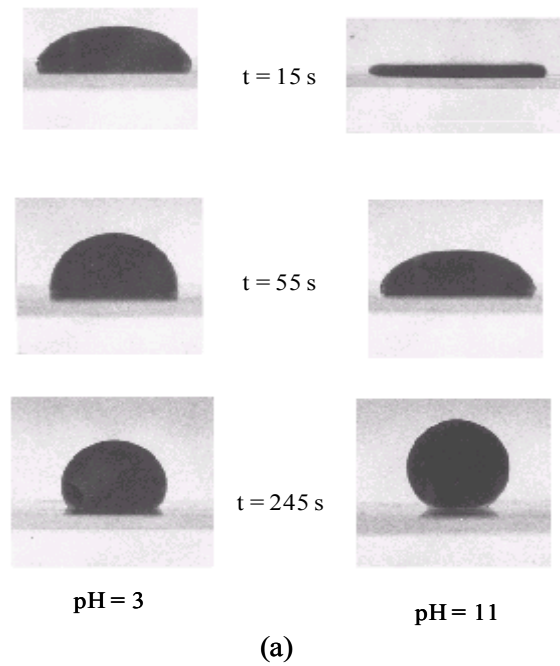
$$\frac{d\theta_d}{d(ca^{-1})} = -\frac{\theta_d \operatorname{sen}(\theta_d)}{3} \frac{3 + \left(\frac{1 - \cos(\theta_d)}{\operatorname{sen}(\theta_d)}\right)^2}{1 + \left(\frac{1 - \cos(\theta_d)}{\operatorname{sen}(\theta_d)}\right)^2} \frac{\cos(\theta_e) - \cos(\theta_d)}{\ln(\varepsilon_\delta^{-1})} \quad (2.23)$$

donde  $\theta_d$  [grados] es el ángulo de contacto dinámico,  $ca$  es el número capilar ( $ca = \mu R / \gamma t$ ) e indica la importancia relativa de las fuerzas viscosas respecto a las fuerzas capilares,  $\mu$  es la viscosidad del fluido no mojante,  $R$  es el radio de la impronta circular del fluido en el tiempo  $t$ ,  $\gamma$  es la tensión interfacial entre fluido mojante y fluido no mojante,  $\varepsilon_\delta$  es un parámetro adimensional del modelo y  $\theta_e$  es el ángulo de contacto en equilibrio. En la Figura 2.16 se muestra la variación del ángulo de contacto dinámico en función del número capilar ( $ca$ ) para una muestra de bitumen en contacto con vidrio.

### 2.6.2 Separación del Fluido no Mojante de la Superficie Mineral

La separación del fluido no mojante de la superficie mineral puede ocurrir por tres mecanismos diferentes. Una posibilidad es que las gotas se despeguen de la superficie sólida, el segundo es la emulsificación y por último la solubilización del fluido. Verma y Kumar (1998) presentaron una discusión de los mecanismos de separación y el efecto de los surfactantes en la remoción de petróleo del suelo.

La remoción de contaminantes del suelo depende por un lado de las propiedades físicas del material (tensión interfacial) y de condiciones particulares como por ejemplo la temperatura del fluido, la presencia de surfactantes, la rugosidad superficial, etc. Por otro lado, deben considerarse los efectos hidrodinámicos o fuerzas mecánicas necesarias para que la separación y el transporte del contaminante no mojante sean efectivos.

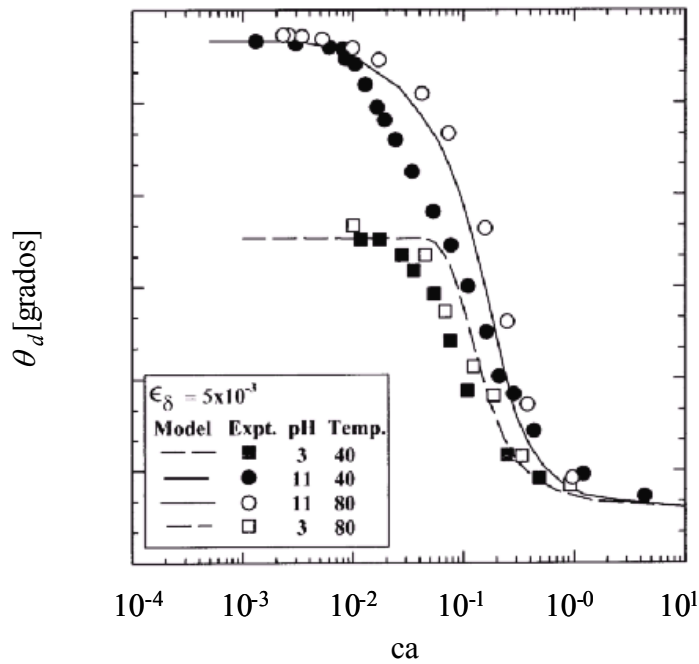


**Figura 2.15:** Efecto del pH (a) y la temperatura (b) del agua en el ángulo de contacto dinámico en una interfase entre bitumen/agua/vidrio (Basu et al., 1996).

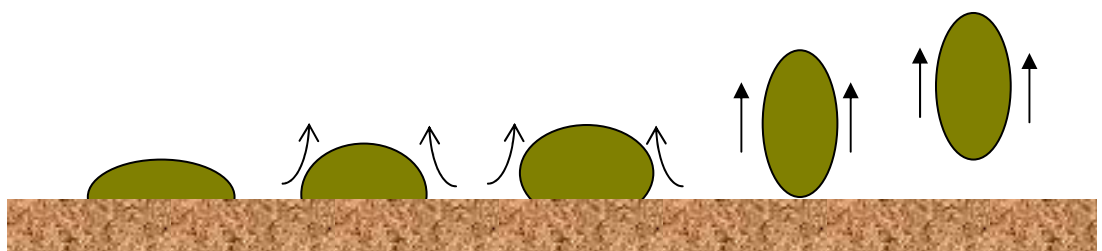
Para facilitar el despegue de la superficie mineral, el ángulo de contacto debe aumentar hasta que se produzca la separación de las gotas de fluidos no mojantes (ver Figura 2.17).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{WS} - \gamma_{SO}}{\gamma_{OW}} \quad (2.24)$$

donde  $\gamma_{ws}$ ,  $\gamma_{so}$  y  $\gamma_{ow}$  son la tensión interfacial ente el agua-mineral, mineral-fluido no mojanete y el fluido no mojanete-agua respectivamente. Esta disminución del ángulo de contacto puede obtenerse con la adición de detergentes o surfactantes al agua que rodea al orgánico (aceite, grasa, petróleo, etc.).



**Figura 2.16:** Variación del ángulo de contacto dinámico en función del número capilar (Basu et al., 1996).

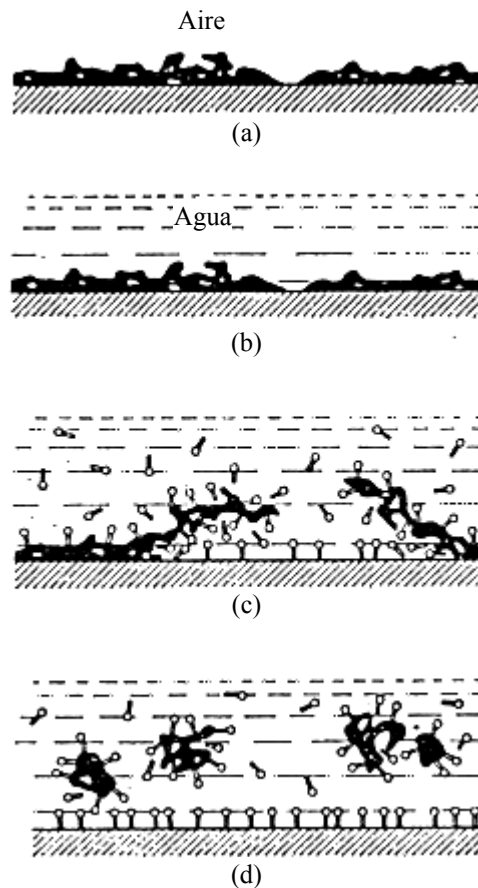


**Figura 2.17:** Remoción de fluidos no mojanetes debido al incremento del ángulo de contacto.

La remoción de contaminantes orgánicos suele denominarse mecanismo de detergencia. En este proceso se busca favorecer el mojado de la superficie sólida, separar el contaminante de la misma, y eliminarlo para evitar que se vuelva a depositar sobre la superficie limpia (Shaw,



1977). En la Figura 2.18 se presenta el mecanismo de detergencia o eliminación de fluidos orgánicos de superficies sólidas hidrófobas. En primer lugar, se presenta la superficie sólida hidrofóbica contaminada con un orgánico en presencia de aire (Figura 2.18.a). Al incorporarse agua (Figura 2.18.b), la misma no puede desalojar al contaminante ya que por tratarse de una superficie hidrofóbica tiene mayor afinidad por el orgánico que por el agua (Tabla 2.1). Cuando se añade un surfactante al agua, se reduce la adhesión del contaminante con la superficie sólida y el contaminante es removido de la misma (los círculos y rectángulos representan respectivamente la parte hidrofílica e hidrofóbica de los surfactantes) (Figura 2.18.c). Por último, en la Figura 2.18.d se observa cómo el contaminante se mantiene en suspensión debido a que las moléculas del surfactante forman una capa adsorbida sobre la superficie limpia y alrededor del contaminante.



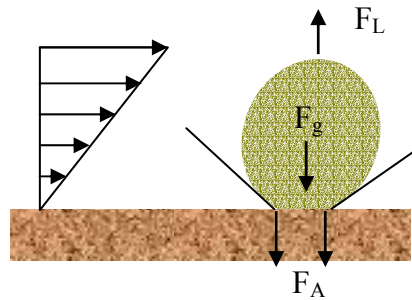
**Figura 2.18:** Remoción de contaminantes orgánicos de superficies sólidas. a) Superficie contaminada en contacto con el aire; b) Incorporación de agua; c) Separación del contaminante de la superficie sólida por acción de un surfactante; d) Contaminante en suspensión rodeado por una capa surfactante.

### 2.6.3 Efecto Producido por Fuerzas Dinámicas

La separación de una gota adherida a una superficie sólida se produce cuando las fuerzas de cuerpo  $F_g$ , y las fuerzas de adherencia  $F_A$  son igualadas por la fuerza de sustentación  $F_L$  (ver Figura 2.19). Suponiendo que no se produce transferencia de masa entre los fluidos (fluidos no miscibles completamente), la fuerza de cuerpo ( $F_g$ ) producida por acción de la gravedad para una geometría esférica es:

$$F_g = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_d - \rho_s) g \quad (2.25)$$

donde  $F_g$  está expresada en Nw,  $d_p$  [m] es el diámetro de la gota,  $g$  [m/s<sup>2</sup>] es la aceleración de la gravedad,  $\rho_d$  y  $\rho_s$  [gm/m<sup>3</sup>] son la densidad de la gota y del fluido cortante respectivamente. Observe que el sentido de la fuerza depende de la densidad relativa del fluido no mojante respecto al agua. En este sentido se denomina LNAPL (“light non-aqueous phase liquid”) y DNAPL (“dense non-aqueous phase liquid”) a aquellos fluidos no miscibles con el agua cuya densidad es menor y mayor que la del agua respectivamente. Para el caso de una gota de fluido no mojante, un LNAPL es menos denso y el DNAPL más denso que el fluido cortante.



**Figura 2.19:** Separación de fluidos no mojantes por acción hidrodinámica.

La fuerza de sustentación o de elevación para una esfera moviéndose a través de un fluido viscoso puede obtenerse a partir de la mecánica de los fluidos como:

$$F_L = 6.4 \eta_s (V_s - V_d) \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 \sigma^{1/2} \left( \frac{\eta_s}{\rho_s} \right)^{-1/2} \quad (2.26)$$

donde  $F_L$  [Nw] es la fuerza de sustentación,  $\eta_s$  es la viscosidad del fluido cortante,  $V_s-V_d$  [m/s] es la velocidad relativa y  $\sigma$  es la fuerza cortante sobre la superficie sólida. La Fuerza de adhesión de una gota en una superficie sólida es originada por la tensión interfacial y el ángulo de contacto. Basu et al (1997) asumieron una forma circular de la impronta, y para el semicírculo de avance el ángulo de contacto igual al ángulo de avance. En el semicírculo de atrás el ángulo de contacto varía en forma lineal entre el ángulo de avance y el de retroceso. Los autores obtuvieron la siguiente expresión para la fuerza de adhesión:

$$F_A = \pi R \gamma_{SO} \left[ \text{sen} \theta_a - \left( \frac{\cos \theta_r - \cos \theta_a}{\theta_r - \theta_a} \right) \right] \quad (2.27)$$

donde  $F_A$  [Nw] es la fuerza de adhesión,  $\theta_a$  es el ángulo de contacto dinámico de avance y  $\theta_r$  es el de retroceso. La condición de equilibrio se obtiene cuando:

$$F_L = F_A + F_g \quad (2.28)$$

## 2.7 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

El ángulo de contacto entre un mineral y diferentes fluidos está relacionado con la facilidad con la cual estos últimos pueden mojar la superficie del mineral. El ángulo de contacto entre minerales y fluidos es modificado por la presencia de agentes de actividad superficial o fluidos capaces de alterar las propiedades superficiales de líquidos y sólidos, por la rugosidad superficial del mineral, la temperatura y las características del medioambiente. Cuando el ángulo de contacto es inferior a 65° a 75 ° el fluido se denomina mojante, para ángulos de contacto entre 65° a 75° y 105° a 120° la mojabilidad es neutra, y para ángulos de contacto superiores a 105° a 120° el líquido se denomina no mojante. A pesar de la importancia del ángulo de contacto en la extracción de contaminantes, en la literatura han sido reportados muy pocos trabajos experimentales que muestren mediciones de ángulos de contacto en geomateriales.

Durante la extracción de fluidos orgánicos recubriendo superficies sólidas se produce en primer lugar la generación de orificios en la película contaminante. La aparición de orificios

es un mecanismo de inestabilidad que se encuentra gobernado por fuerzas repulsivas y atractivas. Durante la inestabilidad de la película, la atracción entre la superficie mineral y el fluido mojante es mayor que entre la superficie y el orgánico. Debido a ello, el contaminante orgánico intenta separarse del mineral y el fluido mojante ocupa su lugar.

Cuando se han producido orificios en la película contaminante, el desplazamiento del orgánico continúa con el aumento de la densidad de orificios y la formación de gotas. Las gotas de contaminante formadas quedan adheridas a la superficie mineral. Entre las gotas, el mineral y el fluido mojante aparece un ángulo de contacto. Por último, la relación entre las fuerzas que intentan adherir la misma al mineral respecto de aquellas que intentan separarla del mismo determinan la posible eliminación o no del contaminante de la superficie sólida. En este proceso puede observarse cómo el ángulo de contacto se incrementa hasta que se separa el contaminante de la superficie mineral.

Las tensiones interfaciales entre el mineral, el orgánico y el fluido mojante resultan de fundamental importancia para determinar la facilidad con la cual un contaminante puede ser removido de la superficie mineral cuando se utilizan diferentes métodos de limpieza o extracción de contaminantes.

La remoción de contaminantes orgánicos se denomina mecanismo de detergencia. En este proceso se busca favorecer el mojado de la superficie sólida, separar el contaminante de la misma, y eliminarlo para evitar que se vuelva a depositar sobre la superficie limpia. En minerales hidrofílicos la ruptura y generación de orificios en películas de contaminantes orgánicos en contacto con agua se produce sin la necesidad de que actúen fuerzas adicionales. Este último caso se presenta en la mayoría de los suelos y minerales de roca. Por otro lado, en superficies hidrofóbicas el agua por sí sola no puede desalojar al contaminante ya que la superficie tiene mayor afinidad por el orgánico que por el agua. En estos casos es necesario que se incorpore un surfactante al agua para reducir la fuerza de adhesión del contaminante con la superficie sólida. En la naturaleza un suelo o roca puede tener mayor afinidad por los fluidos orgánicos que por el agua solamente si la superficie mineral ha adsorbido agentes que repelen el agua.

# **CAPÍTULO 3**

## **DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

El desplazamiento de un fluido no mojante por otro mojante en un medio poroso se produce cuando el primero es desplazado por el segundo debido a la acción de la gravedad y fuerzas capilares. El análisis del comportamiento de fluidos no miscibles en medios porosos resulta necesario en los estudios ambientales, en la recuperación y limpieza de contaminantes, en fenómenos de drenaje y en problemas de flujo subterráneo. Una revisión de distintas tecnologías de limpieza de contaminantes puede encontrarse en Arman (1992) y Udell et al. (1995).

Los parámetros que intervienen en el desplazamiento de un fluido por otro en un medio poroso son: la tensión interfacial, el ángulo de contacto entre los fluidos y la pared de los capilares, y las propiedades geométricas de los mismos. Por otro lado, para evaluar la eficiencia en el desplazamiento del contaminante es necesario considerar algunos parámetros adicionales tales como la anisotropía y la distribución espacial de las propiedades físicas y geométricas del sistema.

En este capítulo, se presenta una revisión de los estudios relacionados con el desplazamiento de fluidos no miscibles en medios porosos. Se analizan mediante un análisis macroscópico las distintas causas que producen el desplazamiento de interfases y se muestra la importancia de los efectos capilares en el mojado de suelos. Por otro lado, entre las técnicas utilizadas para estudiar el desplazamiento de fluidos no miscibles se presentan los métodos numéricos basados en modelos de redes de poros.

### 3.2 MOJADO DE SUPERFICIES POROSAS

En el estudio de mojado de geo-materiales es necesario considerar la infiltración de fluidos dentro de los poros del suelo. La infiltración en materiales porosos está gobernada por la relación entre fuerzas capilares y gravitatorias, ambas de signo opuesto. Cuando en un medio poroso se encuentran dos o más fluidos no miscibles entre sí, en las interfases o sobre las ganglias (fluido contaminante que permanece ocluido en los poros del suelo) actúan tres tipos de fuerzas: las fuerzas de origen capilar, las fuerzas gravitacionales o de flotación y las fuerzas viscosas (ej. Martel et al., 1998). La presión capilar  $P_c$ , se define mediante la ecuación de Laplace (Capítulo 2), y es la responsable de la presencia de fluidos ocluidos y de su resistencia a la movilización:

$$P_c = P_{NW} - P_W = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (3.1)$$

en donde  $P_{NW}$  y  $P_W$  son la presión del fluido no mojante y mojante respectivamente,  $\gamma$  [N/m] es la tensión interfacial entre los fluidos no miscibles,  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el fluido mojante (ej. agua) y la superficie sólida en presencia de un fluido no mojante (ej. contaminantes orgánicos) y  $r$  [m] es el radio del poro que contiene la interfase. Observe que cuando el tamaño de los poros es menor, mayor es la presión necesaria para que una interfase pueda ser desplazada. Por otro lado, debido a la acción de la gravedad y a la diferencia de densidad entre los fluidos tiene lugar una presión hidrostática  $\Delta P_g$  de origen gravitatorio que puede expresarse como:

$$\Delta P_g = \Delta \rho g h = \Delta \rho g l \cos \alpha \quad (3.2)$$

en donde,  $g$  es la aceleración de la gravedad [ $m/s^2$ ],  $\Delta \rho$  es la diferencia de densidades entre los fluidos [ $gm/m^3$ ],  $h$  es la altura capilar [m], y  $\alpha$  el ángulo entre el eje del capilar y la dirección vertical. Por último, debido a la acción del movimiento del fluido desplazándose en el medio poroso aparecen efectos de origen viscosos que originan una presión  $\Delta P_v$ , la cual puede ser obtenida a partir de la ley de Darcy como:

$$\Delta P_v = \frac{v l \eta}{K} \quad (3.3)$$

en donde,  $v$  es la velocidad de descarga de Darcy [m/s],  $\eta$  es la viscosidad dinámica del fluido [m Pa/seg],  $l$  es la longitud del capilar [m] y  $K$  es la permeabilidad absoluta del medio poroso [m<sup>2</sup>].

### 3.2.1 Análisis Macroscópico del Desplazamiento de Fluidos no Miscibles

Para describir el flujo de fluidos no miscibles en un medio poroso se utilizan la ecuación de conservación de masa y la ley de Darcy generalizada (ej. Corey, 1986; Dullien, 1992; Binning y Celia 1999). Para cada fluido, la expresión de balance de masa o de continuidad resulta de la siguiente forma:

$$\frac{\partial(\rho_i \phi S_i)}{\partial t} + \nabla(\rho_i v_i) = 0 \quad (3.4)$$

en donde  $\rho_i$  [gm/m<sup>3</sup>] es la densidad del fluido  $i$ ,  $\phi$  es la porosidad del medio,  $S_i$  es la saturación del mismo con la fase  $i$ ,  $t$  es el tiempo y  $v_i$  es la velocidad determinada mediante la ley de Darcy. El cómputo de la misma, para cada una de las fases, puede ser escrita como (ver por ejemplo Okusu y Udell, 1991):

$$v_i = -\frac{K k_{ri}}{\eta_i} (\nabla P_i - \rho_i g \cos \alpha) \quad (3.5)$$

en donde  $K$  es la permeabilidad absoluta del suelo (o del material poroso) y  $k_{ri}$  es la permeabilidad relativa del fluido  $i$ . Debido a la presencia de más de una fase dentro del suelo, la saturación (en la ecuación (3.4)) depende de la presión capilar ( $S_i = S_i(P_c) = S_i(P_{NW} - P_W)$ ) y en la ecuación (3.5) la permeabilidad relativa de cada fase es una función de la saturación de la misma ( $k_{ri} = k_{ri}(S_i)$ ). Un desarrollo teórico mostrando el efecto de la saturación y la presión capilar en el flujo de fluidos no miscibles (agua y aire) puede encontrarse en Fredlund y Rahadjo (1993). Note que en este caso, el flujo hidráulico resulta como consecuencia de un

gradiente hidráulico. Cuando el mismo es producido por fuerzas químicas, eléctricas o térmicas se produce una asociación de flujos conocida como flujos acoplados o indirectos. Una revisión de los flujos directos y acoplados que tienen lugar en una masa de suelo puede verse en Mitchell (1993). En todos los casos es necesario determinar la permeabilidad del suelo mediante ensayos de laboratorio y experimentaciones de campo.

La presión en cada una de las fases está relacionada con la de la otra a través de la presión capilar ( $P_c$ ) (ecuación (3.1)). De igual forma, los gradientes de presión en cada una de las fases se encuentran relacionados con el gradiente de presión capilar  $\Delta P_c = \Delta P_{NW} - \Delta P_W$ . Además, utilizando la ecuación (3.5) el gradiente de presión capilar resulta (Trantham y Durnford, 1999):

$$\nabla P_c = \frac{1}{K} \left( \frac{v_w \eta_w}{k_{rw}} - \frac{v_{nw} \eta_{nw}}{k_{rnw}} \right) - (\rho_w - \rho_{nw}) g \cos(\alpha) \quad (3.6)$$

Note que en la ecuación (3.6) el cambio en la presión capilar, ha sido obtenida a partir de flujo y dimensiones definidas en forma global o macroscópica.

En los suelos, la permeabilidad relativa ( $k_{ri}$ ) no es una constante ya que la misma depende las características del suelo y del fluido permeante. Algunos de los parámetros que influyen en la permeabilidad del suelo son: la granulometría y tamaño de partículas, la relación de vacíos, la composición mineralógica, la estructura, la fábrica del suelo, el grado de saturación y las características del permeante (Mitchell, 1993; Mitchell et al., 1965). Francisca et al. (1998) realizaron un estudio experimental con el objeto de conocer los parámetros fundamentales que tienen influencia sobre la permeabilidad del limo loésico compactado de la Ciudad de Córdoba.

En la práctica, los problemas de flujo multifase pueden encontrarse asociados con problemas de cambios de estado tensional en la masa de suelo. Este problema se presenta frecuentemente en la explotación de reservorios de petróleo en donde cambios de temperatura y presión resultan en cambios de la relación de vacíos del suelo y de la permeabilidad. Fung (1992) describió y resolvió en forma numérica el acoplamiento entre el flujo multifase y las deformaciones de la masa del suelo producidas por cambios tensionales.



### 3.2.2 Efecto de las Fuerzas Capilares en el Desplazamiento de Fluidos Orgánicos

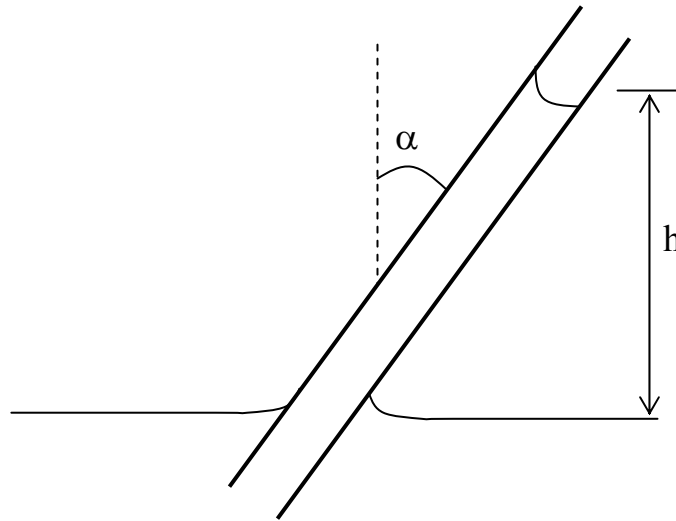
En la infiltración de un fluido dentro de un tubo capilar se produce el mojado de las paredes del mismo por el fluido entrante o desplazante. Cuando en el mojado de materiales interviene la fabrica del mismo, el fenómeno está gobernado por las fuerzas capilares (Adamson y Gast, 1997). Aunque, durante el movimiento de los fluidos no hay equilibrio capilar en el sistema, a escala microscópica la diferencia de presión entre ambos lados del menisco puede obtenerse a partir de la ecuación de Laplace (ecuación (2.1)) (ej. Dullien, 1992). Estas mismas fuerzas capilares ( $P_c$ ), son las responsables de la presencia de ganglias o sectores con fluidos orgánicos ocluidos y de su resistencia a la movilización.

Para que se produzca el desplazamiento de fluidos no miscibles en medios porosos, es necesario que a nivel de escala de poros se produzca una inestabilidad de la interfase entre los fluidos. El fenómeno de infiltración, la penetración de un fluido no miscible dentro de un tubo capilar uniforme, y el movimiento de fluidos orgánicos en condiciones hidrostáticas e hidrodinámicas ha sido bien estudiado por diferentes autores (Lenormand et al., 1988; Mercer y Cohen, 1990; Trantham y Durnford, 1999).

El modelo sencillo que relaciona la penetración capilar en un medio porosos fue propuesto por Washburn en el año 1921 (Dullien 1992). En el caso de un tubo capilar que mantiene un ángulo con la vertical ( $\alpha$ ) y que se lo coloca en contacto con un fluido (ej. agua), la diferencia de presión entre el menisco y el fluido desplazando (aire) puede ser expresada como (ver Figura 3.1):

$$\Delta P = P_c - \rho g h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} - \rho g l \cos \alpha \quad (3.7)$$

donde,  $g$  es la aceleración de la gravedad [ $m/s^2$ ],  $\rho$  la densidad del fluido [ $gm/m^3$ ],  $h$  la altura capilar [m],  $\gamma$  la tensión interfacial [N/m],  $\theta$  el ángulo de contacto,  $r$  el radio del tubo [m] y  $\alpha$  el ángulo entre el eje del capilar y la dirección vertical. Observe que  $\Delta P$  representa la presión requerida para que se produzca la entrada del fluido en el capilar (o la restricción de entrada dependiendo del ángulo de contacto). En el segundo miembro de la ecuación (3.7), el primer término representa la acción capilar (ecuación de Laplace para tubos circulares donde  $r_1=r_2$ ) y el segundo término la acción de la gravedad.



**Figura 3.1:** Desplazamiento capilar en un tubo de radio uniforme.

La velocidad media del desplazamiento de la interfase dentro de un capilar puede obtenerse a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille considerando la diferencia de presión según la ecuación (3.7).

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{2} \frac{R_h^2}{(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)} \Delta P \quad (3.8)$$

donde  $v$  es la velocidad [m/s],  $h$  es la elevación capilar (Figura 3.1),  $\eta_i$  y  $l_i$  son la viscosidad del fluido [gm/seg/m] y la longitud del capilar [m] ocupada por el fluido  $i$  respectivamente,  $R_h$  es el radio hidráulico (área por unidad de perímetro mojado) y  $\Delta P$  la diferencia de presión entre ambos extremos del capilar.

A nivel microscópico o a la escala de los poros, en el mojado por acción capilar es necesario considerar el efecto del ángulo de contacto entre los elementos en la interfase y la facilidad con la cual un fluido puede extenderse sobre una superficie sólida. El ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la superficie del líquido y el sólido puede ser calculado a partir de la ecuación de Young (ecuación (2.10) del Apartado 2.3).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{OS} - \gamma_{WS}}{\gamma_{OW}} \quad (3.9)$$

en donde  $\gamma_{OS}$  es la tensión interfacial ente la superficie sólida y el fluido no mojanete,  $\gamma_{WS}$  es la tensión interfacial entre la superficie sólida y el líquido mojanete y  $\gamma_{OW}$  es la tensión interfacial ente el fluido no mojanete y el fluido mojanete. Observe que en la ecuación (3.9), para un fenómeno de infiltración el agua es el fluido mojanete y el aire la fase no mojanete. En suelos contaminados con hidrocarburos el contaminante es considerado como la fase no mojanete y el agua como la fase mojanete. Por otro lado, la facilidad con la cual un fluido mojanete puede extenderse sobre una superficie sólida esta expresado por el coeficiente de extensión  $S_{WS}$  definido como (ecuación (2.5)):

$$S_{WS} = \gamma_{OS} - \gamma_{OW} - \gamma_{WS} \quad (3.10)$$

Mani y Mohanty (1997) mediante modelos numéricos estudiaron el efecto del coeficiente de extensión definido en la expresión (3.10) en el flujo de tres fases no miscibles en medios porosos. Los autores encontraron que la saturación residual del contaminante depende del coeficiente de extensión y de la saturación inicial del mismo. Por otro lado, Zhou y Blunt (1997) observaron experimentalmente que la saturación residual de un fluido no mojanete depende del coeficiente de extensión. Tanto Mani y Mohanty (1997) en su estudio numérico como Zhou y Blunt (1997) en forma experimental, observaron que la saturación residual aumenta cuando el coeficiente de extensión disminuye.

Si la expresión del ángulo de contacto (3.9) se reemplaza en (3.7) se obtiene la expresión que gobierna el fenómeno de mojado por acción capilar. Si además, el ángulo de contacto es no nulo, la presión necesaria para que se produzca el movimiento de la interfase resulta:

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{OS} - \gamma_{WS})}{r} \quad (3.11)$$

por otro lado, si el “ $\cos \theta = 1$ ” (fluido mojanete) se obtiene:

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{ow}}{r} \quad (3.12)$$

A partir de las relaciones anteriores es posible evaluar el mojado de la fábrica en fenómenos de detergencia y procesos de limpieza de suelos. Adamson y Gast (1997) mostraron el efecto del ángulo de contacto y las tensiones interfaciales en estudios de detergencia. Los autores además, analizaron el efecto de los surfactantes en las tensiones interfaciales. Adicionalmente, Chesters y Elyousfi realizaron un estudio analítico incluyendo el efecto de los surfactantes en el mojado de superficies mientras que Verma y Kumar (1998) estudiaron el efecto de los mismos en la remoción de fluidos no mojantes de una superficie plana durante un proceso de lavado.

La facilidad con la cual se puede movilizar un fluido no mojante de un material poroso depende de las tensiones interfaciales y de la presión capilar, de la diferencia de densidades y de la viscosidad de los fluidos. Para estimar la movilización de un NAPL pueden utilizarse números adimensionales. La adhesión relativa “bond number” ( $N_B$ ) se define como la relación entre fuerzas gravitacionales y fuerzas interfaciales y el número capilar ( $N_C$ ) se define como la relación entre fuerzas viscosas y fuerzas interfaciales (dirección vertical y horizontal respectivamente):

$$N_B = \frac{\Delta \rho g \cos(\alpha) K}{\gamma_{nw}} \quad (3.13)$$

$$N_C = \frac{\eta_w v_w}{\gamma_{nw}} \quad (3.14)$$

donde el subíndice  $w$  es usado para representar al fluido mojante y  $nw$  al fluido no mojante. Un ejemplo sobresaliente de la utilización de los números adimensionales  $N_B$  y  $N_C$  puede encontrarse en Pennell et al.(1996). Los autores estudiaron la movilización de fluidos orgánicos mediante el lavado con surfactantes analizando el efecto de las fuerzas viscosas y de flotación.

### **3.3 APLICACIÓN DE MODELOS DE REDES EN EL MOJADO DE MATERIALES POROSOS**

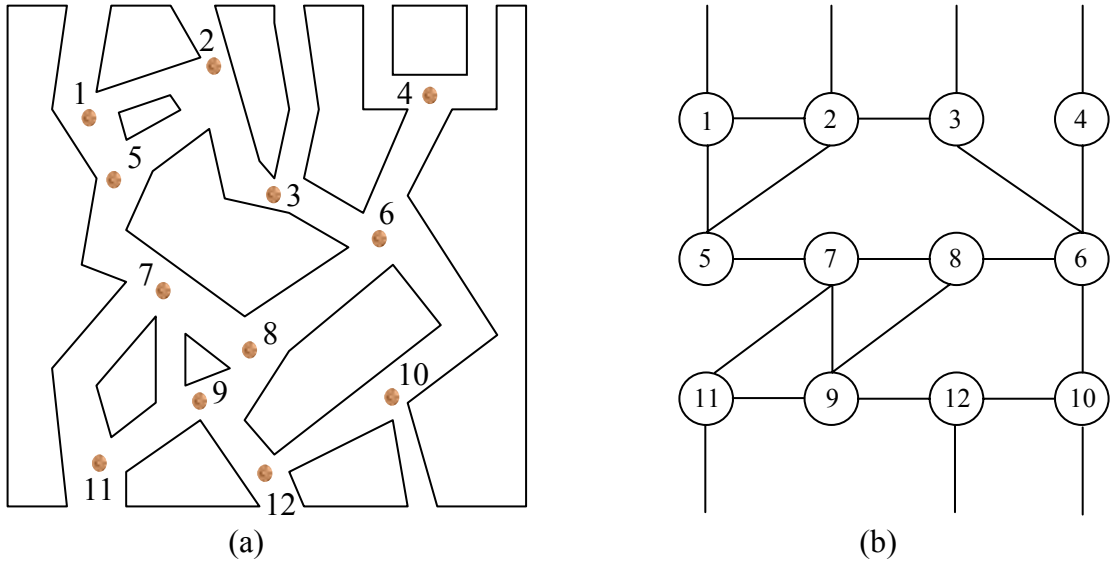
Los medios granulares están compuestos por partículas y vacíos denominados poros. Los suelos pueden tener distinta microfábrica para similares contenidos volumétricos de partículas (ver Mitchell, 1993). Tanto partículas como vacíos pueden encontrarse interconectados, parcialmente en contacto o completamente aislados. Además, los vacíos o poros del suelo pueden encontrarse llenos con más de un fluido (ej. aire, agua, electrolito, fluidos orgánicos, etc.).

Una manera de predecir la interacción entre fluidos y medios porosos es a través de modelos físicos y numéricos de una estructura porosa capaz de representar un problema real. A partir de la utilización de modelos es posible estudiar fenómenos de percolación (Dullien, 1992), desplazamiento de fluidos y filtración (Kuznetsov y Dimov, 1993), saturación residual de fases no mojantes, etc. Un modelo semianalítico para solucionar problemas de desplazamiento unidimensional de fluidos no miscibles ha sido desarrollado por Okusu y Udell (1991).

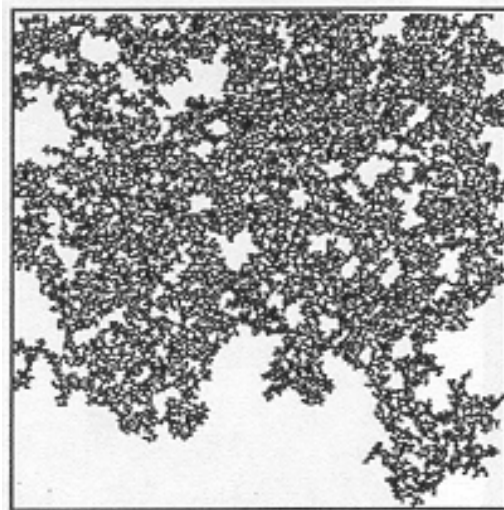
Los modelos de redes son una herramienta utilizada en el estudio de la estructura porosa del suelo. Estos modelos consisten en una matriz bidimensional o tridimensional de poros interconectados entre sí que se utiliza para simular el comportamiento del suelo y evaluar la influencia de distintos parámetros en el mismo. En general, se observa una buena correlación entre las simulaciones y el comportamiento observado en la realidad o en modelos físicos (Dullien, 1992). En la generación de un modelo de redes es necesario definir el número de nodos, el número de poros, las conectividades entre nodos y poros, el radio de los poros y el radio de la circunferencia inscrita en cada nodo, la longitud de cada capilar entre nodos y la rugosidad del mismo. En la Figura 3.2 se presenta un esquema de una estructura de poros a través de un modelo bidimensional. En la Figura 3.3 se presenta un patrón de respuesta típico obtenido con un modelo de redes en un medio poroso con distribución de tamaños de poros aleatoria y sin considerar los efectos gravitatorios (Ewing y Berkowitz, 1988).

Lenormand et al. (1988) utilizaron modelos de redes para representar los resultados experimentales en problemas de flujo de fluidos no miscibles en medios porosos. Los autores estudiaron el efecto producido por fuerzas de origen capilar y la relación de viscosidad entre los fluidos en las condiciones del flujo. Mediante este estudio notaron que el tipo de

desplazamiento y la saturación residual es diferente cuando los efectos viscosos son importantes.



**Figura 3.2:** a) Malla de un sistema poroso bidimensional, b) Representación esquemática de las conectividades entre tubos capilares.



**Figura 3.3:** Resultado típico obtenido con un modelo de redes de poros simulando el desplazamiento de fluidos no miscibles (Ewing y Berkowitz (1988)). Los espacios oscuros representan el fluido desplazante, y los espacios claros muestran los poros que aún permanecen ocupados por el fluido original.

Mani y Mohanty (1997) desarrollaron un modelo de redes y estudiaron el flujo de fluidos no miscibles (gas, agua y aceite) en medios porosos. Los autores estudiaron el efecto de la saturación inicial, y del coeficiente de extensión en la saturación residual de fluidos orgánicos. Los autores encontraron que la saturación residual de la fase no mojante aumenta cuando la saturación inicial de esta fase es alta, y cuando el coeficiente de extensión es bajo. Vidales et al. (1998) desarrollaron un modelo tridimensional de una estructura porosa con el objeto de estudiar el desplazamiento de fluidos no mojantes por fluidos mojantes. Los autores simularon un medio poroso mediante vacíos interconectados por poros. Mediante simulaciones numéricas encontraron que a medida que la diferencia entre el tamaño medio de los vacíos y de los poros aumenta, el desplazamiento del fluido no mojante es mayor y el volumen de sectores con contaminante atrapado en forma de ganglias disminuye. Posteriormente, Jia et al. (1999) incorporaron en un modelo de redes la posible solubilización de la fase no mojante durante el desplazamiento de fluidos no miscibles.

### **3.4 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES**

Cuando se produce un derrame de algún contaminante orgánico se produce el desplazamiento de fluidos no miscibles en los poros del suelo. Un caso similar ocurre durante la extracción de contaminantes en los procesos de remediación del suelo. Tres tipos de fuerzas producen y controlan el flujo en medios porosos: a) fuerzas producidas por efectos capilares o interfaciales, b) fuerzas producidas por efectos gravitatorios y c) fuerzas producidas por efectos viscosos. Dos números adimensionales se utilizan para establecer la importancia relativa entre ellas; el número capilar, que relaciona los efectos viscosos e interfaciales y la adhesión relativa que relaciona los efectos gravitatorios y los interfaciales.

Cuando en un medio poroso se encuentran presentes dos fluidos no miscibles aparecen interfases entre ellos (ej. entre el agua y aire en suelos no saturados o entre el agua y un orgánico en suelos contaminados). El desplazamiento de estas interfases desde una posición a otra está gobernado por efectos capilares, lo cual significa que el menisco que se forma solo puede ser desplazado si se vencen los efectos producidos por las fuerzas interfaciales.

En un medio poroso, la presión necesaria para que se produzca el desplazamiento de una interfase es directamente proporcional a las tensiones interfaciales e inversamente proporcional al radio medio de los poros (ecuación 3.7). Adicionalmente, la presión necesaria para que una interfase pueda desplazarse depende del ángulo de contacto.

En el estudio de flujo de fluidos no miscibles en suelos, una herramienta muy utilizada son los modelos de redes de poros, que permiten obtener resultados reproducibles y que representan adecuadamente los modelos físicos o experimentales. Por otro lado, los modelos de redes de poros permiten simular la remoción de contaminantes orgánicos en medios porosos, con la ventaja de poder visualizar a nivel de escala de poros el problema del desplazamiento de una interfase. En este caso también, los modelos de redes resultan de gran utilidad en estudios de recuperación de suelos contaminados.



## **CAPÍTULO 4**

### **INTERACCIÓN ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS-MATERIALES**

#### **4.1 INTRODUCCIÓN**

En el campo de la geotecnia y geofísica, las ondas electromagnéticas han sido utilizadas para el desarrollo de métodos que permiten la caracterización de suelos en forma no destructiva. Para su aplicación es necesario comprender como interactúan las ondas electromagnéticas con diferentes materiales.

En este capítulo se presenta una descripción de la propagación de ondas electromagnéticas en materiales. A partir de las leyes de Maxwell y las ecuaciones constitutivas se obtienen las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de propagación de ondas electromagnéticas. Se analizan las propiedades electromagnéticas y la impedancia de materiales determinando su influencia en la propagación, reflexión y transmisión de ondas. En este último aspecto, se diferencian los materiales de acuerdo a sus propiedades conductivas, mostrando los diferentes comportamientos esperados en la penetración de ondas en medios homogéneos y no homogéneos.

#### **4.2 PROPAGACIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS EN MATERIALES**

##### **4.2.1 Ecuación de la Onda y Ecuaciones Constitutivas**

La teoría de propagación de ondas electromagnéticas está regida por las cuatro ecuaciones de Maxwell (1831-1879). Estas ecuaciones relacionan los campos magnéticos con los eléctricos y el movimiento de las cargas con la densidad de corriente eléctrica. Las ecuaciones de Maxwell para medios homogéneos pueden ser escritas en forma diferencial de la siguiente forma (Hayt, 1989):

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (4.1)$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot D = \rho_v \quad (4.3)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (4.4)$$

donde  $E$  es la intensidad del campo eléctrico [V/m],  $B$  es la densidad de flujo magnético [Wb/m<sup>2</sup>],  $H$  es la intensidad de campo magnético [A/m],  $J$  es la densidad de corriente [A/m<sup>2</sup>],  $D$  es la densidad de flujo eléctrico [C/m<sup>2</sup>] y  $\rho_v$  es la densidad de carga volumétrica [C/m<sup>3</sup>]. La ecuación (4.1) es conocida como la ley de inducción de Faraday e indica que un campo magnético que varía en el tiempo produce simultáneamente un campo eléctrico asociado. La ecuación (4.2) es conocida como la ley de Ampere-Maxwell donde se agrega el segundo término en el segundo miembro que considera la variación del flujo eléctrico en el tiempo. La ecuación (4.3) (ley de Gauss para electricidad) indica que la densidad de carga es la causa de las líneas de flujo eléctrico. Finalmente la ecuación (4.4) (ley de Gauss para magnetismo) indica que el flujo magnético se presenta siempre como anillos cerrados.

Las propiedades del medio por donde se propagan las ondas modifican la acción de los campos eléctricos y magnéticos. Debido a ello, las características del material aparecen en las ecuaciones constitutivas de la transmisión de ondas electromagnéticas. Estas propiedades son la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ), la permeabilidad magnética ( $\mu$ ), y la conductividad eléctrica del material ( $\sigma$ ). La permitividad dieléctrica  $\epsilon$  [F/m] relaciona la densidad de flujo eléctrico con la intensidad de campo eléctrico, la permeabilidad magnética  $\mu$  [H/m] relaciona la densidad de flujo magnético con la intensidad de campo magnético y la conductividad eléctrica  $\sigma$  [S/m] es una constante que relaciona la densidad de conducción de corriente con la intensidad del campo eléctrico.

$$D = \epsilon E \quad (4.5)$$

$$B = \mu H \quad (4.6)$$

$$J = \sigma E \quad (4.7)$$

La inversa de la conductividad eléctrica  $\sigma$  se denomina resistividad  $\rho$  [ohm/m] y permite expresar la relación entre  $J$  y  $D$  según la ley de Ohm:

$$E = \frac{J}{\sigma} = \rho J \quad (4.8)$$

Por causa de la aplicación de un campo eléctrico se produce además una polarización o una corriente de desplazamiento y las cargas eléctricas sufren un movimiento instantáneo desde una posición de equilibrio hacia otra, transfiriendo parte de la energía al material. Al retirarse el campo eléctrico las cargas vuelven a la posición de equilibrio original. Por este motivo el flujo total de corriente  $J_T$  que resulta de la aplicación de un campo eléctrico tiene dos componentes, la primera de ellas es la densidad de corriente de conducción  $J$ , y la segunda es la variación del flujo eléctrico en el tiempo o densidad de corriente de desplazamiento  $\partial D/\partial t$ .

$$J_T = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (4.9)$$

o en otros términos:

$$J_T = \sigma E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.10)$$

Para determinar las ecuaciones de propagación de ondas electromagnéticas se deben resolver las ecuaciones de Maxwell para un problema particular con determinadas características de borde. Para el caso de cargas eléctricas libres, las ecuaciones (4.1), (4.2), (4.3) y (4.4) pueden ser reescritas en función de la intensidad de campo eléctrico  $E$  y la intensidad de campo magnético  $H$  utilizando las ecuaciones constitutivas (4.5), (4.6) y (4.7), de la siguiente forma:

$$\nabla \times E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.11)$$

$$\nabla \times H = \sigma E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.12)$$

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (4.13)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (4.14)$$

Diferenciando las ecuaciones (4.11) y (4.12) respecto al tiempo se obtiene:

$$\nabla \times \frac{\partial E}{\partial t} = -\mu \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad (4.15)$$

$$\nabla \times \frac{\partial H}{\partial t} = \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4.16)$$

A partir de las ecuaciones (4.11) y (4.12) se tiene que  $\partial H / \partial t = -(\nabla \times E) / \mu$  y  $\partial E / \partial t = (\nabla \times H - \sigma E) / \varepsilon$ , luego:

$$\nabla \times (\nabla \times H - \sigma E) = -\mu \varepsilon \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad (4.17)$$

$$\nabla \times (-\nabla \times E) = \sigma \mu \frac{\partial E}{\partial t} + \varepsilon \mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4.18)$$

Teniendo en cuenta las propiedades de las identidades vectoriales, en coordenadas cartesianas:

$$\nabla \times (\nabla \times E) = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E \quad (4.19)$$

$$\nabla \times (\nabla \times H) = \nabla(\nabla \cdot H) - \nabla^2 H \quad (4.20)$$

En donde el término  $\nabla \cdot E = 0$  y  $\nabla \cdot H = 0$  de acuerdo a las tercera y cuarta ecuaciones de Maxwell (ecuaciones (4.13) y (4.14)). De esta forma, se obtienen las ecuaciones diferenciales de propagación de ondas electromagnéticas que relacionan la variación de la intensidad del campo eléctrico y magnético en el espacio y tiempo:

$$\nabla^2 H = \sigma \mu \frac{\partial H}{\partial t} + \varepsilon \mu \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad (4.21)$$

$$\nabla^2 E = \sigma \mu \frac{\partial E}{\partial t} + \varepsilon \mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4.22)$$

Considerando variaciones armónicas en el espacio para los campos eléctricos y magnéticos, se plantean soluciones del tipo:

$$H = H(x, y, z, t) = H_0(x, y, z) e^{j\omega t} \quad (4.23)$$

$$E = E(x, y, z, t) = E_0(x, y, z) e^{j\omega t} \quad (4.24)$$

donde  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular,  $f$  es la frecuencia en [Hz],  $j = \sqrt{-1}$  y  $t$  es el tiempo en [s]. Utilizando las derivadas primeras y segunda del campo eléctrico y magnético respecto al tiempo para las ecuaciones (4.21) y (4.22) se obtiene:

$$\nabla^2 H = (j\omega\mu\sigma - \omega^2\mu\varepsilon) H_0 \quad (4.25)$$

$$\nabla^2 E = (j\omega\mu\sigma - \omega^2\mu\varepsilon) E_0 \quad (4.26)$$

Designando como  $\gamma^2$  al término  $(j\omega\mu\sigma - \omega^2\mu\varepsilon)$ , se obtienen las expresiones para la propagación de ondas electromagnéticas en un medio homogéneo e isótropo:

$$\nabla^2 E = \gamma^2 E \quad (4.27)$$

$$\nabla^2 H = \gamma^2 H \quad (4.28)$$

Nótese que si se realiza un análisis dimensional de las expresiones presentadas anteriormente,  $\gamma^2$  debe tener unidades de  $[m^{-1}]$ , y se denomina *constante de propagación*. Como puede observarse  $\gamma^2$  depende de las propiedades eléctricas y magnéticas del medio como así también de la frecuencia. En general suele expresarse este último como función de sus componentes reales e imaginarias:

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (4.29)$$

donde  $\alpha$  se denomina como constante de atenuación y sus unidades son [Np/m] siendo el Neper una unidad adimensional equivalente a 8,686 dB, y  $\beta$  es designado como constante de fase siendo sus unidades [rad/m]. A partir de la obtención de la parte real e imaginaria de la constante de propagación pueden obtenerse expresiones para los factores  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\alpha = \varpi \sqrt{\frac{\mu \varepsilon}{2} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma}{\varpi \varepsilon} \right)^2} - 1 \right)} \quad (4.30)$$

$$\beta = \varpi \sqrt{\frac{\mu \varepsilon}{2} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma}{\varpi \varepsilon} \right)^2} + 1 \right)} \quad (4.31)$$

Cada una de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales para la propagación de ondas electromagnéticas (ecuaciones (4.21) y (4.22)) puede ser expresada como tres ecuaciones, una para cada eje coordenado cartesiano. En el caso particular que la intensidad de campo eléctrico no varía respecto a las direcciones  $x$  o  $y$ , las soluciones a estas ecuaciones para una onda con dirección de propagación  $z$  hacia el interior del terreno, tienen la siguiente forma:

$$Ex(z, t) = Ex_0 e^{-\gamma z} e^{i\omega t} a_x \quad (4.32)$$

$$Hy(z, t) = Hy_0 e^{-\gamma z} e^{i(\omega t - \theta)} a_y \quad (4.33)$$

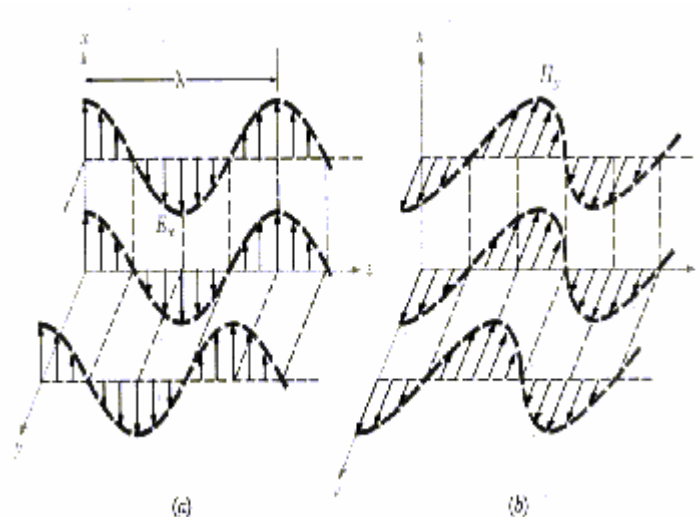
Donde  $a_x$ ,  $a_y$  son los versores (vectores unitarios) correspondientes a las direcciones coordenadas  $x$  e  $y$ , y  $\theta$  es el ángulo de fase entre la intensidad de campo eléctrico  $E$  y magnético  $H$ . El valor de los mismos depende de las características del medio en el cual se propagan las ondas y de la frecuencia del sistema. Observe que  $Ex$  es normal a  $Hy$  y ambas son normales a la dirección de propagación de la onda (dirección coordenada  $z$ ). Por otro lado, en general los campos eléctricos y magnéticos no se encuentran en fase excepto en el caso de ondas que se propagan en dieléctricos perfectos ( $\sigma \sim 0$ ). En la Figura 4.1 se muestra la variación del campo eléctrico y el magnético, para una onda que se propaga en la dirección  $z$  en un instante de tiempo determinado (Note que en este ejemplo  $E$  y  $H$  se encuentran en fase por lo cual se trata de un dieléctrico perfecto).

En el caso de materiales ideales o dieléctricos perfectos, en los cuales no se producen pérdidas durante la propagación de ondas ( $\epsilon^* = \epsilon'$  y  $\mu^* = \mu'$ ), el factor de atenuación (ecuación 4.30) y la constante de fase (ecuación 4.31) pueden simplificarse como sigue (Hayt, 1989):

$$\alpha = 0 \quad (4.34)$$

$$\beta = \omega \sqrt{\mu' \epsilon'} \quad (4.35)$$

Estas ecuaciones físicamente indican que en el vacío no se produce atenuación en el fenómeno de transmisión de ondas.



**Figura 4.1:** Variación del campo eléctrico (a) y magnético (b) de la propagación de ondas electromagnéticas en la dirección coordenada “z” para dieléctricos perfectos, (Hayt, 1989).

#### 4.2.2 Propiedades Electromagnéticas de los Materiales

Las propiedades dieléctricas de los materiales gobiernan el fenómeno de propagación de ondas electromagnéticas. En general, la respuesta del material se encuentra fuera de fase con la excitación por lo cual es posible definir a la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética como parámetros complejos. La primera representa la posibilidad de polarización de un material por la acción de un de un campo eléctrico variable en el tiempo, mientras que

la segunda representa la posibilidad de magnetizarse en presencia de campos magnéticos. La permitividad compleja  $\varepsilon^*$  y la permeabilidad compleja  $\mu^*$  pueden escribirse como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.36)$$

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (4.37)$$

En la práctica, es común utilizar para la permitividad dieléctrica de los materiales valores relativos respecto de la permitividad dieléctrica del vacío  $\varepsilon_0 = 10^{-9}/36\pi$  [F/m] y a la permeabilidad magnética del vacío  $\mu_0 = 4\pi/10^7$  [H/m].

$$k^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = k' - jk'' \quad (4.38)$$

$$\mu_{rel}^* = \frac{\mu^*}{\mu_0} = \mu_{rel}' - j\mu_{rel}'' \quad (4.39)$$

En materiales no ferromagnéticos (ej. la mayoría de los minerales del suelo)  $\mu^* \approx \mu_0$  por lo cual  $\mu_{rel}^* \approx 1$ . Además:

$$k' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (4.40)$$

$$k'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (4.41)$$

donde  $k'$  es la permitividad real relativa y representa la polarizabilidad del material,  $k''$  es la permitividad imaginaria relativa que está asociada con las pérdidas dieléctricas o de polarización y a las pérdidas por conducción ohmica. A partir de la ecuación (4.41), es posible obtener la relación entre la conductividad y la permitividad dieléctrica imaginaria:

$$\sigma = k'' \omega \varepsilon_0 \quad (4.42)$$

La relación entre  $k''$  y  $k'$  se denomina ángulo de pérdidas o “loss tangent” y representa la cantidad de energía que se pierde en el proceso de propagación de la onda electromagnética:



$$\tan \delta = \frac{k''}{k'} \quad (4.43)$$

Valores de  $\tan \delta \gg 1$  indican que el material es muy conductor. Materiales de comportamiento aislante presentan valores para  $\tan \delta \ll 1$  (pocos conductivos). Observe que  $\tan \delta$  depende de la frecuencia por lo tanto la clasificación de materiales (muy conductivos o poco conductivos) debe ser relativa y dependiente de la frecuencia de estudio.

### 4.2.3 Propagación de las Ondas Electromagnéticas en Medios No Ideales

En estudios de materiales y suelos mediante ondas electromagnéticas interesa conocer la velocidad con la cual se propagan la onda en un determinado medio y la profundidad que las mismas pueden penetrar en él.

Las ondas electromagnéticas se propagan con una velocidad  $v$  igual a la relación entre la frecuencia circular  $\omega$  y la constante de fase  $\beta = \text{Im}(\gamma)$ .

$$v = \frac{\omega}{\beta} \quad (4.44)$$

Para ondas electromagnéticas que se propagan en el vacío se verifica que  $\sigma = 0$ ,  $k^* = 1$  y  $\mu_{rel} = 1$ . Teniendo en cuenta que  $\varepsilon^* = k^* \varepsilon_0$  y  $\mu^* = \mu_{rel} \mu_0$ , a partir de la ecuación (4.35) se obtiene la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas en el vacío como:

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad (4.45)$$

donde  $c_0$  resulta aproximadamente  $c_0 \cong 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ .

Si se introducen las ecuaciones (4.40), (4.41) y (4.43) en la (4.31) la velocidad de propagación de ondas electromagnéticas en materiales puede ser expresada en función de las propiedades dieléctricas de los mismos como:

$$v = \frac{c_0}{\sqrt{k'} \left[ \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} + 1)} \right]} \quad (4.46)$$

En el caso de materiales no ferromagnéticos y donde las pérdidas por conducción son despreciables ( $\sigma \ll \omega \cdot \epsilon$  o lo que es lo mismo  $\tan \delta \approx 0$ ), la velocidad de propagación de ondas puede calcularse como:

$$v = \frac{c_0}{\sqrt{k'}} \quad (4.47)$$

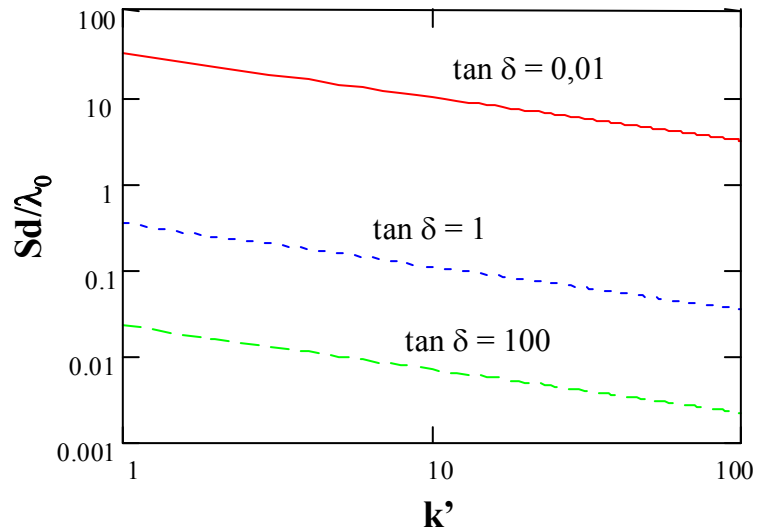
Observe que como la longitud de onda  $\lambda$  provee el orden de magnitud de resolución tanto en estudios de laboratorio como de campo. La misma es igual a la velocidad de propagación  $v$  sobre la frecuencia  $f$ , por lo cual  $\beta$  podría ser definido como el número de onda  $2\pi/\lambda$ .

Otro parámetro de importancia en la propagación de ondas electromagnéticas en materiales es la profundidad nominal de penetración o profundidad de piel (“skin depth”). La misma indica la distancia para la cual una onda disminuye en amplitud  $e^{-1}$  veces. Teniendo en cuenta que las ondas se atenúan con el factor  $e^{-\alpha z}$  donde el parámetro  $\alpha$  es la constante de atenuación (ecuación 4.30) y conociendo las propiedades dieléctricas del material (ecuaciones 4.40, 4.41 y 4.43), el “skin depth”  $Sd$  resulta:

$$Sd = \frac{1}{\alpha} \quad (4.48)$$

$$Sd = \frac{c_0}{\omega \sqrt{k'} \left[ \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1)} \right]} \quad (4.49)$$

En la Figura 4.2 se presenta la variación del  $Sd$ , normalizado respecto a la longitud de las ondas electromagnéticas en el vacío  $\lambda_0$ , en función de la permitividad real del medio para distintos ángulos de pérdidas  $\tan\delta$ . Observe que para mayores valores de  $\tan\delta$  y  $k'$  la profundidad de piel es menor.



**Figura 4.2:** Variación de la profundidad de piel  $Sd$  con el ángulo de pérdidas  $\tan\delta$  y la permitividad dieléctrica real del material  $k'$ .

#### 4.2.4 Impedancia Electromagnética de un Medio

En cualquier medio dentro del espacio, en el cual se propagan ondas electromagnéticas, para una frecuencia determinada existe un parámetro característico del mismo denominado *impedancia electromagnética*  $\eta$  [ohm] que relaciona los campos magnéticos y eléctricos de un frente de onda de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{E_x}{H_y} \quad (4.50)$$

A partir de las ecuaciones de Maxwell (ecuaciones 4.11 a 4.14) se puede obtener una expresión para  $\eta$  de la siguiente forma (Von Hippel, 1954):

$$\eta = \frac{j \omega \mu^*}{\gamma} = \sqrt{\frac{j \omega \mu^*}{\sigma + j \omega \varepsilon}} = \frac{\gamma}{j \omega \varepsilon^*} \quad (4.51)$$

La ecuación (4.51) es una expresión compleja lo que indica que existe un desfase entre la intensidad de campo eléctrico y la intensidad de campo magnético. Nótese que cuando se está en presencia de un dieléctrico perfecto ( $\sigma \cong 0$ ), la impedancia se transforma en un número real por lo cual no existe un desfase entre  $E$  y  $H$ . En este caso, la impedancia del medio se reduce a:

$$\eta = \frac{E_0}{H_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \quad (4.52)$$

Para el caso de ondas en el vacío,  $\mu = \mu_0$  y  $\varepsilon = \varepsilon_0$  por lo cual la impedancia resulta  $\eta = 120\pi \text{ ohm} = 377 \text{ ohm}$ . La impedancia  $\eta$  como se verá mas adelante gobierna el fenómeno de propagación y reflexión de ondas en los diferentes medios (aire, suelo, roca, hormigón, etc.).

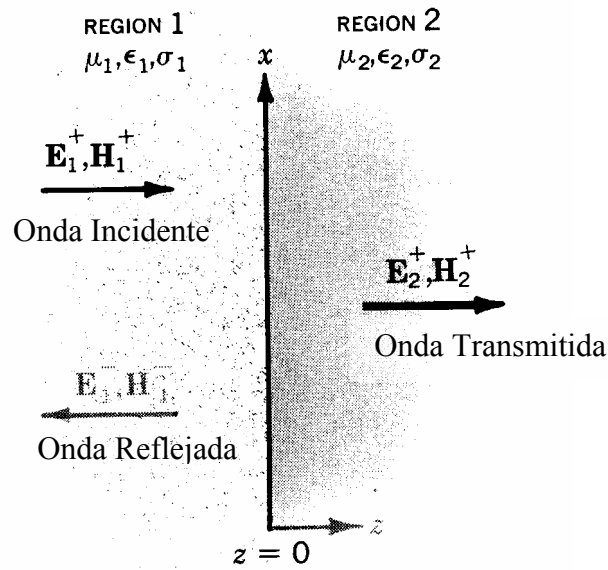
### **4.3 PROPAGACIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS EN MEDIOS NO HOMOGÉNEOS**

El fenómeno de reflexión de ondas electromagnéticas ocurre cuando la misma incide en la unión o interfase entre dos regiones compuestas por materiales con diferentes propiedades electromagnéticas. La onda que se está propagando por un medio (supuesto homogéneo e isótropo), al incidir sobre una interfase parte de la energía de la misma es reflejada y parte es transmitida al segundo medio. La relación entre las variables que definen el campo incidente con las del campo reflejado y el campo transmitido, depende en general de las características electromagnéticas de ambos medios y del ángulo de incidencia de la onda (Figura 4.3).

Las *ondas incidentes*, *ondas reflejadas* y *ondas transmitidas* están relacionadas entre sí a través de las condiciones de borde. Las mismas requieren que las componentes tangenciales de los campos eléctricos  $E(x,y,z,t)$  y magnéticos  $H(x,y,z,t)$  deben ser continuas a través de la

interfase. Debido a que ambos son expresiones complejas, la continuidad debe cumplirse tanto para la amplitud como para la fase (o para las componentes real e imaginaria).

Si se considera una onda electromagnética con su vector intensidad de campo eléctrico incidente  $E^i$  contenido en el plano “xz” donde el eje “z” es positivo en el segundo medio y negativo en el primero, la dirección del campo magnético incidente  $H^i$  tendrá la dirección del eje “y” (normal al plano “xz”).



**Figura 4.3:** Reflexión y transmisión de una onda electromagnética (Hayt, 1989).

En la interfase ( $z = 0$ ) la intensidad de campo eléctrico  $E$  y la intensidad de campo magnético  $H$  deben ser continuos. Para ello, en cualquier instante de tiempo  $t$  y cualquier punto que pertenezca a la interfase  $(x,y,z) = (x,y,0)$  deben cumplirse la siguientes relaciones (ver Figura 4.4):

$$E_0^i \cos(\theta_i) + E_0^r \cos(\theta_r) = E_0^t \cos(\theta_t) \quad (4.53)$$

$$H_0^i - H_0^r = H_0^t \quad (4.54)$$

Donde  $\theta_i$  es el ángulo referido a la normal a la interfase con el que incide la onda,  $\theta_r$  es el ángulo referido a la normal a la misma con el que es reflejada la onda hacia el medio inicial, y  $\theta_t$  es el ángulo referido a la normal a la interfase con el que es transmitida la onda hacia el

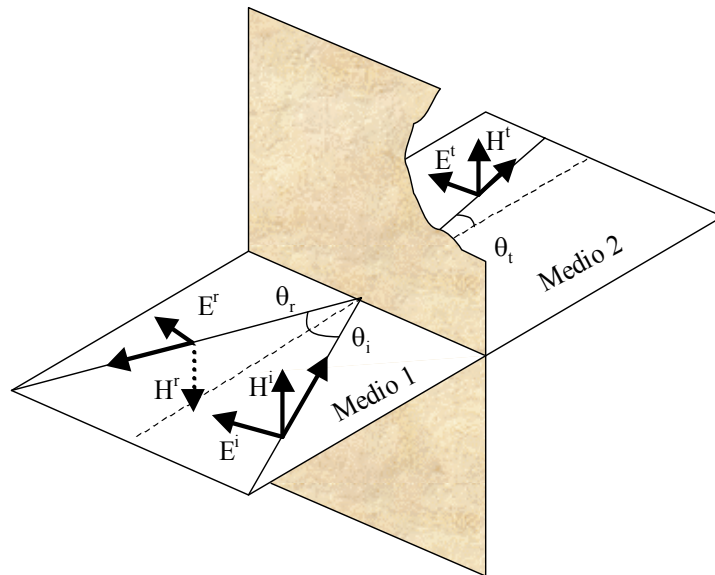
nuevo medio. Los campos eléctricos y magnéticos incidentes, reflejados y transmitidos definen las impedancias de ambos medios según la ecuación (4.50):

$$\eta_1 = \frac{E_0^i}{H_0^i} \quad \eta_1 = \frac{E_0^r}{H_0^r} \quad \eta_2 = \frac{E_0^t}{H_0^t} \quad (4.55)$$

Teniendo en cuenta que para la onda reflejada debe cumplirse que  $\theta_i = \theta_r$ , pueden obtenerse las siguientes relaciones:

$$(E_0^i + E_0^r) \cos(\theta_i) = E_0^t \cos(\theta_t) \quad (4.56)$$

$$(E_0^i - E_0^r) \eta_2 = E_0^t \eta_1 \quad (4.57)$$



**Figura 4.4:** Reflexión y transmisión de una onda electromagnética polarizada con el vector intensidad de campo eléctrico contenido en el plano de incidencia.

Si a partir de las ecuaciones (4.56) y (4.57) se relacionan las amplitudes de la intensidad de campo eléctrico incidente con el reflejado y el transmitido se obtienen las ecuaciones de Fresnel denominadas de esta manera en honor a Agustín Fresnel (1788-1827):

$$R = \frac{E_0^r}{E_0^i} = \frac{\eta_2 \cos(\theta_t) - \eta_1 \cos(\theta_i)}{\eta_1 \cos(\theta_i) + \eta_2 \cos(\theta_t)} \quad (4.58)$$

$$T = \frac{E_0^t}{E_0^i} = \frac{2 \eta_2 \cos(\theta_i)}{\eta_1 \cos(\theta_i) + \eta_2 \cos(\theta_t)} \quad (4.59)$$

donde  $R$  se denomina coeficiente de reflexión y  $T$  coeficiente de transmisión. Los ángulos de incidencia  $\theta_i$ , de reflexión  $\theta_r$ , y de refracción de ondas  $\theta_t$  pueden ser determinados a partir de la ley de refracción de Snell. En el caso particular de una onda que incide normal al plano de la interfase, las ecuaciones (4.58) y (4.59) se simplifican debido a que  $\theta_i = \theta_t = 0$ .

$$R = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 + \eta_2} \quad (4.60)$$

$$T = \frac{2 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad (4.61)$$

De esta forma los coeficientes de reflexión y de transmisión de ondas quedan en función solamente de las impedancias de ambos medios. A partir de las expresiones (4.60) y (4.61) se verifica que  $I + R = T$ .

Ambas expresiones son de gran utilidad y aplicación en el caso de propagación de ondas electromagnéticas in situ cuando se utiliza el GPR (“Ground Penetrating Radar”) y el TDR (“Time Domain Reflectometry”) y a su vez conserva todas las características conductivas del medio. En el caso de materiales con baja conductividad ( $\sigma \ll \omega \cdot \epsilon$ ) y no ferromagnéticos ( $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$ ) las expresiones para el coeficiente de reflexión y transmisión quedan expresadas solo en función de las permitividades dieléctricas de los materiales que componen la interfase:

$$R = \frac{\sqrt{\epsilon_1} - \sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}} \quad (4.62)$$

$$T = \frac{2 \sqrt{\epsilon_1}}{\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}} \quad (4.63)$$

En el caso de reflexión de ondas donde la incidencia en la interfase es oblicua, a partir de la ley de Snell para la refracción de ondas, se verifica que la relación entre los senos de los ángulos de incidencia y transmisión son inversamente proporcionales a la relación entre las constantes de propagación de ambos medios (ver por ejemplo von Hippel, 1954):

$$\theta_i = \theta_r \quad (4.64)$$

$$\frac{\text{sen}(\theta_t)}{\text{sen}(\theta_i)} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (4.65)$$

En el caso de materiales con bajas pérdidas y no ferromagnéticos ( $k_1'' = k_2'' = 0$ ,  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$ ), la relación (4.65) para la refracción de ondas se transforma en:

$$\frac{\text{sen}(\theta_t)}{\text{sen}(\theta_i)} = \frac{v_2}{v_1} \quad (4.66)$$

A partir de las velocidades de propagación de las ondas puede obtenerse el ángulo de reflexión total interna (ver por ejemplo Annan, 1992). La reflexión total ocurre en el caso que la onda al llegar a la interfase viaja por el plano definido por la misma (Figura 4.5), lo cual significa que el ángulo de transmisión de la onda es  $\theta_t = \pi/2$ . Utilizando la ecuación (4.66), el correspondiente ángulo de incidencia, denominado también ángulo de reflexión resulta:

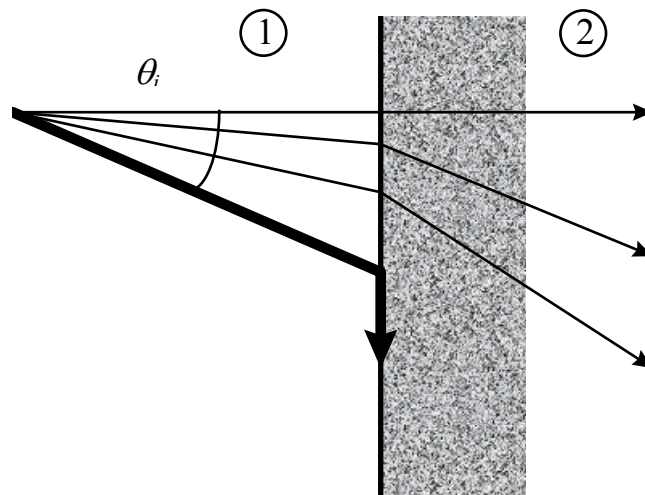
$$\theta_i = \text{sen}^{-1}\left(\frac{v_1}{v_2}\right) \quad (4.67)$$

Las ondas cuando se propagan transportan energía. Debido a esto, resulta de interés realizar consideraciones energéticas, ya que el intercambio de energía que se produce entre un medio y otro es determinante en el alcance de las antenas emisoras. Para ondas electromagnéticas las consideraciones energéticas se basan en el Teorema de Poynting denominado así por ser John H. Poynting (1852-1914) el primero en desarrollarlo en el año 1884 (Hayt, 1989).



$$-\oint_s (E \times H) ds = \oint_{vol} J \cdot E dv + \frac{\partial}{\partial t} \oint_{vol} \left( \frac{\epsilon E^2}{2} + \frac{\mu H^2}{2} \right) dv \quad (4.68)$$

Donde el primer miembro corresponde a la energía total fluyendo hacia el exterior de una superficie cerrada. El sentido físico de la primer integral del segundo miembro corresponde a la energía disipada dentro del volumen del material, mientras que la segunda integral es la energía almacenada en los campos eléctrico y magnético. La suma de ambas integrales es por lo tanto la energía total fluyendo dentro del elemento. El producto cruzado de la integral del primer miembro es conocido como vector Poynting  $P$  [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] y representa la densidad de energía instantánea. Observe que el mismo es una magnitud vectorial que tiene su dirección coincidente con la dirección de propagación de la onda.



**Figura 4.5:** Ángulo de reflexión interna.

Considerando el intercambio de energía que se produce entre dos medios a través de una interfase es posible definir el coeficiente de reflexión de energía  $R_e$  y el coeficiente de transmisión de energía  $T_e$  como las relaciones entre los flujos medios de energía por unidad de área (Cimadevilla, 1996):

$$R_e = R^2 = \left[ \frac{\eta_2 \cos(\theta_t) - \eta_1 \cos(\theta_i)}{\eta_1 \cos(\theta_i) + \eta_2 \cos(\theta_t)} \right]^2 \quad (4.69)$$

$$T_e = T^2 \frac{\eta_1 \cos(\theta_i)}{\eta_2 \cos(\theta_t)} = \frac{4 \eta_1 \eta_2 \cos(\theta_i) \cos(\theta_t)}{(\eta_1 \cos(\theta_i) + \eta_2 \cos(\theta_t))^2} \quad (4.70)$$

Observe que mediante estas ecuaciones es posible estimar que proporción de la energía de la onda es reflejada y transmitida respectivamente.

#### 4.4 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se han revisado los fundamentos de la teoría de propagación, transmisión y reflexión de ondas electromagnéticas.

A partir de la ecuación de la onda se dedujo la constante de propagación de ondas. La misma es un valor complejo donde las partes real e imaginaria representan la atenuación y fase respectivamente. Ambos parámetros dependen de las características electromagnéticas del material y son de fundamental importancia en el estudio de materiales mediante ondas electromagnéticas. Las mismas están compuestas por un campo eléctrico que se propaga en el espacio y en el tiempo y un campo magnético asociado, perpendicular al campo eléctrico. Además, tanto la intensidad de campo eléctrico ( $E$ ) y magnético ( $H$ ) resultan normales a la dirección de propagación del frente de ondas (Figura 4.4).

Las propiedades electromagnéticas de los materiales son la permeabilidad dieléctrica ( $k^*$ ), y la permitividad magnética ( $\mu_{rel}^*$ ). La permeabilidad y permitividad son parámetros complejos (ecuaciones 4.38 y 4.39) y dependientes de la frecuencia. La conductividad del material esta relacionada con la permitividad dieléctrica imaginaria del mismo a través de la expresión (4.42). La mayoría de las rocas y suelos de interés en estudios geotécnicos presentan propiedades no ferromagnéticas ( $\mu^* \approx \mu_0$ ).

La relación entre la permitividad imaginaria y real se denomina ángulo de pérdidas ( $\tan \delta$ ). Representa la cantidad de energía que se pierde en el proceso de propagación de la onda electromagnética.

La velocidad ( $v$ ) con la cual se propagan una onda y la profundidad de penetración nominal o de piel ( $Sd$ ) dependen de la componente imaginaria y real de la constante de propagación respectivamente. A partir de las propiedades electromagnéticas del material, se demostró que ambos parámetros disminuyen en materiales con mayores permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) y ángulos de pérdidas ( $\tan \delta$ ).

La impedancia electromagnética de un medio ( $\eta$ ) es un parámetro complejo determinado por la relación entre la intensidad de campo eléctrico y magnético. La naturaleza compleja de la impedancia, indica que existe un desfase entre los mismos. En el caso de la presencia de interfases o propagación de ondas en medios no homogéneos, a partir de las impedancias de los mismos es posible determinar que proporción de la energía de una onda que se propaga por un medio, se refleja o transmite al encontrar una interfase.

## CAPÍTULO 5

### PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

Cuando un suelo es puesto en presencia de un campo eléctrico, se produce una reorientación y desplazamiento de elementos cargados positivamente y negativamente (por ej. moléculas, átomos, iones, etc.). Algunas de estas cargas se encuentran ligadas por vínculos atómicos, moleculares o de atracción electrostática hacia otras cargas, de modo que sólo pueden desplazarse o rotar limitadamente mientras que otras se encuentran en estado libre y contribuyen al fenómeno de conducción eléctrica. Estas propiedades y características propias de cada material influyen en la propagación de ondas a través del mismo. Debido a este fenómeno, es posible utilizar las propiedades electromagnéticas de un medio en su estudio o caracterización.

Entre las técnicas de prospección geofísica de aplicación práctica para la medición de velocidad de propagación de ondas electromagnéticas pueden mencionarse al GPR (ground penetrating radar) y el TDR (time domain reflectometer). La caracterización de geomateriales mediante estas técnicas requiere del conocimiento de la permitividad dieléctrica del medio donde ondas electromagnéticas se propagan o reflejan. Por otro lado, la permitividad dieléctrica es una importante herramienta para estudiar la interacción suelo-agua y suelo-contaminante en forma no destructiva (Rinaldi y Redolfi, 1996; Santamarina y Fam, 1997).

En este capítulo se presenta una revisión de los aspectos fundamentales que gobiernan el comportamiento dieléctrico de los suelos. En primer lugar se analizan y discuten los procesos que afectan a  $k^*$  en distintos tipos de suelos en todo el espectro de frecuencias.

Por otro lado se revisan las distintas técnicas que se utilizan para la predicción de las propiedades dieléctricas de suelos. En este aspecto, se presenta brevemente la técnica de análisis mediante circuitos equivalentes y se revisan algunos de los modelos de predicción

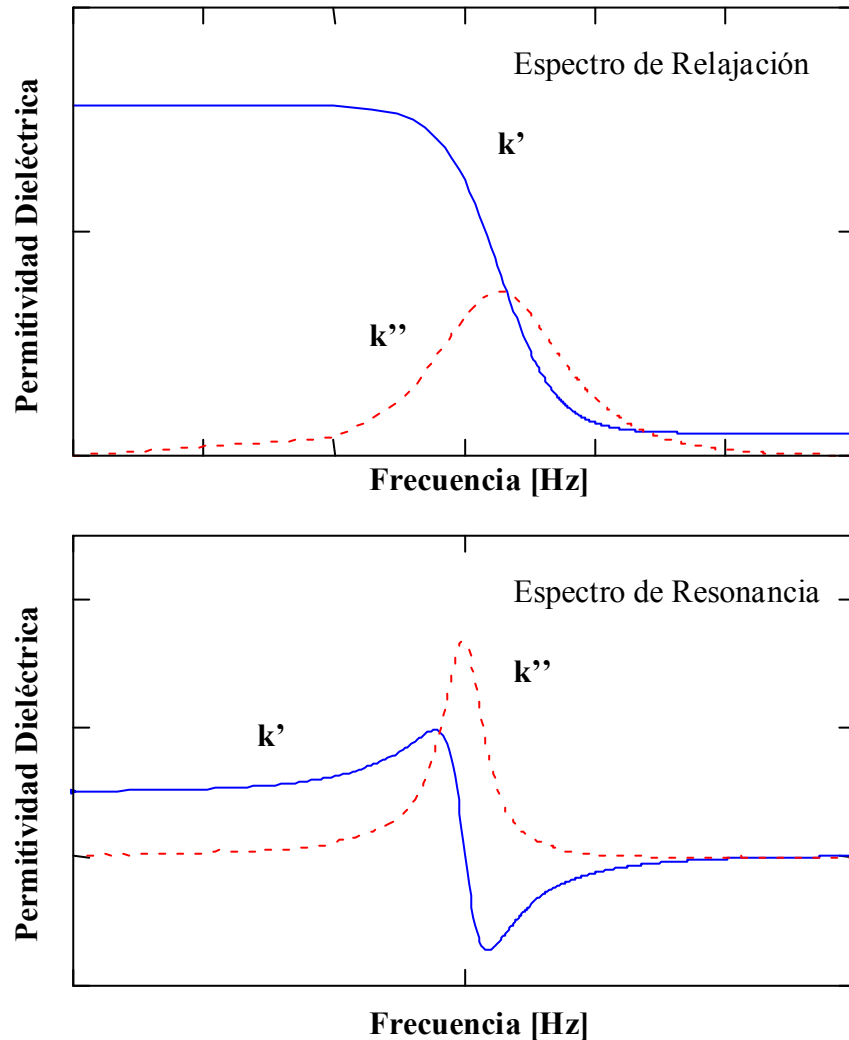
utilizados en la literatura para el estudio de las propiedades dieléctricas de mezclas heterogéneas. Por último, se estudian las propiedades dieléctricas de mezclas de partículas de suelo con el aire y el agua. Asimismo se revisan algunos de los trabajos más significativos de mediciones dieléctricas en suelos en el intervalo de frecuencias de interés del presente estudio que han sido ya presentados en la literatura.

## **5.2 MECANISMOS DE POLARIZACIÓN**

La permitividad dieléctrica compleja ( $k^*$ ) en los suelos varía con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La componente real ( $k'$ ) representa la capacidad de polarización o capacidad de orientarse de las cargas dipolares en el suelo en presencia de campos eléctricos. La componente imaginaria ( $k''$ ) está asociada con las pérdidas eléctricas que ocurren durante la polarización y las pérdidas debidas a la conducción ohmica. En los materiales dieléctricos la polarización se produce debido a que el centro de gravedad de las cargas positivas difiere del de las cargas negativas (presencia de dipolos) por lo que estos tienden a orientarse en presencias de un campo eléctrico. A bajas frecuencias los dipolos, pueden orientarse y seguir al campo eléctrico por lo cual  $k'$  presenta un valor alto. A medida que la frecuencia aumenta el campo eléctrico varía más rápidamente y los dipolos del suelo debido a su inercia y fricción con el medio van perdiendo la capacidad de orientarse y seguir el campo eléctrico por lo cual se produce una disminución de  $k'$ . La frecuencia a la cual se produce la disminución de  $k'$  se denomina "frecuencia de relajación". Junto con este efecto,  $k''$  comienza a aumentar a medida que las partículas cargadas comienzan a relajarse hasta que alcanza un máximo en la frecuencia de relajación para luego disminuir nuevamente. La variación de  $k^*$  en la frecuencia se denomina "espectro de respuesta" del material.

Hay dos tipos de polarización en los materiales: a) la "relajación espectral" y b) "la resonancia espectral". Distintos fenómenos de relajación espectral ocurren dentro del espectro de frecuencias que se extiende desde el mHz hasta el GHz. Los mismos son explicados a partir del estudio de los distintos mecanismos de polarización. La forma típica de un mecanismo de relajación se presenta en la Figura 5.1.a. El fenómeno de resonancia espectral ocurre con electrones y átomos y tiene lugar a muy altas frecuencias ( $> 10^{12}$  Hz). Por este motivo, con mediciones eléctricas no es posible observar la resonancia siendo necesario la utilización de

otras metodologías como por ejemplo la resonancia magnética nuclear. La forma típica del espectro de resonancia se presenta en la Figura 5.1.b.



**Figura 5.1:** Forma típica del espectro de relajación (a) y del espectro de resonancia (b).

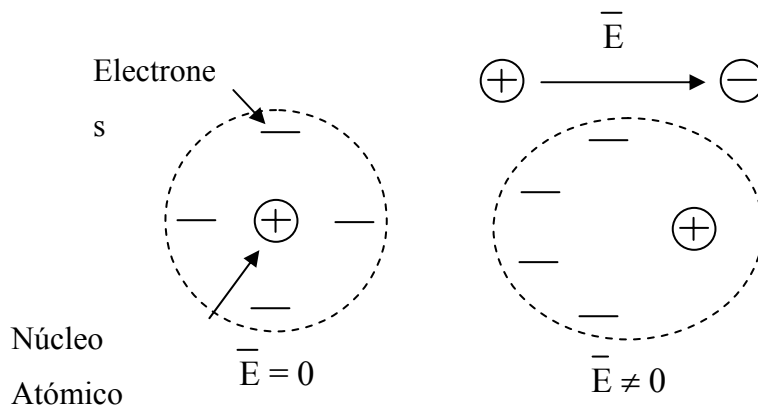
### 5.2.1 Clasificación de los Mecanismos de Polarización

A distintas frecuencias ocurren distintos mecanismos de polarización, los cuales pueden ser resumidos de la siguiente manera (Von Hippel, 1954):

- a) Polarización electrónica
- b) Polarización atómica

- c) Polarización por orientación
- d) Polarización espacial

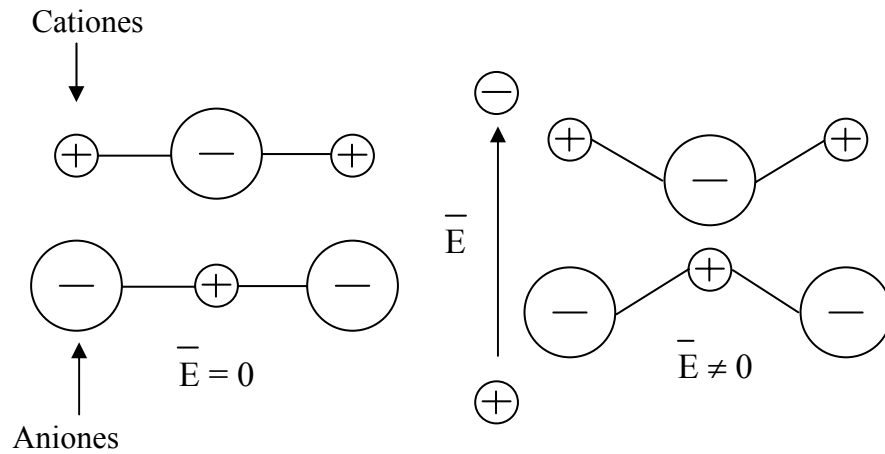
En la polarización electrónica ocurre el desplazamiento relativo de los electrones de un átomo respecto del núcleo cargado positivamente cuando se aplica un campo eléctrico. Como consecuencia de ello, se produce una orientación de los centros de las cargas en la dirección del campo eléctrico (Figura 5.2). Este tipo de mecanismo de polarización en el espectro de frecuencia aparece como un fenómeno de resonancia (Figura 5.1b) y ocurre a frecuencias próximas a  $10^{16}$  Hz.



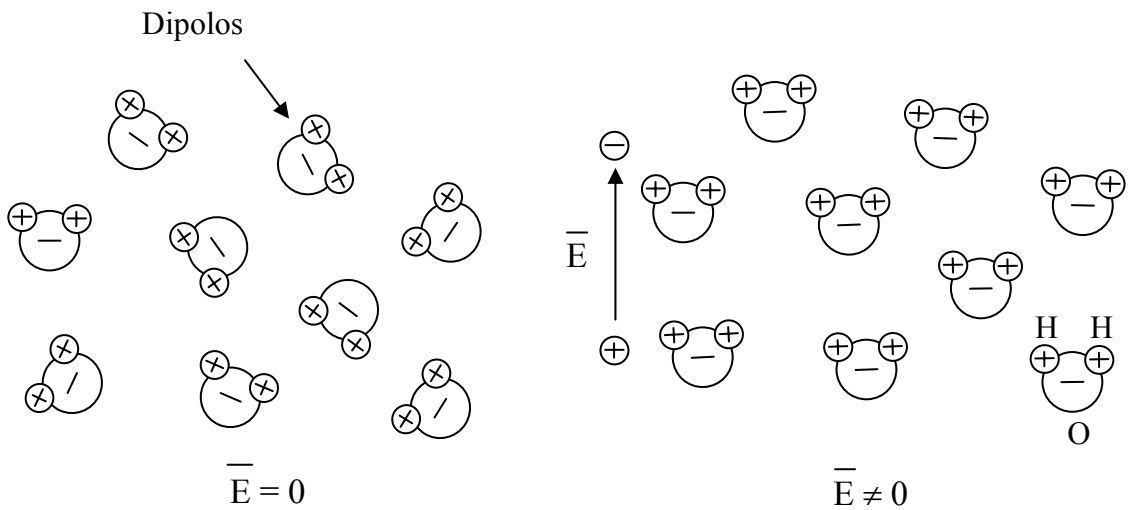
**Figura 5.2:** Mecanismo de polarización electrónica en materiales homogéneos.

La polarización atómica representa el desplazamiento relativo de átomos de distintos tipos que forman una molécula. Ante la presencia de un campo eléctrico, los átomos tienden a cambiar su posición de equilibrio (Figura 5.3). El espectro de respuesta de este tipo de mecanismo también corresponde a un fenómeno de resonancia (Figura 5.1b) y ocurre a frecuencias próximas a  $10^{12}$  Hz.

La polarización por orientación se debe a una distribución asimétrica entre cargas, y ocurre en materiales con dipolos permanentes. Cuando se aplica un campo eléctrico, se produce una reorientación de esos dipolos, los cuales se orientan según la dirección del campo aplicado (Figura 5.4). Para cada tipo de dipolo existe una frecuencia para la cual los mismos no pueden seguir la variación del campo eléctrico, lo que se manifiesta en una reducción de  $k'$ . En el espectro de frecuencias, la variación de la permitividad dieléctrica se manifiesta como un fenómeno de relajación (Figura 5.1a).



**Figura 5.3:** Mecanismo de polarización atómica en materiales homogéneos.



**Figura 5.4:** Ejemplo del mecanismo de polarización por orientación: moléculas de agua.  $\oplus$  átomos de hidrógeno,  $\ominus$  átomos de oxígeno.

Los tres mecanismos de polarización descritos, tienen lugar en materiales en los cuales los electrones, átomos, y dipolos permanentes están localmente unidos formando parte de la estructura del sólido o del líquido. Distintos autores han realizado estudios teóricos sobre la polarizabilidad de átomos y moléculas describiendo las posibles interacciones entre las mismas. Entre ellos pueden destacarse Debye (1929), Cole y Cole (1941), Von Hippel (1954), Jonscher (1981), Israelachvili (1992) entre otros.



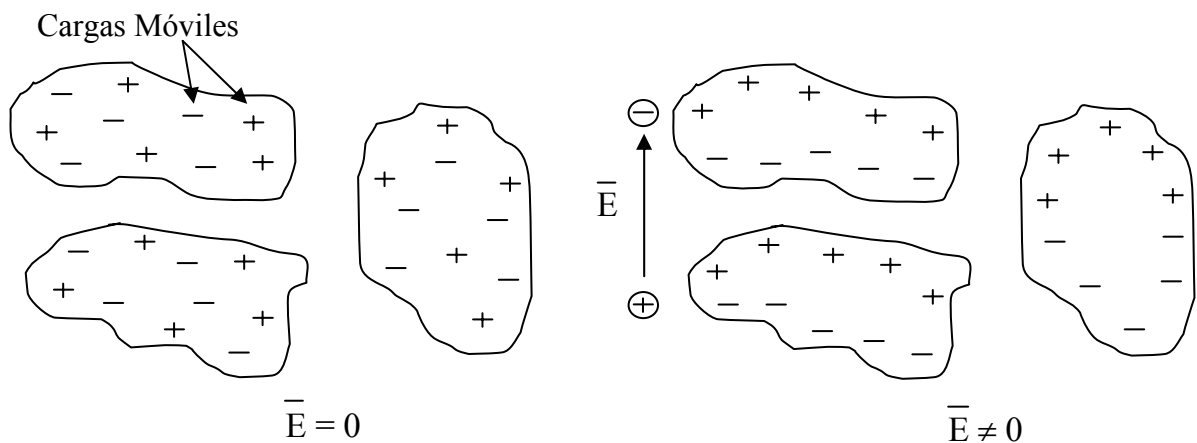
Distintos modelos han sido desarrollados para explicar el comportamiento de los materiales en presencia de campos eléctricos. Para fenómenos de relajación aislados, la respuesta dieléctrica puede ser obtenida a partir de los modelos presentados en la Tabla 5.1. El modelo de Debye (1929) representa un único fenómeno de relajación con un determinado tiempo o frecuencia de relajación. Este modelo fue desarrollado para explicar la respuesta de moléculas polares, y asume que las mismas son de forma esférica. El modelo de Debye puede aplicarse a aquellos materiales que poseen un único tipo de dipolos y que los mismos no interactúan entre sí. Los otros modelos, son modificaciones que han sido propuestas por distintos autores con el objeto de explicar la respuesta dieléctrica no ideal observada en determinados materiales. En el modelo de Cole-Cole (1941) se introduce el parámetro  $\alpha$  que tiene en cuenta el efecto de la distribución en los tiempos de relajación. Con este modelo se puede representar la relajación de moléculas o grupos de moléculas polares las cuales no tienen una única frecuencia de relajación. Este modelo permite representar el comportamiento tanto de líquidos polares como de sólidos. En el modelo de Davison-Cole, los autores introdujeron el parámetro  $\beta$  que permite modelar comportamientos asimétricos en la respuesta dieléctrica imaginaria (ver por ej. Raistrick et al., 1987). Por último, el modelo de Havriliak-Negami es una combinación de los modelos propuestos por Cole-Cole y Davison-Cole (Kaatze, 1993), ya que tiene en cuenta la distribución en los tiempos de relajación y el comportamiento no simétrico de la componente imaginaria  $k''$ .

**Tabla 5.1:** Modelos utilizados para la predicción de la relajación dieléctrica de materiales.

<b>Autor</b>	<b>Modelo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
Debye (1929)	$k^*(\omega) = k'_\infty + \frac{k_s - k'_\infty}{1 + j \omega \tau}$	Polarización de cargas Relajación de Líquidos Polares Dipolos que no interactúan entre sí	Debye (1929)
Cole-Cole (1941)	$k^*(\omega) = k'_\infty + \frac{k_s - k'_\infty}{1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}}$	Relajación de Líquidos Polares Relajación en Sólidos	Cole-Cole (1941)
Davison-Cole (1951)	$k^*(\omega) = k'_\infty + \frac{k_s - k'_\infty}{(1 + j \omega \tau)^\beta}$	Relajación de Líquidos Polares	De Raistrick et al. (1987)
Havriliak-Negami (1967)	$k^*(\omega) = k'_\infty + \frac{k_s - k'_\infty}{(1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha})^\beta}$	Relajación de Polímeros	De Kaatze (1993)

En materiales dieléctricos, cuando se aplica un campo eléctrico ocurre un desplazamiento de las cargas o iones en solución que puedan desplazarse libremente. En el caso que estas cargas tengan su movimiento impedido debido a la presencia de interfases, las mismas se acumulan dentro del material provocando una nueva distribución de cargas o polarización espacial (Von Hippel, 1954). El tiempo requerido para que se produzca el desplazamiento de las cargas depende en general del tipo de material. En los electrolitos los iones pueden moverse libremente, mientras que en los materiales porosos la tortuosidad en los caminos de conducción y la posible interacción entre fases dificultan el movimiento de los iones.

En las mezclas heterogéneas, debido a diferencias en las propiedades dieléctricas de cada uno de los componentes, ocurre una polarización espacial. Además, tienen la propiedad de mostrar relajaciones en el espectro de frecuencias aún cuando cada uno de los componentes no presente este comportamiento. En el caso de estos materiales, existen modelos de mezclas que permiten predecir las propiedades dieléctricas de la misma. Estos modelos permiten obtener la permitividad dieléctrica de mezclas a partir de la de sus componentes y de las fracciones volumétricas de los mismos. Van Beek (1967) presentó una revisión y recopilación de diferentes modelos de mezclas para el estudio de sistemas heterogéneos compuestos por dos fases. En apartados posteriores se analizan y discuten algunos de ellos.



**Figura 5.5:** Mecanismo de polarización espacial producido por la acumulación de cargas móviles en interfases.

### 5.2.2 Mecanismos de Polarización en Suelos

Los suelos son materiales compuestos por mas de una fase. Los mismos se encuentran constituidos por las partículas o granos (compuestos por diferentes minerales según el origen

del suelo), el aire, el agua y la posible presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, la fase sólida puede interactuar con el agua de los poros por lo cual parte de la misma puede encontrarse adsorbida a la superficie de las partículas del suelo y parte encontrarse libre o en estado natural. El agua que se encuentra adsorbida se encuentra orientada y vinculada a la interfase o superficie de la partícula. Además, otras moléculas de agua pueden encontrarse hidratando los iones de las sales presentes en el suelo que satisfacen las cargas de la superficie de las partículas de arcilla o de dimensiones coloidales. Estas moléculas de agua no tienen la posibilidad de rotar o polarizarse libremente por lo cual su permitividad dieléctrica es diferente de la que normalmente le corresponde al agua. Así, para frecuencias menores a la relajación de las moléculas de agua la permitividad dieléctrica real es aproximadamente  $k' \approx 78,5$  mientras que algunos autores (Hallikainen et al., 1985; Dobson et al., 1984) mostraron que  $k'$  para el agua adsorbida, ligada u orientada es inferior y que en ocasiones puede aproximarse a las propiedades dieléctricas del hielo ( $k' \approx 3,5$ ). Sin embargo, el valor de  $k'$  del agua adsorbida dependerá de la capacidad de orientarse de las moléculas, por lo tanto aquellas que se encuentren más estructuradas presentarán una permitividad inferior. Por esta causa, debido a las diferentes propiedades de las partículas de suelo, el comportamiento de los suelos granulares es muy diferente que el de los suelos predominantemente arcillosos, con mayor superficie específica.

En suelos, solo es posible considerar que no hay interacción entre las partículas y agua cuando la cantidad de agua adsorbida es despreciable respecto a la cantidad de agua libre. Este caso se presenta en suelos con baja superficie específica  $Se$  [ $m^2/g$ ] siendo ésta la relación entre el área y el peso de las partículas. Cuando la superficie específica de un suelo es baja (ej. gravas, arenas y limos) las fuerzas gravitatorias resultan de mayor importancia que las fuerzas eléctricas de origen superficial o interfacial. Por otro lado, las fracciones arcillosas de los suelos (fracción cuyo tamaño máximo de partícula es inferior a 0,002 mm) tienen alta superficie específica  $Se$  (ej. Lambe y Whitman, 1972; Mitchell, 1993). En el comportamiento de las mismas, las fuerzas gravitatorias son menos importantes que las eléctricas, y debido a la presencia de cargas superficiales en las partículas, se desarrollan importantes dobles capas alrededor de las mismas. Esta doble capa está formada por iones hidratados y moléculas de agua adsorbidas en la superficie mineral (denominada capa de Stern), y por una región exterior a la anterior en donde los mismos tienen mayor movilidad y están ordenados de manera de satisfacer las cargas eléctricas (parte difusa de la doble capa).

### *5.2.2.1 Mecanismos de Polarización en Suelos con Superficie Específica Baja*

En este tipo de suelo es posible observar a distintos intervalos de frecuencia la aparición de diferentes mecanismos de polarización. A muy baja frecuencia ocurre un mecanismo de polarización espacial debido a las cargas presentes en el electrolito de los vacíos del suelo. Esta polarización espacial de cargas ocurre debido a que los iones en solución pueden desplazarse libremente por los poros sin interactuar con las partículas. Los aniones (cargas negativas) y los cationes (cargas positivas) se trasladan en direcciones opuestas por lo cual es posible observar una polarización espacial de cargas. En general, para las arenas la polarización espacial ocurre en frecuencias inferiores al kilohertz. Sin embargo, la frecuencia a la cual se observa esta polarización de cargas depende de los caminos de conducción y de la resistencia que encuentren los iones para desplazarse libremente.

Para frecuencias más altas, desde el megahertz hasta el gigahertz, las propiedades dieléctricas de este tipo de suelos permanecen constantes y el valor de  $k'$  captura el efecto producido por la contribución de la polarización orientacional de las moléculas de agua y a la polarización de los átomos y moléculas presentes. En este caso, la permitividad dieléctrica de la mezcla puede ser obtenida a partir de la utilización de modelos de mezclas como los presentados por Van Beek (1967).

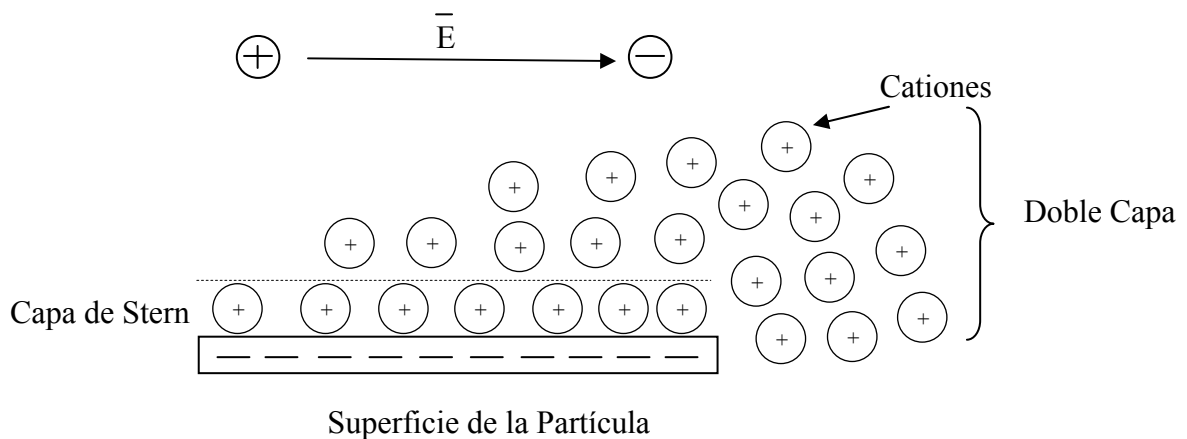
En el intervalo de frecuencias del gigahertz es posible observar tres distintas variaciones en la permitividad dieléctrica del suelo. En primer lugar, aproximadamente a 17 GHz se produce la relajación de las moléculas de agua (ej. Kaatze, 1993) presentes en los poros del suelo. Por último, a frecuencias más altas se produce la resonancia de átomos y electrones disminuyendo la permitividad a medida que la frecuencia aumenta.

### *5.2.2.2 Mecanismos de Polarización en Suelos con Elevada Superficie Específica*

En mezclas heterogéneas de materiales que interactúan entre sí (ej. las fracciones arcillosas del suelo con el agua) aparecen mecanismos de polarización adicionales debido a la presencia de la doble capa. A bajas frecuencias, ocurre una polarización espacial de cargas, similar al que ocurre en las arenas, la cual resulta de la acumulación de cargas o grupos de cargas (cationes y aniones) dentro del material. Debido a la presencia de las dobles capas, y

por la mayor tortuosidad de los caminos de conducción, la frecuencia a la cual se produce la relajación aumenta notablemente. Este mecanismo de polarización espacial tiene lugar en cargas con elevada movilidad, las que se encuentran en la parte difusa de la doble capa, y usualmente, se observa una relajación entre el kilohertz y el megahertz.

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 la otra (Figura 5.6). Observe que en este caso se produce un desplazamiento del centro de cargas ubicadas en la doble capa respecto al centro de cargas de la partícula de arcilla. En el espectro de frecuencias este fenómeno se presenta como un mecanismo de relajación (Figura 5.1a) en el intervalo de frecuencias desde el megahertz al gigahertz y corresponde a un mecanismo de relajación del tipo Maxwell-Wagner. En esta frecuencia, las cargas en la superficie de las partículas se desplazan dando a la partícula una conductividad equivalente, menor que la del electrolito del medio. La diferencia de conductividad entre las dos fases provoca la aparición del mecanismo Maxwell-Wagner.



**Figura 5.6:** Polarización de los iones de la doble capa en la dirección del campo eléctrico.

Asociado con este mecanismo, se produce una polarización debido a) las moléculas de agua que se encuentran ligadas a la partícula de arcilla mediante uniones tipo puente de hidrógeno cuando el campo eléctrico varía paralelo a la partícula. Sin embargo, la relajación de las moléculas de agua ligadas tiene lugar a frecuencias próximas al gigahertz (ej. Hoekstra y Doyle, 1971; Kaatz, 1993).

Para frecuencias superiores al gigahertz se produce la relajación del agua libre de los poros del suelo y del agua ligada a las superficies de las partículas. Por último, igual que en los suelos con superficie específica baja, aparece en el espectro de frecuencias la resonancia de átomos y de electrones.

En el estudio del comportamiento dieléctrico de mezclas con fases que interactúan entre sí, se han desarrollado distintos modelos teóricos que permiten explicar la respuesta dieléctrica observada. Estos modelos intentan predecir el comportamiento dieléctrico de mezclas heterogéneas.

O'Konski (1960), consideró la contribución de los iones de la doble capa en la conductividad superficial de partículas esféricas diluidas en polielectrolitos. Para soluciones coloidales así obtenidas, el aumento de la conductividad es igual a  $\sigma = 2\lambda/a$  en donde  $\lambda$  es la conductividad superficial y  $a$  es el radio de las partículas. El problema de este modelo es que solo considera el efecto producido por los iones adsorbidos a la superficie de la partícula y no considera el efecto de la difusión de iones en la doble capa ni el movimiento tangencial de los mismos respecto a la superficie de la partícula. Las consideraciones realizadas por O'Konski permitieron predecir la relajación de sólidos conductivos en el intervalo del megahertz, pero no es capaz de representar los altos valores de permitividad real que se observan en las soluciones coloidales a bajas frecuencias.

Posteriormente, Schwartz (1962) propuso un modelo para predecir la permitividad dieléctrica a bajas frecuencias (kilohertz) de partículas esféricas coloidales dispersadas en electrolitos. El modelo asume que no se produce intercambio de iones entre el fluido y la capa de iones adsorbidos a la superficie. La polarización de la doble capa la atribuyo a los iones unidos a la superficie de la partícula los cuales son transportados en forma tangencial a la superficie. Debido a ello, se produciría una polarización de los iones respecto de la partícula, orientándose en la dirección del campo eléctrico. La deficiencia del modelo es que ignora el efecto producido por la polarización de la parte difusa de la doble capa.

Schurr (1964), propuso que la polarización de partículas esféricas coloidales podía obtenerse a partir de la combinación de los modelos de O'Konski y Schwartz. El autor propuso un nuevo

modelo que consideraba la participación de las cargas transportadas desde el fluido dispersante hasta la superficie de las partículas. El modelo propuesto por Schurr (1964) considera además la polarización de los iones unidos a la superficie de la partícula (transporte de cargas en dirección tangencial a la superficie) al igual que el modelo propuesto por Schwartz (1962). Según el autor, deberían ocurrir dos relajaciones una en el kilohertz (similar a la de Schwartz) y otra en el megahertz (similar a la de O'Konski). La deficiencia del modelo es que no considera el efecto de la polarización de la parte difusa de la doble capa.

Lyklema et al. (1983) generalizando la teoría de Schwartz modelaron a la doble capa considerándola compuesta por dos regiones diferentes, una región interna en donde los iones tienen muy baja movilidad y otra difusa en donde la movilidad de los iones se aproxima a la movilidad de los iones en el fluido dispersante, separadas por un plano denominado "plano de corte". De esta forma, consideraron la polarización de los iones adsorbidos a la superficie de la partícula (ya considerados en el modelo de Schurr, 1964) y los de la parte difusa de la doble capa. Además, los autores señalaron que una formulación rigurosa debería subdividir la capa de iones unidos a la superficie en dos subcapas. Ennis y White (1996) modelaron la capa de Stern compuesta por dos partes, una interior y otra exterior cuya superficie coincide con el plano de corte. El objeto de dividir la capa de Stern en dos regiones es para poder diferenciar la contribución de aquellos iones que se encuentran atrapados o unidos a la superficie de las partículas de aquellos que pueden ser transportados en dirección tangencial a la misma (idem a Schwartz, 1962).

### **5.2.3 Polarización de Electrodo**

Este fenómeno ocurre a bajas frecuencias (generalmente menores a 1 kHz) y es producido por la acumulación de cargas en los electrodos. A bajas frecuencias los iones de los electrolitos tienen suficiente tiempo para desplazarse desde su posición hacia los electrodos. De esta manera se acumulan los cationes en un electrodo (cátodo) y los aniones en el otro (ánodo) formando una doble capa sobre cada superficie de los electrodos. Este efecto produce un mecanismo de polarización adicional denominado "polarización de electrodos" que altera las mediciones dieléctricas realizadas a bajas frecuencias, por la aparición de una capacitancia en serie con la muestra. Como consecuencia del mismo, se observa un incremento abrupto en

la componente real de la permitividad del material que se está ensayando y una reducción de la conductividad del mismo (componente imaginaria de la permitividad dieléctrica). Este fenómeno ha sido extensivamente tratado por Dias (1972) y Raistrick et al. (1987) entre otros. Nótese que este mecanismo tiene lugar cuando se utilizan celdas con dos electrodos bloqueantes, y puede reducirse su aparición mediante el empleo de electrodos no polarizables.

#### **5.2.4 Resumen de los Mecanismos de Polarización en Suelos**

La permitividad dieléctrica de suelos varía con la frecuencia debido a la existencia de diferentes mecanismos de polarización descritos en los apartados anteriores. En la Figura 5.7 se presentan los tipos de mecanismos de polarización que pueden ser observados en suelos en todo el espectro de frecuencias. En la misma figura puede observarse también el intervalo de frecuencias de interés del presente estudio. A frecuencias mayores a  $10^{12}$  Hz solo pueden ocurrir polarizaciones debido a la presencia de electrones y átomos. Ambas polarizaciones muestran efectos de resonancia. Para frecuencias ligeramente superiores a  $10^9$  Hz es posible observar la relajación de las moléculas de agua libres y adsorbidas o ligadas.

En los suelos con superficie específica baja el comportamiento dieléctrico es diferente en que en los suelos con superficie específica alta en donde se producen interacciones entre cada una de las fases. En este último caso, la respuesta dieléctrica de la mezcla es más compleja debido a la aparición de mecanismos de polarización adicionales. Este caso se presenta en las fracciones arcillosas del suelo debido a la presencia de dobles capas y a la polarización de las mismas como se discutiera anteriormente.

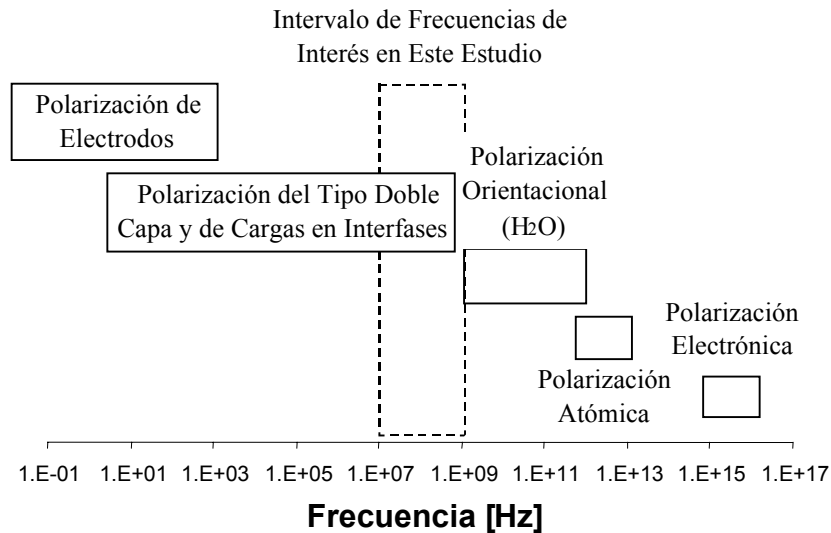
En los suelos predominantemente arenosos, a frecuencias entre el megahertz y el gigahertz, las propiedades dieléctricas se mantienen invariables capturando el efecto de la polarización de las moléculas de agua, átomos y electrones. A frecuencias menores al kilohertz aparece una polarización espacial de cargas, la cual se produce por la acumulación de los iones presentes en las interfases.

En los suelos con fracciones arcillosas entre el megahertz y el gigahertz se observan variaciones en las propiedades dieléctricas. Este efecto es producido por la relajación debida a



la doble capa adsorbida del suelo. A frecuencias más bajas también ocurre una polarización espacial de cargas. Sin embargo, debido a la mayor resistencia de los iones a desplazarse por los poros del suelo (por acción de la doble capa y por la tortuosidad en los caminos de conducción) la frecuencia a la cual se produce la relajación es superior a la de los suelos arenosos alcanzando en ocasiones frecuencias próximas al megahertz.

A bajas frecuencias ocurre una polarización adicional debido a la acumulación de cargas en los electrodos. Por causa de este fenómeno denominado polarización de electrodos, las mediciones de  $k'$  sobrestiman el valor verdadero del material.



**Figura 5.7:** Localización en frecuencia de los mecanismos de polarización, relajación y resonancia que ocurren en los suelos. Se indica en la línea de trazos la frecuencia de interés de este estudio.

En el intervalo de frecuencias de interés de este estudio los posibles mecanismos de polarización que podrían ser observados se deben a la presencia de interfases. Debido a ello, las cargas presentes en alguna de las fases (cationes y aniones) pueden tener su movimiento restringido originando mecanismos de polarización del tipo Maxwell-Wagner. En suelos con fracciones arcillosas podrían observarse mecanismos de polarización y variación en las propiedades dieléctricas debido a la presencia de las dobles capas, mientras que en los suelos arenosos deberían permanecer constantes y dependientes de la composición de fases.

### 5.3 FUNCIONES DIELECTRICAS

Para el estudio de las propiedades dieléctricas suelen utilizarse diferentes funciones que permiten visualizar los mecanismos de relajación en materiales. Las funciones dieléctricas utilizadas son (McDonald y Johnson, 1987): a) la permitividad dieléctrica compleja ( $k^*$ ), b) el módulo eléctrico ( $M^*$ ), c) la impedancia electromagnética ( $Z^*$ ) d) la admitancia electromagnética ( $Y^*$ ) y e) el factor de disipación  $\tan\delta$ . Estas funciones dieléctricas son variables complejas que se encuentran relacionadas entre sí de la siguiente manera:

$$k^* = k' - j k'' \quad (5.1)$$

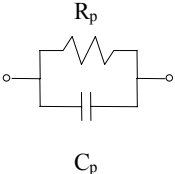
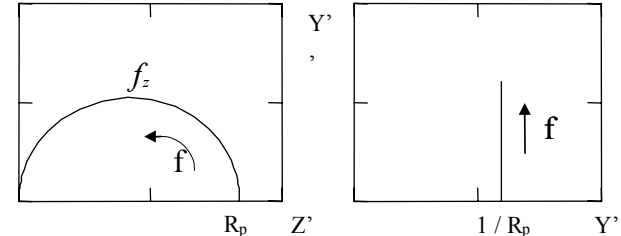
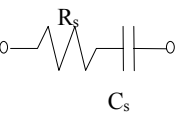
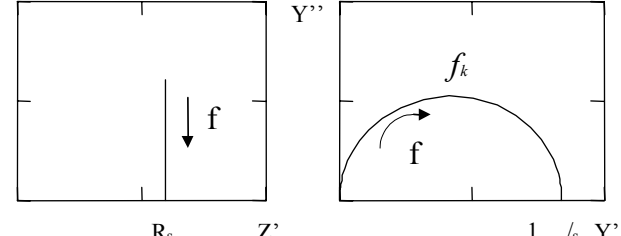
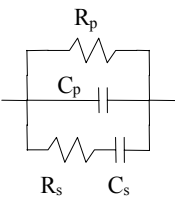
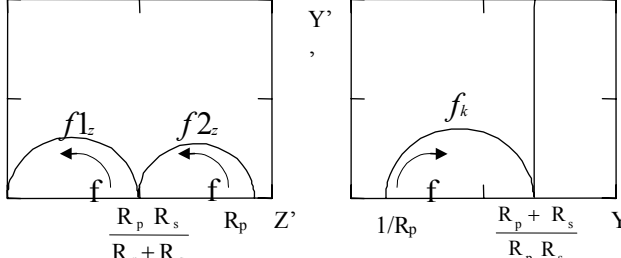
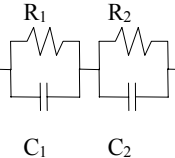
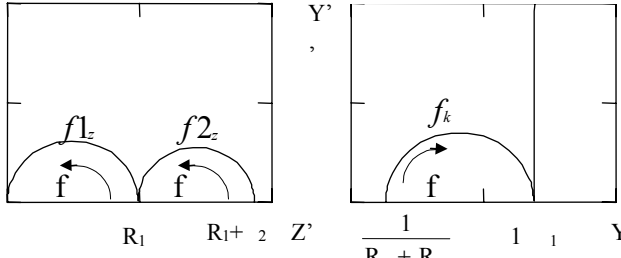
$$M^* = M' + j M'' = \frac{1}{k^*} \quad (5.2)$$

$$Z^* = Z' - j Z'' = \frac{1}{j \omega C_0 k^*} \quad (5.3)$$

$$Y^* = Y' + j Y'' = \frac{1}{Z^*} = j \omega C_0 k^* \quad (5.4)$$

$$\tan\delta = \frac{k''}{k'} \quad (5.5)$$

En donde  $\omega$  es la frecuencia angular, y  $C_0 = (\epsilon_0 A) / t$ , es la capacitancia en el vacío de dos placas paralelas de área  $A$  separadas una distancia  $t$  y  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío. Diferentes funciones dieléctricas magnifican y permiten observar diferentes fenómenos de relajación que ocurren simultáneamente en distintos intervalos de frecuencias. Con la ayuda de las funciones dieléctricas, es posible identificar diferentes fenómenos que pueden ser caracterizados mediante una representación matemática utilizando circuitos equivalentes. En la Figura 5.8 se muestran algunos circuitos básicos y su comportamiento en los planos complejos de impedancia y admitancia. En la mayoría de los sistemas reales compuestos por mas de una fase, el comportamiento dieléctrico de la mezcla puede ser representado mediante una combinación de elementos de circuitos básicos como los presentados en la Figura 5.8 en donde dos o más semicírculos en impedancia o admitancia pueden resultar superpuestos. Para obtener los elementos del circuito que mejor se aproximan al comportamiento real de la mezcla, es necesario utilizar métodos que permitan ir minimizando el error entre el comportamiento observado y el simulado con el circuito propuesto.

CIRCUITOS	PLANOS DE IMPEDANCIA Y ADMITANCIA	FORMULA
 <p>(a)</p>		$Y^* = 1/R_p + j \omega C_p$ $Z^* = 1/Y^*$
 <p>(b)</p>		$Z^* = R_s - j / (\omega C_s)$ $Y^* = 1/Z^*$
 <p>(c)</p>		$Y_p^* = 1/R_p + j \omega C_p$ $Z_s^* = R_s - j / (\omega C_s)$ $Y_s^* = 1/Z_s^*$ $Y^* = Y_p^* + Y_s^*$ $Z^* = 1/Y^*$
 <p>(d)</p>		$Y_1^* = 1/R_1 + j \omega C_1$ $Y_2^* = 1/R_2 + j \omega C_2$ $Z^* = 1 / (Y_1^* + Y_2^*)$ $Y^* = 1/Z^*$

**Figura 5.8:** Circuitos eléctricos básicos utilizados para realizar un análisis de impedancia electromagnética (Rinaldi y Francisca, 1999a).

#### 5.4 PREDICCIÓN DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA EN SUELOS

El valor de permitividad dieléctrica compleja de un suelo depende de la frecuencia de medición ( $\omega$ ), de la porosidad ( $n$ ), de la naturaleza de los minerales constituyentes del suelo y de las características del fluido intersticial. Como se mostró en párrafos superiores, el efecto de la frecuencia se debe a la presencia de distintos mecanismos de polarización que ocurren en diferentes intervalos de frecuencia.

Distintos modelos de mezclas pueden ser utilizados para predecir las propiedades dieléctricas de un suelo. Estos modelos permiten obtener la permitividad dieléctrica de la mezcla en función del contenido volumétrico del fluido intersticial (agua o contaminante), de la porosidad y grado de saturación del suelo, de las propiedades dieléctricas de sus componentes y de la frecuencia de medición (Arulanandan y Smith, 1973; Wobschall, 1977; Thevanayagam, 1995). A continuación se presenta una breve descripción de algunos modelos de mezclas que han sido publicados y evaluados por diversos autores en la literatura:

- a) Modelos Volumétricos: Un modelo de mezclas empírico ampliamente aceptado puede ser escrito de la siguiente manera (ver por ejemplo Ansoult et al, 1984 y Shen et al, 1985):

$$k_m^* = \left( \sum_i \frac{v_i}{v_T} (k_i^*)^c \right)^{1/c} \quad (5.6)$$

donde  $k_m^*$  y  $k_i^*$  son la permitividad dieléctrica de la mezcla y del componente  $i$  respectivamente,  $v_T$  y  $v_i$  son el volumen total y el volumen de la fase  $i$  y  $c$  es una constante que generalmente se encuentra comprendida entre cero y uno. Cuando  $c = 1$  la ecuación (5.6) se transforma en un modelo simple de mezclas. Para  $c = 1/2$  resulta idéntico al modelo CRIM (“Complex Refractive Index Model”) (ej. Knight y Endres, 1990) y para  $c = 1/3$  se obtiene el modelo de Looyenga (Van Beek, 1967). Los autores han utilizado este tipo de modelos para simular el comportamiento de mezclas en donde la interacción entre las distintas fases puede despreciarse. Debido a ello, es común encontrar estos modelos valuados para frecuencias próximas al gigahertz en donde los fenómenos de conducción resultan poco importantes. Sin embargo, como se demostrará en apartados posteriores, es posible utilizar los mismos para simular la respuesta

dieléctrica desde el megahertz hasta el gigahertz. Para mezclas que contienen partículas sólidas, aire y agua con permitividades relativas  $k_p^*$ ,  $k_a^*$ , y  $k_w^*$  respectivamente, la ecuación (5.6) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$(k_s^*)^c = (1-n)(k_p^*)^c + \theta(k_w^*)^c + (n-\theta)(k_a^*)^c \quad (5.7)$$

en donde  $k_s^*$  es la permitividad relativa del suelo,  $n$  la porosidad ( $n = v_v/v_t$ , siendo  $v_v$  el volumen de vacíos y  $v_t$  el volumen total) y  $\theta$  es el contenido volumétrico de agua ( $\theta = v_w/v_t$  siendo  $v_w$  el volumen de agua). Una relación similar puede escribirse en términos del logaritmo de las permitividades relativas de cada uno de los componentes. Ulaby et al. (1990) utilizaron este modelo con el objeto de analizar resultados experimentales en rocas.

$$\log k_s^* = (1-n) \log k_p^* + \theta \log k_w^* + (n-\theta) \log k_a^* \quad (5.8)$$

- b) Modelo Wagner-Rayleigh: Este modelo, ha sido desarrollado para la modelación de mezclas de dos fases en donde una de ellas es continua (fase dispersante) y la segunda se encuentra dispersada en la misma. El modelo asume que la fracción volumétrica de la fase dispersada debe ser menor a 0,2 (Van Beek, 1967) y que además se encuentra distribuida de manera homogénea:

$$k_m^* = k_1^* \frac{2k_1^* + k_2^* + 2v_2(k_2^* - k_1^*)}{2k_1^* + k_2^* - v_2(k_2^* - k_1^*)} \quad (5.9)$$

en donde  $k_m^*$ ,  $k_1^*$  y  $k_2^*$  son la permitividad compleja relativa de la mezcla y de la fase dispersante y dispersada respectivamente, y  $v_2$  es el volumen la fracción del componente dispersado. Este modelo, es conocido también como modelo de Maxwell-Wagner debido a que la respuesta dieléctrica es idéntica a la que se obtendría si se considera al material compuesto por dos capas en serie y utilizando circuitos equivalentes (Bonanos et al., 1987).

- c) Modelo Rayleigh: Esta ecuación fue derivada para la representación del comportamiento dieléctrico de partículas con forma cilíndrica dispersas de manera homogénea en una segunda fase. Esta fórmula permite aproximar muy bien resultados experimentales en los casos en que la fracción volumétrica de la fase dispersada se encuentra por debajo de 0,2 (Van Beek, 1967).

$$k_m^* = k_1^* \frac{k_1^* + k_2^* + v_2(k_2^* - k_1^*)}{k_1^* + k_2^* - v_2(k_2^* - k_1^*)} \quad (5.10)$$

- d) Modelo Bruggeman - Hanai - Sen (BHS): Este modelo ha sido utilizado por numerosos autores en el estudio de las propiedades dieléctricas de mezclas heterogéneas con partículas de diferentes formas. Alguno de ellos fueron Van Beek (1967), Wobschall, (1977), Wang y Schmutge (1980), Shen et al (1985), Skodvin y Sjöblom (1996) y Nguyen (1999).

$$\frac{k_m^* - k_2^*}{k_1^* - k_2^*} \left( \frac{k_1^*}{k_m^*} \right)^L = 1 - v_2 \quad (5.11)$$

El exponente  $L$  es el factor de polarización, para esferas  $L = 1/3$ , para esferoides alargados  $0 < L < 1/3$  y para esferoides aplanados o granos planos  $1/3 < L < 1$ . Para el caso que  $L$  sea igual a cero, la fórmula se reduce al modelo de mezcla volumétrico con exponente unitario. Para  $L \approx 0,35$  el modelo predice valores de permitividad dieléctrica compleja muy próximos a los del modelo CRIM. Una ventaja de esta fórmula es que representa correctamente el comportamiento de mezclas con altos contenidos de partículas, sin embargo, presenta la dificultad de que debe resolverse para el intervalo de frecuencias en estudio una ecuación cúbica compleja. Esto implica que para cada frecuencia se obtienen tres soluciones de las cuales solo una es la correcta.

- e) Modelo de De Loor: El modelo propuesto por De Loor (1968) tiene por objeto simular la respuesta de partículas elipsoidales orientadas en forma aleatoria. Esta ecuación no presenta restricciones en cuanto al volumen de fracción de la fase dispersa por lo que podría ser utilizada para altas concentraciones de partículas.

$$k_m^* = k_1 + \frac{v_2}{3} (k_2 - k_1) \sum_{j=1}^3 \frac{k_b}{k_b + A_j (k_2 - k_b)} \quad (5.12)$$

en donde  $A_j$  son factores de depolarización a lo largo de los ejes principales de los elipsoides (para partículas esféricas  $(A_1, A_2, A_3) = (1/3; 1/3; 1/3)$  mientras que para partículas con forma de disco  $(A_1, A_2, A_3) = (0; 0; 1)$ ) y  $k_b$  es la permitividad dieléctrica en las regiones próximas a las interfases. Tal como se encuentra la fórmula no puede ser empleada si no se conoce a priori este último parámetro, sin embargo, su valor siempre esta comprendido entre el de cada uno de los componentes. Dobson et al. (1984) utilizaron este modelo en el estudio de las propiedades dieléctricas de suelos húmedos. Los autores simularon el comportamiento de suelos con distintos contenidos volumétricos de agua considerando que para humedades bajas la mayor cantidad de agua se encuentra adsorbida a las partículas de suelo.

- f) Modelo Propuesto por Sachs y Spiegler: Sachs y Spiegler (1964) desarrollaron un modelo que permite simular el comportamiento dieléctrico de polielectrolitos en el intervalo de frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz. Este modelo fue aplicado posteriormente por Arulananadan y Smith (1973) para el estudio de las propiedades dieléctricas de suelos finos. El modelo propuesto por los autores determina la permitividad dieléctrica compleja de la mezcla como:

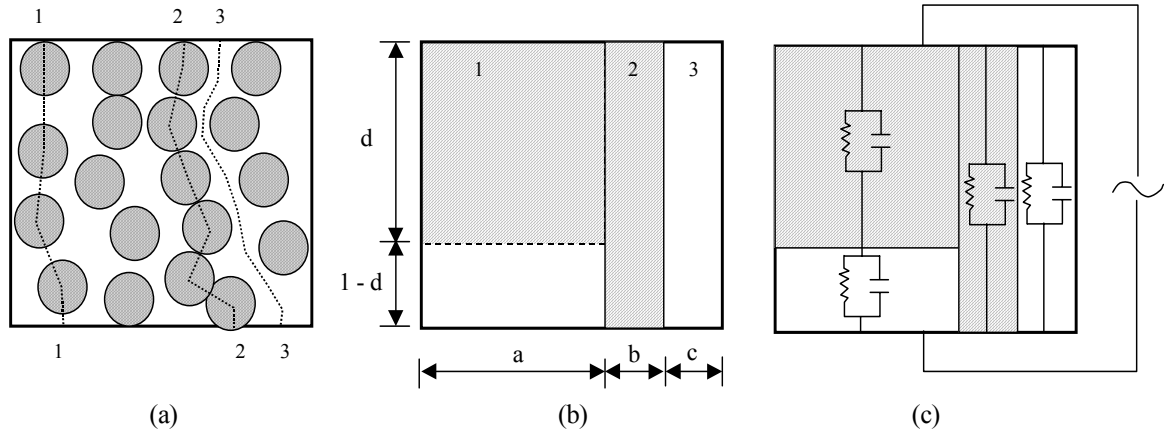
$$k' = \frac{a}{d(1-d)S} \left[ \frac{k_2 \sigma_1^2}{1-d} + \frac{k_1 \sigma_2^2}{d} + \varpi^2 \alpha^2 \left( \frac{k_2 k_1^2}{1-d} + \frac{k_2^2 k_1}{d} \right) \right] + b k_2 + c k_1 \quad (5.13)$$

$$\frac{k''}{\omega \varepsilon_0} = \frac{a}{d(1-d)S} \left[ \frac{\sigma_2 \sigma_1^2}{1-d} + \frac{\sigma_1 \sigma_2^2}{d} + \varpi^2 \alpha^2 \left( \frac{\sigma_2 k_1^2}{1-d} + \frac{k_2^2 \sigma_1}{d} \right) \right] + b \sigma_2 + c \sigma_1 \quad (5.14)$$

en donde:

$$S \equiv \left( \frac{\sigma_1}{1-d} + \frac{\sigma_2}{d} \right)^2 + \varpi^2 \alpha^2 \left( \frac{k_1}{1-d} + \frac{k_2}{d} \right)^2 \quad (5.15)$$

y  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son parámetros relacionados a la geometría de los caminos de conducción a través de la solución y de material esférico en serie, a través de las esferas en contacto unas con otras, y a través del fluido que las rodea respectivamente, en tanto que  $d$  representa la fracción de partículas por unidad de longitud de la muestra para el camino de conducción que involucra ambas fases. Estos parámetros deben obtenerse a partir de la geometría del modelo. En la Figura 5.9 se muestra una representación esquemática del modelo propuesto por los autores. Nótese que el modelo solo puede ser utilizado, tal cual es planteado, para mezclas de dos fases por lo cual no permite considerar suelos en estado de saturación parcial ni con la presencia de contaminantes.



**Figura 5.9:** Representación esquemática del modelo de Sachs y Splieger (1964).  
a) Descripción física del modelo, b) Dimensiones relativas de cada camino de corriente, c) Analogía mediante circuitos equivalentes.

- g) Modelo Propuesto por Thevanayagam: Thevanayagam (1995) propuso un modelo que permite simular la permitividad dieléctrica de suelos saturados en el intervalo de frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz. El autor propuso que la conductividad compleja del suelo  $\sigma_{\gamma}^* = \sigma_{\gamma} + j \omega k_{\gamma} \epsilon_0$  en la dirección  $\gamma$  respecto al eje  $z$  puede ser calculada a partir de:

$$F_{\gamma} = \frac{\sigma_1^* - \sigma_2^*}{\sigma_{\gamma}^* - \sigma_2^*} = 1 + \frac{1-n}{n} f_{\gamma} \quad (5.16)$$

en donde:



$$f_\gamma = Q(\gamma, P_\theta) f_\alpha + [1 - Q(\gamma, P_\theta)] \frac{(f_b + f_c)}{2} \quad (5.17)$$

$$Q = \frac{(3 \cos^2 \gamma - 1) P_\theta + \sin^2 \gamma}{2} \quad (5.18)$$

$$P_\theta = \int_0^{\pi/2} p(\theta) \cos^2 \theta d\theta \quad (5.19)$$

$$f_\alpha = \frac{1}{1 - (1 - \beta_k) A_\alpha} \quad (5.20)$$

$$A_\alpha = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(\lambda + \alpha^2) \sqrt{(\lambda + \alpha^2)(\lambda + b^2)(\lambda + c^2)}} \quad (5.21)$$

$\sigma^*_1 = \sigma_1 + j \omega k_1 \varepsilon_0$  y  $\sigma^*_2 = \sigma_2 + j \omega k_2 \varepsilon_0$  son la conductividad compleja del fluido de los poros y de las partículas respectivamente,  $k_1$ ,  $k_2$ , y  $k_\gamma$  son la permitividad dieléctrica real del fluido de los poros, las partículas y el suelo respectivamente,  $\alpha = a$ ,  $b$ ,  $c =$  semiejes de la partícula (asumida de forma elipsoidal),  $A_a + A_b + A_c = 1$ ,  $n$  es la porosidad del suelo,  $\lambda$  es una variable paramétrica,  $\beta_k = \sigma^*_2 / \sigma^*_1$ ,  $p(\theta)$  es una función de densidad de probabilidad para el eje  $a$  de la partícula de estar orientada un ángulo  $\theta$  con el eje  $z$ . El autor utilizó el modelo para simular el comportamiento de arcillas saturadas con agua y estudió el efecto de la microestructura del suelo en la respuesta dieléctrica del mismo. El modelo permite predecir la permitividad de mezclas de dos fases por lo cual no puede ser utilizado en suelo no saturados ni en suelos contaminados.

- h) Otros Modelos: Wang y Schmugge (1980) propusieron un modelo empírico que permite predecir las propiedades de una mezcla en función de la granulometría del suelo. A partir del contenido de arcilla y arena de un suelo el modelo predice la permitividad real de la mezcla para frecuencias próximas a 1,4 GHz de la siguiente manera:

$$WP = 0,06774 - 0,00064 S + 0,00478 C \quad (5.22)$$

$$Wt = 0,49 WP + 0,165 \quad (5.23)$$

si  $\theta_w \leq W_t$ :

$$k'_s = (1-n)k'_p + \theta k'_x + (n-\theta)k'_a \quad (5.24)$$

con:

$$k'_x = k'_h + \frac{\theta}{W_t} \gamma (k'_w - k'_h) \quad (5.25)$$

y para el caso en que  $\theta_w > W_t$ :

$$k'_s = W_t k'_x + (1-n)k'_p + (\theta - W_t)k'_w + (n-\theta)k'_a \quad (5.26)$$

con:

$$k'_x = k'_h + \gamma (k'_w - k'_h) \quad (5.27)$$

en donde  $\gamma$  es un parámetro del modelo que permite aproximar los valores simulados a los resultados experimentales,  $S$  y  $C$  son respectivamente el contenido de arena y arcilla del suelo,  $W_t$  representa el contenido de humedad para el cual se produce un quiebre en la curva de respuesta de  $k'_s$  en función del contenido volumétrico de agua,  $k'_h$  es la permitividad real del hielo (por ser equivalente a las propiedades del agua adsorbida a las superficies de arcilla) y los demás parámetros tienen el mismo significado descrito anteriormente. Observe que el modelo es similar al modelo simple de mezclas con  $c = 1$ , con la diferencia que permite considerar el efecto del agua adsorbida. Por lo tanto podrían realizarse similares consideraciones para el caso en que  $c \neq 1$ . Una desventaja de este modelo es que el parámetro adicional ( $\gamma$ ) puede elegirse de manera arbitraria y además es diferente para cada tipo de suelo.

- i) Otro tipo de modelos que han sido presentados en la literatura son los denominados "modelos de regresiones". Los mismos consisten en regresiones polinómicas que se ajustan a datos publicados en la literatura o a resultados experimentales obtenidos por los autores. Algunos ejemplos de este tipo de modelos pueden encontrarse en Selig y Mansukhani (1975), Wang (1980) y Rinaldi (1994). En todos los casos las regresiones no contemplan la variación en frecuencia de las propiedades dieléctricas el material y solo pueden ser aplicados a frecuencias próximas al gigahertz.

## 5.5 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE LOS SUELOS

### 5.5.1 Permittividad Dieléctrica de Suelos Secos

La permitividad dieléctrica de los suelos secos no varía con la frecuencia debido a que los únicos mecanismos de polarización presentes son el producido por la presencia de átomos y electrones que tienen su resonancia a frecuencias más altas que las aquí empleadas. Las dispersiones en los valores de permitividad se deben fundamentalmente a las contribuciones volumétricas de las fases presentes y a la composición mineralógica del suelo. Parkhomenko (1967) presentó una lista mostrando las propiedades dieléctricas de numerosos minerales.

En los suelos secos, a medida que la densidad aumenta, presentan valores de permitividad dieléctrica real más altos debido a que la cantidad de vacíos o aire dentro de la muestra es menor. Ulaby et al (1990) observaron esta tendencia en las determinaciones experimentales que realizaron en rocas secas. Similar comportamiento fue observado por Rinaldi (1994) en muestras de suelos loésicos.

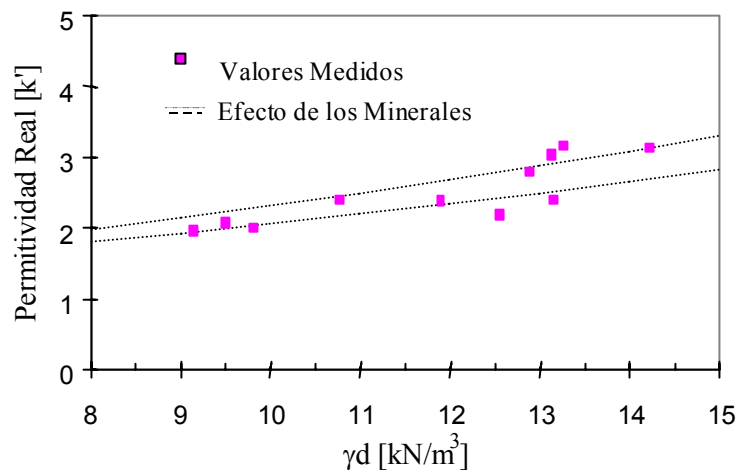
Rinaldi y Francisca (1999b) estudiaron el efecto de la composición mineral del loess en la permitividad dieléctrica real del suelo. A partir de la permitividad dieléctrica de los componentes minerales del mismo, los autores utilizaron el modelo de mezclas propuesto por Looyenga et al. (Ecuación (5.6) con  $c = 1/3$ ) obteniendo la permitividad del suelo en muestras de distinta densidad. Los valores de  $k'_{loess}$  fueron determinados de esta manera utilizando los valores máximos y mínimos posibles de  $k'_p$  en función de la mineralogía del suelo y fracciones constituyentes del mismo (ver Tabla 5.2). La permitividad dieléctrica real  $k'_{loess}$  en función de la densidad aparente obtenidas por los autores se presenta en la Figura 5.10. En la misma Figura 5.10 se muestran los resultados experimentales determinados por Rinaldi (1994).

En la Figura 5.10 puede observarse la dependencia de la permitividad dieléctrica con la densidad seca del suelo y las posibles dispersiones debido a las características mineralógicas del mismo. Nótese que no es posible atribuir completamente la dispersión en los resultados a la densidad y las características mineralógicas del suelo. Por otro lado, las dispersiones en las mediciones se deben a que  $k'$  depende de numerosos factores que hacen difícil su determinación. Okrasinski et al (1978) mostraron el efecto del agua adsorbida, y Rinaldi

(1994) presentó el efecto de la humedad higroscópica en las determinaciones de permitividad dieléctrica en el loess.

**Tabla 5.2:** Permitividad dieléctrica real de las fracciones granulares del loess (Rinaldi y Francisca, 1999b).

Fracción constituyente [% en peso]	k'
Arena (1,5 - 10,0)	4.80 - 5.60
Limo (40,0 - 80,0)	4.50 - 4.70
Arcilla (20,0 - 35,0)	7.87 - 9.15
CO <sub>3</sub> Ca (5,0 - 10,0)	7.40 - 8.70



**Figura 5.10:** Permitividad dieléctrica real  $k'$  del loess seco en función de la densidad aparente seca ( $\gamma_d$ ). Influencia de las características mineralógicas de las partículas de suelo (Rinaldi y Francisca, 1999b).

### 5.5.2 Permitividad Dieléctrica de Mezclas de Suelo Agua (MHz al GHz)

Las mezclas de suelo y agua muestran variaciones de las propiedades dieléctricas en función de la frecuencia, debido a la ocurrencia de los diferentes mecanismos de polarización. En la Figura 5.7 se presentaron los distintos mecanismos de polarización que pueden ser observados en materiales compuestos por más de una fase. Obsérvese que dentro del intervalo

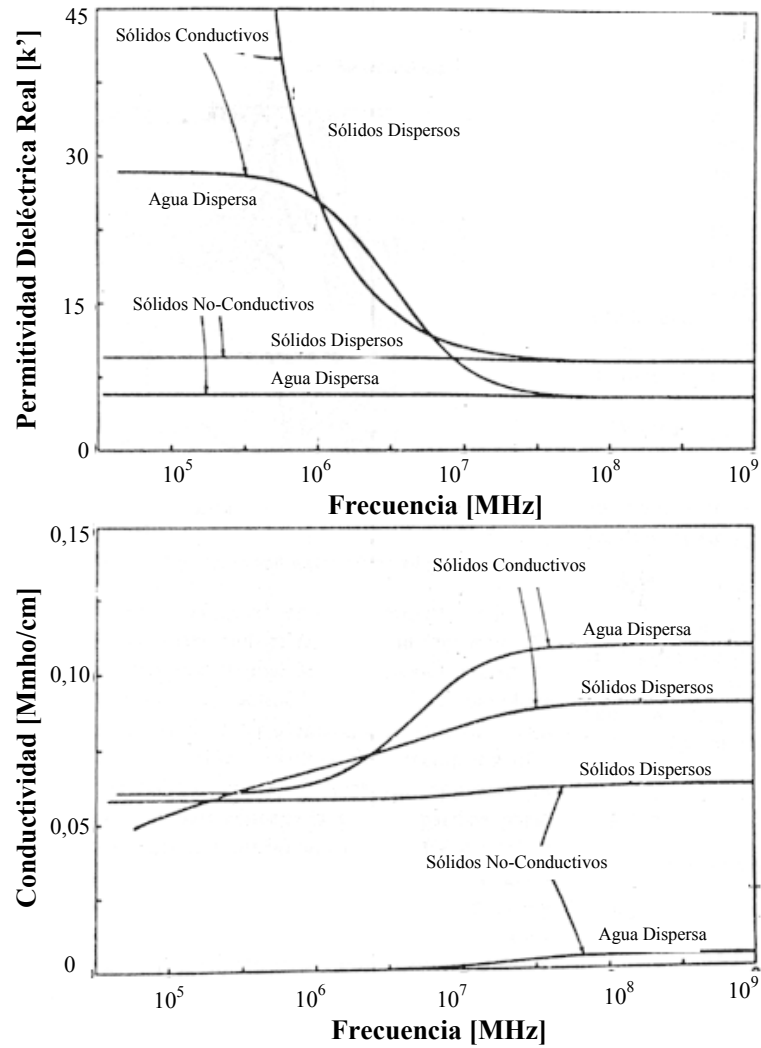
de frecuencias de este estudio (20 MHz – 1,3 GHz) solo es posible observar mecanismos de relajación debido a la presencia de interfases.

En los suelos con alta superficie específica el agua de los poros esta formando una doble capa difusa en donde parte del agua se encuentra ligada a la superficie de las partículas y parte libre manteniendo todas las propiedades que tiene el agua sometida solamente a acciones gravitatorias (Mitchell, 1993). El agua adsorbida sobre la interfase esta hidratando los cationes que se encuentran fuertemente atraídos hacia la superficie para balancear las cargas negativas de la misma.

A las frecuencias más bajas de este estudio, la permitividad dieléctrica está gobernada por el contenido volumétrico de agua y por la polarización interfacial debido a la doble capa adsorbida de la fracción arcillosa constituyente del suelo. La polarización de la misma aumenta la permitividad dieléctrica de la mezcla alcanzándose en algunos casos valores superiores al de la permitividad relativa real de cada una de las fases del suelo. Este tipo de polarización es conocido como efecto Maxwell-Wagner (Arulanandan y Smith, 1973). Los autores observaron que a frecuencias próximas al megahertz, la permitividad dieléctrica de las mezclas suelo agua era mas elevada que la simple contribución de cada una de las fases y atribuyeron este efecto a la presencia de cationes en las regiones próximas a las partículas de arcilla del suelo (doble capa adsorbida). Adicionalmente, utilizaron el modelo de mezclas propuesto por Sachs y Spiegler (1964) para explicar el efecto de la mineralogía del suelo, el tipo y concentración de electrolito, la orientación de las partículas y la interacción entre el suelo y el fluido de los poros.

Wobschall (1977) extendió el modelo BHS (ecuación (5.11)) para el caso de mezclas con más de dos fases, aplicándolo en forma repetida para cada una de ellas. En primer lugar asumió que las partículas sólidas no conductivas estaban dispersas en una pequeña cantidad de agua la cual se encontraba en las irregularidades y fisuras en las superficies de las partículas. En el segundo paso, asumió que el agua adsorbida a la partícula se encontraba dispersada en una matriz de sólidos conductivos (obtenida en el paso uno). En el tercer paso, las partículas con el agua adsorbida fueron consideradas como la fase dispersa en el agua de los poros del suelo. Por último, el autor consideró al aire como la fase dispersa en la mezcla obtenida en el paso tres. De esta manera pudo simular la respuesta dieléctrica de suelos parcialmente saturados

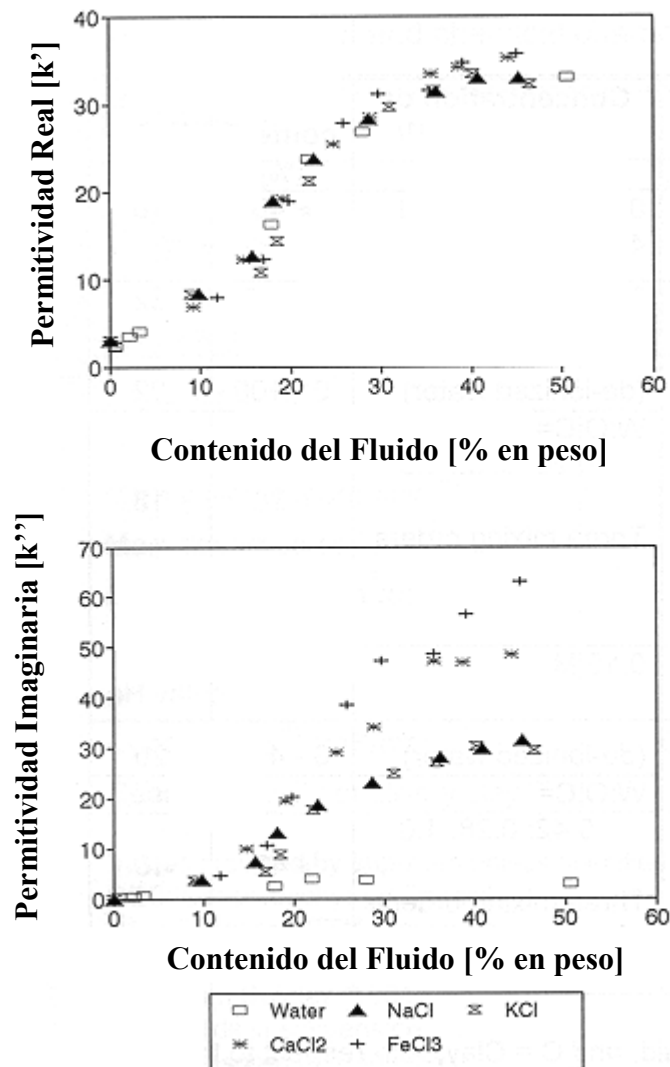
considerando la posibilidad de interacción entre las fases. Mediante este procedimiento de cálculo, el autor mostró que la relajación observada en el espectro de frecuencias se debe a la presencia de la conductividad superficial de las partículas. En la Figura 5.11 se muestra la permitividad y conductividad de mezclas de agua y sólidos en función de la frecuencia obtenidas por Wobschall (1977).



**Figura 5.11:** Permitividad de mezclas suelo agua determinadas por Wobschall (1977). Comparación de la respuesta de fases sólidas conductivas, no conductivas, dispersas y dispersantes.

Cuando el contenido de humedad de los suelos se incrementa paulatinamente, las moléculas de agua comienzan a formar sucesivas monocapas que rodean a las partículas de suelo. Este efecto es más importante en los suelos con alta superficie específica debido a que se requiere

mayor cantidad de agua para que se desarrolle la doble capa adsorbida alrededor de las partículas. Como la movilidad de estas moléculas de agua es baja, la permitividad de la mezcla resulta igualmente baja. A medida que se incrementa el contenido de agua, la misma tiene mas movilidad y la permitividad de la mezcla aumenta. Este efecto ha sido observado por numerosos autores (entre otros Dobson et al, 1984; Al-Rizzo y Al-Hafid, 1988; Santamarina y Fam, 1997 y Saarenketo, 1998). En la Figura 5.12 se muestra este efecto en muestras de bentonita mezcladas con distintos electrolitos y ensayadas a una frecuencia de 0,20 GHz (Santamarina y Fam 1997).



**Figura 5.12:** Efecto del contenido del fluido intersticial en la permitividad dieléctrica de la caolinita para una frecuencia de 0,2 GHz. Concentraciones 0,1 Molar (Santamarina y Fam 1997).

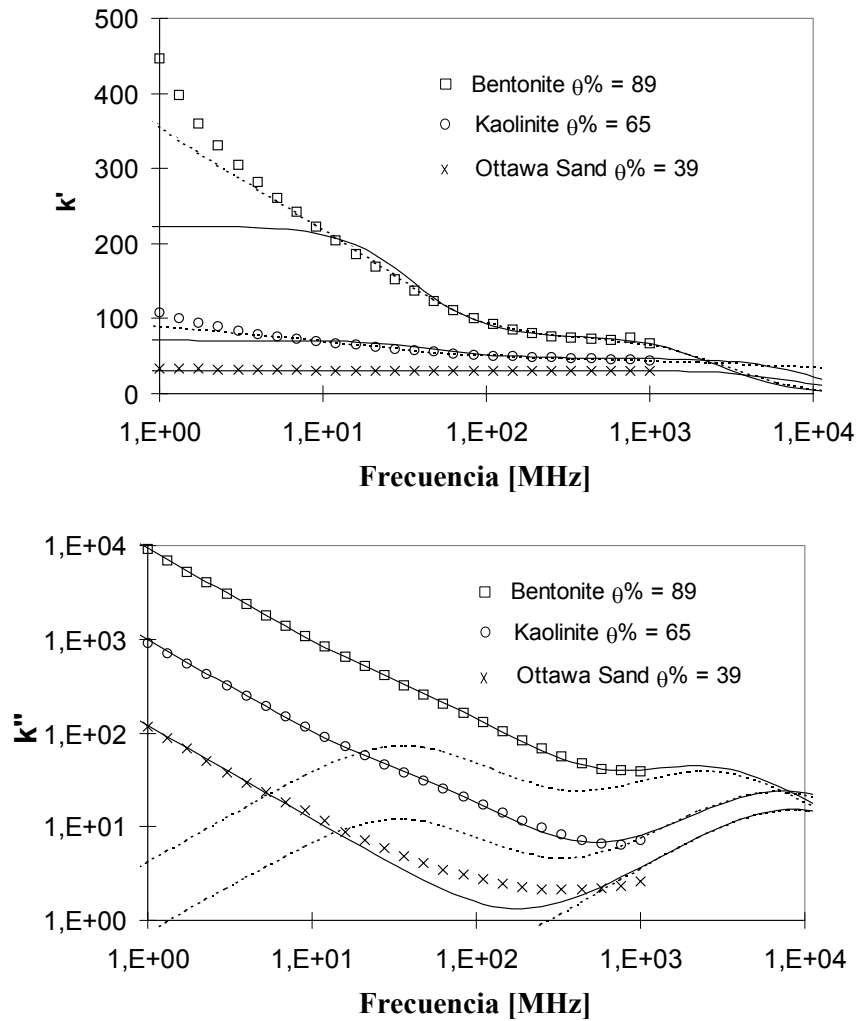
Rinaldi y Francisca (1999a) utilizaron circuitos equivalentes para el análisis de las propiedades dieléctricas de suelos. En la Figura 5.13 se presentan valores de permitividad medidos para tres suelos saturados (bentonita, caolinita y arena de Ottawa) en función de la frecuencia. Observe que la arena de Ottawa mostró un único mecanismo de relajación mientras que la bentonita y caolinita en el mismo intervalo de frecuencias mostraron dos. Los autores atribuyeron la relajación de más alta frecuencia a las moléculas de agua, mientras que en las muestras de arcillas el mecanismo adicional a más baja frecuencia aparece debido a la presencia de partículas de suelo dispersas en el agua. Este comportamiento es claramente observado en los planos de impedancia y admitancia. En la Figura 5.14 se presentan los resultados de la simulación mediante circuitos equivalentes en impedancia y admitancia para la muestra de bentonita y arena de Ottawa. Note como puede ser observado claramente que la bentonita mostró dos procesos de relajación indicados por dos semicírculos que se muestran superpuestos (Figura 5.14 a y b). En el caso de la arena de Ottawa solo se observa un único círculo que se corresponde con la relajación del agua que comienza en el rango del megahertz (Figura 5.14 c y d).

A frecuencias próximas a 1 GHz, la permitividad dieléctrica real del suelo depende solo de la cantidad de agua libre y adsorbida del suelo (Selig y Mansukhani, 1975; Wang y Schmutge, 1980; Dobson et al, 1984; Al-Rizzo y Al-Hafid, 1988 y Jackson, 1990). A estas frecuencias la relajación de la doble capa no tiene influencia en las propiedades dieléctricas. Es por ello que en general los autores presentan correlaciones entre el contenido volumétrico de agua y  $k^*$  del suelo.

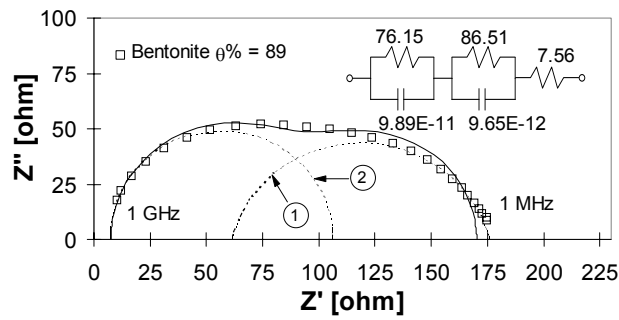
En todos los suelos, a medida que aumenta el contenido volumétrico de agua, la permitividad dieléctrica se incrementa. Esto se debe a que para muestras de suelo de similar densidad seca, mayores contenidos de agua implican que ha habido un reemplazo del aire por agua dentro de los vacíos del suelo. El aumento de la permitividad dieléctrica real con el contenido de humedad en las frecuencias próximas a 1 GHz es una función del tipo de suelo. Los suelos con fracciones arcillosas importantes en general muestran valores inferiores en  $k'$  que los suelos arenosos para similares contenidos de agua. Esto se debe a que los suelos arcillosos tienen mayor cantidad de agua adsorbida cuya permitividad real es muy inferior a la del agua libre. En la Figura 5.15 se presenta la permitividad real de muestras de loess en función del



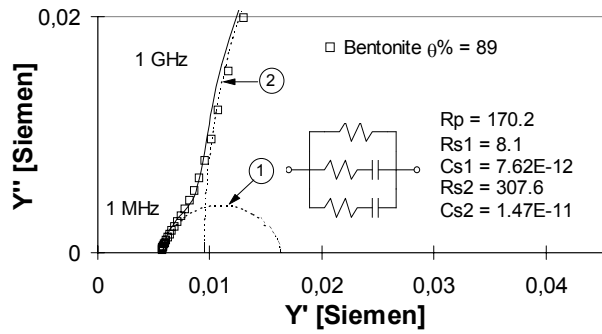
contenido volumétrico de agua para frecuencias de 50, 100, 200, 500 y 1000 MHz (Rinaldi y Francisca, 1999b).



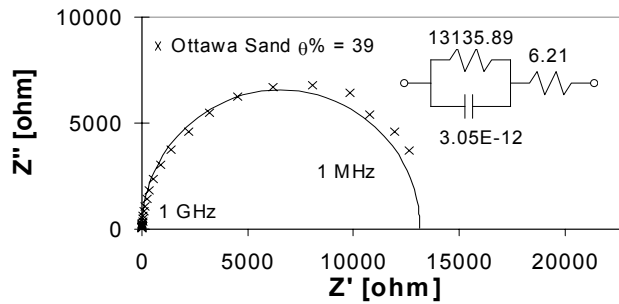
**Figura 5.13:** Permittividad dieléctrica de muestras de bentonita, caolinita y arena de Ottawa saturadas. Comparación entre los valores medidos y los simulados utilizando circuitos equivalentes (Rinaldi y Francisca 1999a).



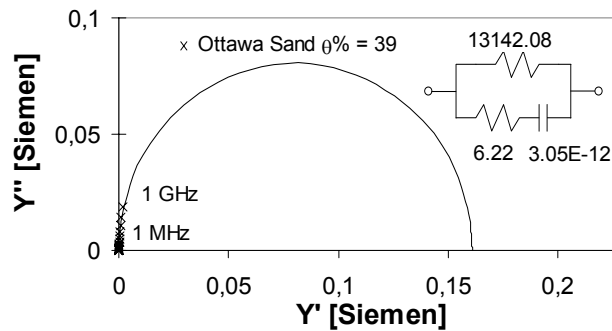
(a)



(b)

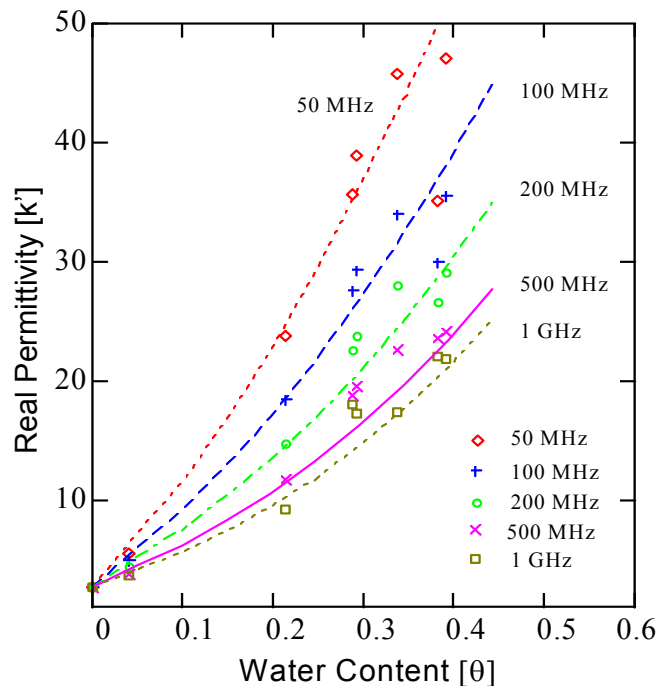


(c)



(d)

**Figura 5.14:** Respuesta en impedancia (a) y admitancia (b) medida y simulada para muestras de bentonita, Respuesta en impedancia (c) y admitancia (d) medida y simulada para la arena de Ottawa (Rinaldi y Francisca 1999a).



**Figura 5.15:** Permitividad dieléctrica real  $k'$  en muestras de loess en función del contenido volumétrico de agua para frecuencias de 50, 100, 200, 500 y 1000 MHz (Rinaldi y Francisca, 1999b).

## 5.6 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

La permitividad dieléctrica de un suelo depende de la composición mineralógica de las partículas, de la porosidad y del contenido volumétrico de agua en los vacíos del mismo. Además, a distintas frecuencias  $k^*$  puede variar debido a la presencia de distintos mecanismos de polarización.

Distintos tipos de suelos presentan comportamientos muy diferentes, en el caso de suelos arcillosos aparecen mecanismos de polarización adicionales los cuales son originados por la presencia de la doble capa que se desarrolla alrededor de las partículas del suelo. Ésta es la principal causa de variación de  $k'$  y  $k''$  en el intervalo de frecuencias de interés del presente estudio. En los suelos granulares, la mezcla de agua con aire y las partículas no produce ninguna interacción que modifiquen las propiedades dieléctricas de la mezcla desde el megahertz hasta el gigahertz.

Diversas funciones dieléctricas permiten visualizar mecanismos de relajación que ocurren simultáneamente en diferentes intervalos de frecuencias. Además, estos fenómenos pueden ser identificados y cuantificados a través de la utilización de circuitos equivalentes, de manera tal que la respuesta del mismo se ajuste a los datos experimentales.

Una alternativa para estudiar las propiedades dieléctricas de los suelos es la utilización de modelos de mezclas. A través de los mismos, es posible representar los datos experimentales en función de la permitividad y contenido volumétrico de cada una de las fases presentes, y de la frecuencia de medición. Algunos modelos pueden ser utilizados para mezclas de más de dos fases (modelos volumétricos), sin embargo, muchos otros han sido desarrollados para mezclas de dos fases. Estos últimos, no pueden ser utilizados, tal como fueron planteados por los autores, en mezclas de más de dos fases (ej, suelos no saturados y suelos contaminados).

La permitividad del aire es  $k' = 1$ , la de las partículas de suelo se encuentra generalmente entre  $k' = 4,5$  y  $k' = 9,1$  (Tabla 5.2) y la del agua es aproximadamente  $k' = 78,5$ . Como las propiedades dieléctricas de las mezclas dependen de la composición volumétrica de cada una de las fases presentes, en los suelos secos a medida que la densidad es mayor la permitividad aumenta (Figura 5.10). En este caso, el aumento en  $k'$  se debe al menor contenido de aire respecto del volumen de las partículas cuando las muestras tienen mayor densidad. De igual manera, en los suelos húmedos se observa un incremento de la permitividad real con el contenido volumétrico de agua (Figura 5.15). En este caso el incremento en  $k'$  se debe al mayor contenido de agua y menor de aire. Adicionalmente, para frecuencias próximas al gigahertz la permitividad dieléctrica de los suelos depende fundamentalmente de la polarización de las moléculas de agua (libre y adsorbida). Adicionalmente, la permitividad dieléctrica del suelo depende de cual de los componentes (agua o partículas) es la fase dispersa, de la conductividad de las partículas del suelo (Figura 5.11), y del tipo de electrolito o fluido intersticial (Figura 5.12).

## CAPÍTULO 6

# PROPIEDADES DIELECTRICAS DE MEZCLAS DE CONTAMINANTES ORGANICOS-AGUA-SUELOS

### 6.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 1 se han presentado los tipos comunes de contaminantes orgánicos, sus aplicaciones, algunos ejemplos de uso de los mismos y las principales causas de contaminación del agua y el suelo. Los suelos contaminados con fluidos orgánicos se encuentran constituidos por las siguientes fases: partículas, aire, agua y contaminante. Por otro lado, la permitividad dieléctrica depende de la permitividad y composición volumétrica de las fases presentes. Por lo tanto, las mediciones dieléctricas son una herramienta importante en el estudio de suelos contaminados, en el análisis de la interacción contaminante-mineral y en la detección de fluidos orgánicos en el suelo.

En el caso de suelos no contaminados la permitividad del mismo resulta de la mezcla de partículas ( $k'$  entre 4,5 a 9,1), agua ( $k' = 78,5$ ), y aire ( $k' = 1$ ) en suelos no saturados. Si se introduce un orgánico en un suelo no saturado, parte del aire será reemplazado. Lo mismo ocurre cuando el contaminante ingresa en un suelo saturado, con la diferencia que en este caso es parte del agua la que resulta desplazada. Este cambio de fases, con diferentes propiedades dieléctricas modifica la permitividad del suelo y hace posible la detección del orgánico utilizando mediciones dieléctricas o métodos geofísicos basados en la propagación de ondas electromagnéticas (ej. Darayan, 1998; Barbey y Morey, 1994).

En este Capítulo se estudian las propiedades dieléctricas de las mezclas de contaminantes orgánicos, con el agua y el suelo. Asimismo se revisan y analizan los trabajos de mediciones dieléctricas en contaminantes y suelos contaminados que han sido ya presentados en la literatura. Se presentan resultados experimentales que muestran como varía la permitividad dieléctrica del suelo cuando se produce el desplazamiento de fluidos no miscibles dentro del mismo. Se analiza la influencia del contenido de orgánico, sobre la permitividad dieléctrica

del suelo en el intervalo de frecuencias desde el Hz hasta el kHz. Por último, se estudia el efecto de la contaminación en la permitividad dieléctrica de suelos arcillosos. El estudio y revisión realizada resultan de fundamental importancia en la geofísica, para la evaluación de zonas contaminadas, para monitorear procesos de limpieza, y en el control del desplazamiento de contaminantes orgánicos en el suelo.

## **6.2 PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS**

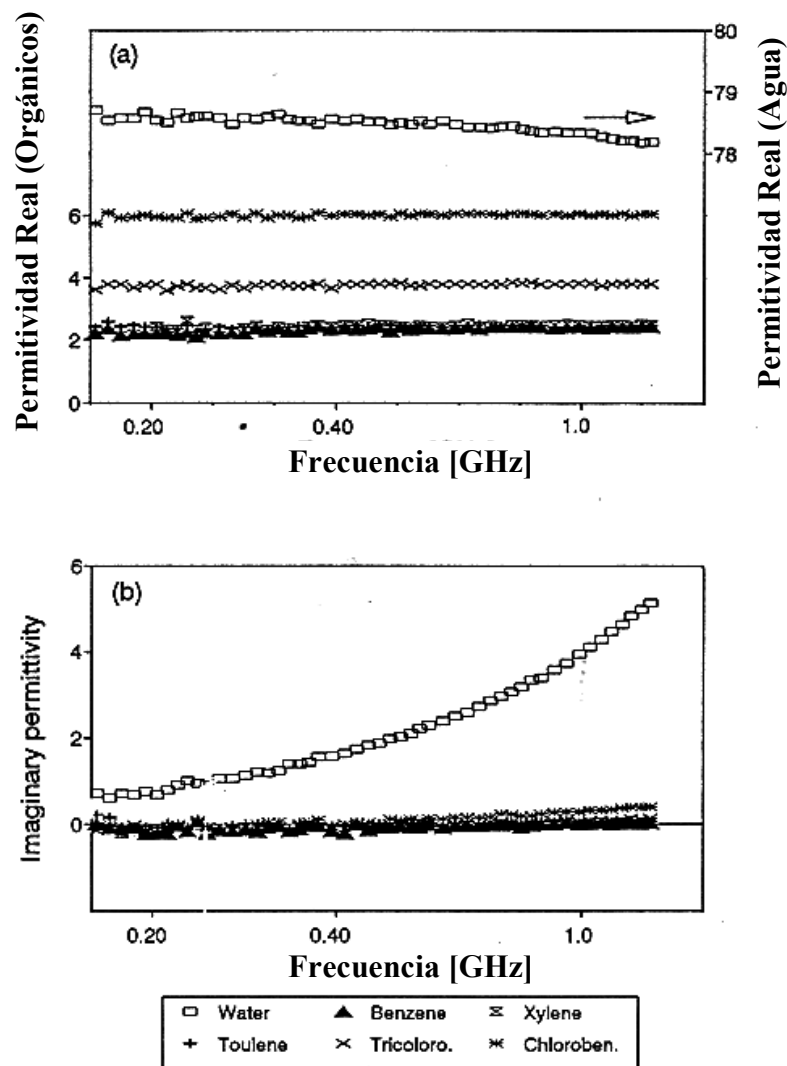
Los fluidos orgánicos se caracterizan por tener baja capacidad de polarizarse en presencia de campos eléctricos variables. Debido a ello, los mismos tienen baja permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) y permitividad imaginaria prácticamente nula ( $k'' \approx 0$ ). Además,  $k'$  prácticamente no muestra cambios significativos en el intervalo del espectro de frecuencias del megahertz, de interés en este estudio. En la Tabla 6.1 se presentan las propiedades físicas y dieléctricas de algunos contaminantes orgánicos reportados en la literatura. En la misma se indican las propiedades físicas más relevantes de cada uno de ellos.

Santamarina y Fam (1997) presentaron la respuesta espectral de cinco diferentes fluidos orgánicos comparando la respuesta de los mismos con la de una muestra de agua deionizada. Los resultados publicados por estos autores se presentan en la Figura 6.1. En la misma puede observarse que en todos los casos la permitividad dieléctrica de los fluidos orgánicos resultó constante en el intervalo de frecuencia estudiado. Observe que  $k'$  presenta valores pequeños debido a la baja polarizabilidad del fluido y la componente imaginaria  $k''$  es prácticamente nula debido a la baja capacidad de los mismos para conducir corriente eléctrica. Similar comportamiento fue observado por Shen et al. (1985) en una muestra de petróleo crudo.

## **6.3 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE MEZCLAS DE FLUIDOS NO MISCIBLES**

La mezcla de fluidos no miscibles dentro del suelo ocurre como consecuencia del flujo de fluidos no miscibles. Por ejemplo durante las extracciones de petróleo se utilizan inyecciones de agua que permiten incrementar la producción del mismo. La agitación de los fluidos producida durante la extracción, provoca la dispersión del agua en petróleo formando una emulsión. Una emulsión es una mezcla líquidos no miscibles (Adamsom y Gast, 1997).

La fase principal o dispersante es continua mientras que la restante se encuentra dispersada en la fase principal. Dos tipos de emulsiones posibles son: a) petróleo en agua (o cualquier otro fluido no soluble en agua) y b) agua en petróleo. Algunas de las técnicas para la remediación de suelos contaminados con fluidos orgánicos producen una mezcla de fluidos no miscibles dentro de los poros del suelo, por ejemplo durante la extracción de contaminantes mediante flujo. En estos casos, puede generarse una emulsión entre el fluido desplazante (agente limpiante) y el desplazado (contaminante).



**Figura 6.1:** Espectro de respuesta de diferentes fluidos orgánicos y de una muestra de agua deionizada. a) Permittividad dieléctrica real, b) Permittividad dieléctrica imaginaria (Santamarina y Fam, 1997).

**Tabla 6.1:** Propiedades físicas, químicas y dieléctricas de fluidos orgánicos contaminantes.

Fluido	Fórmula Química	Densidad [N/m <sup>3</sup> ]	Permitividad Dieléctrica		Viscosidad [g/m.s]	Temperatura Ebullición [° C]	Tensión Superficial [N/m]	Color	Olor	Solubilidad en Agua a 25 °C [ppm]
			Real k'	Imaginaria k''						
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,8787	2,24 <sup>(1)</sup> a 2,32 <sup>(2)</sup>	~ 0	0,645	80	0,0289	Incoloro	Aromático	1800
Clorobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,1060	6 <sup>(4)</sup>	~ 0,3 <sup>(4)(*)</sup>	0,700	132	0,0335	Incoloro	Débil	1000 a 10000
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	1,4797	4,8 <sup>(6)</sup>	~ 0	0,536	61	0,0271	Incoloro	Débil	7950
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3000	8,30 <sup>(1)</sup>	~ 0	0,642	40 a 52	0,0265	Claro	Aromático	20000
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,6840	1,9 <sup>(3)</sup>	~ 0	0,386	98	0,0201	Incoloro	Débil	300
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,6590	1,9 <sup>(6)</sup>	~ 0	0,294	69	0,0184	Incoloro	Aromático	Prácticamente insoluble
Percloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,6227	2,3 <sup>(5)</sup>	~ 0	0,720	121	0,0317	Incoloro	Aromático	150 a 200
Tetracloruro de Carbono	CCl <sub>4</sub>	1,5940	2,16 <sup>(2)</sup> a 2,23 <sup>(3)</sup>	~ 0	0,969	76	0,0270	Incoloro	Aromático	1160
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,8670	2,40 <sup>(4)</sup>	~ 0	0,550	110	0,0280	Incoloro	Débil	158 a 265
Tricloroetileno	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	1,4649	3,42 <sup>(3)</sup> a 3,45 <sup>(2)</sup>	~ 0	0,858	87	0,0293	Claro	Aromático	1100 a 1400
Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,8640	2,40 <sup>(4)</sup>	~ 0	0,650	137 a 140	0,0290	Claro	Débil	Prácticamente insoluble
Aceite de Parafina			2,2 <sup>(6)</sup>	~ 0						
Mezcla de Orgánicos			2,00 <sup>(1)</sup>	~ 0						
Petróleo Crudo			2,20 <sup>(7)</sup>	~ 0						

Datos recopilados de: CRC Handbook (1988), Irwin et. al (1997), Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University WebPages (1999).

<sup>(1)</sup> Börner et al. (1993); <sup>(2)</sup> Rinaldi y Redolfi (1996); <sup>(3)</sup> Shackelford y Benson (1995); <sup>(4)</sup> Santamarina y Fam (1997); <sup>(5)</sup> Greenhouse et al. (1993); <sup>(6)</sup> Israelachvili (1992);

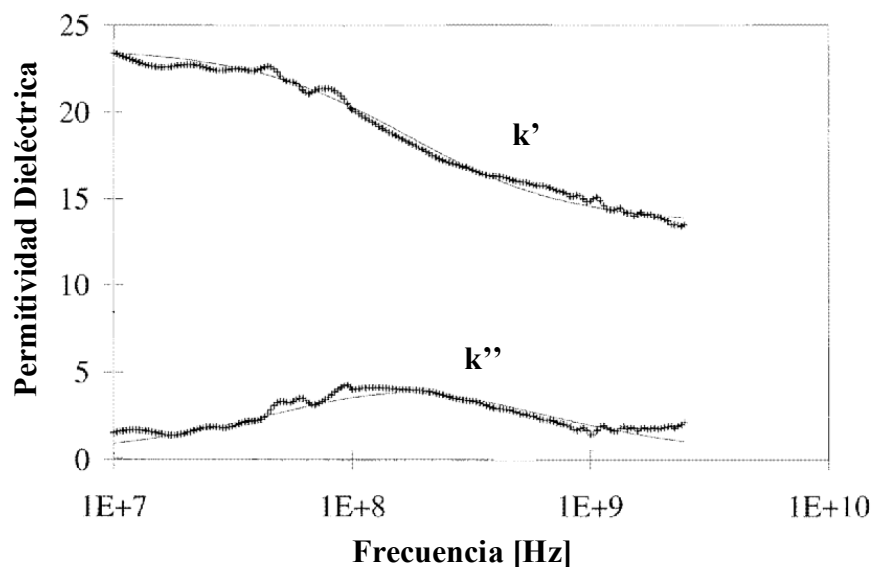
<sup>(7)</sup> Shen et al. (1985)

<sup>(\*)</sup> Medido a 1,3 GHz



La permitividad dieléctrica en función de la frecuencia es una propiedad útil para la caracterización de emulsiones (Adamsom y Gast, 1997). Por ejemplo, emulsiones formadas por agua y petróleo crudo han sido estudiadas a partir de las propiedades dieléctricas de la misma por Fordedal et al. (1996), Fordedal y Sjöblom (1996) y Jakobsen y Folgero (1997). En la Figura 6.2 se presenta la respuesta en frecuencia desde 10 MHz hasta 10 GHz, de mediciones dieléctricas realizadas en una emulsión de agua en petróleo (Jakobsen y Folgero, 1997). Lo más remarcable es que en el intervalo de frecuencias estudiado por los autores ocurre un fenómeno de relajación. Los autores atribuyeron este comportamiento a la existencia de una polarización interfacial del tipo Maxwell-Wagner.

Para la predicción y explicación de las propiedades dieléctricas de emulsiones Skodvin y Sjöblom (1996) utilizaron algunos de los modelos de mezclas heterogéneas presentadas en el Capítulo 5. Los autores simularon el comportamiento de emulsiones de agua en petróleo considerando el efecto de la distribución de fases en la permitividad dieléctrica de la misma. De esta manera observaron el efecto en la respuesta dieléctrica que tienen tanto los cambios en las propiedades de la fase continua, como la distribución no homogénea de la fase dispersada.

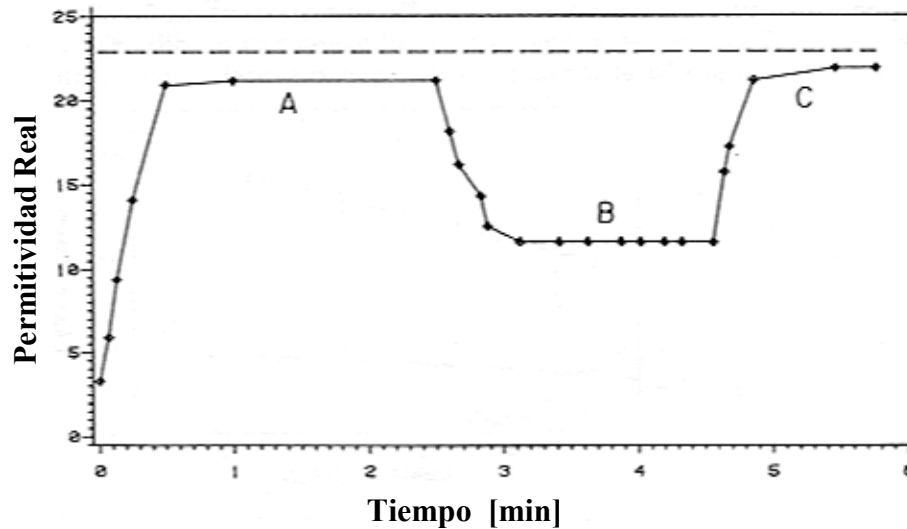


**Figura 6.2:** Espectro de respuesta de una emulsión de agua en petróleo (Jakobsen y Folgero, 1997).

#### **6.4 PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUELOS CONTAMINADOS CON FLUIDOS ORGÁNICOS**

Los suelos en la naturaleza se encuentran constituidos por una fase sólida que forma el esqueleto y los vacíos, los cuales pueden encontrarse ocupados por aire, y agua con algún contenido salino. En el caso de suelos contaminados, las fases presentes son las partículas del suelo, el aire, y el contaminante. Cuando se produce la contaminación o remediación de un suelo o roca, se produce un desplazamiento de fluidos no miscibles dentro de los vacíos del suelo. En estos casos, debido a las diferentes propiedades dieléctricas de cada uno de los materiales, se modifican las propiedades dieléctricas de la mezcla. Por ejemplo, en el caso de la contaminación de un suelo seco se reemplaza el aire ( $k' = 1$  y  $k'' = 0$ ) por el contaminante orgánico ( $k' \geq 2$  y  $k'' \sim 0$ ) resultando en un leve aumento de la permitividad real y en cambios muy poco significativos en la permitividad imaginaria de la mezcla.

Alharthi et al. (1986) utilizaron mediciones dieléctricas para monitorear el desplazamiento controlado de fluidos orgánicos en una muestra de arena. Los autores realizaron las mediciones en una línea de transmisión coaxial, determinando de esta manera las propiedades dieléctricas del suelo a partir de la velocidad de propagación de un pulso eléctrico. Los mismos realizaron mediciones en una columna de suelo a distintos tiempos mientras se realizaba el desplazamiento de los fluidos que ocupaban los vacíos del suelo. La Figura 6.3 presenta el caso de una columna de arena inicialmente saturada con tetracloruro de carbono ( $k' = 2,24$ ) en donde la permitividad real de la mezcla suelo-contaminante determinada por los autores fue  $k' \cong 3$ . Mediante flujo de agua deionizada ( $k' = 78,5$ ), se desplazó gran parte del fluido de los poros por lo cual se observa un aumento de  $k'$  hasta alcanzar valores próximos a 21 (zona A). Debido a la imposibilidad del agua de desplazar completamente el tetracloruro de carbono, una cierta cantidad del mismo quedó atrapado dentro del suelo y debido a ello no les fue posible alcanzar el valor de  $k'$  que correspondería a la arena saturada con agua (línea de trazos de la figura). Posteriormente, los autores incorporaron metanol ( $k' = 32,6$ ) como fluido desplazante del agua por lo cual se observa una caída de la permitividad dieléctrica de la mezcla (zona B). Por último, el aumento de  $k'$  (zona C), se debe a la nueva incorporación de agua como fluido desplazante. El valor final alcanzado en el tramo C resultó ligeramente superior al alcanzado en la zona A.



**Figura 6.3:** Variación de la permitividad dieléctrica de una muestra de arena saturada con tetracloruro de carbono cuando se realiza una el desplazamiento por flujo del fluido de los poros. Zona A: fluido desplazante agua, Zona B: fluido desplazante metanol, Zona C: fluido desplazante agua (Alharthi et al.,1986).

Baker y Monash (1991) presentaron una revisión de los aspectos significativos en la determinación de propiedades de suelos contaminados en estudios ambientales. El interés de los autores era la utilización del georadar para aplicaciones en la industria del petróleo. Para la interpretación de los resultados de propagación de ondas, propusieron utilizar modelos de mezclas para la predicción de la permitividad dieléctrica compleja del medio. Börner et al. (1993) mostraron el efecto de la contaminación en el cambio de las propiedades dieléctricas de suelos para frecuencias desde 1 MHz hasta 10 kHz. Los autores, mostraron que en esas frecuencias, a partir de cambios en la permitividad dieléctrica compleja era posible detectar distintos contaminantes dentro de los poros del suelo. Endres y Redman (1993) utilizaron modelos de predicción para simular la permitividad dieléctrica y conductividad de suelos y rocas mezclados con agua y un contaminante no miscible. Los autores estudiaron el efecto de la distribución de fases y de diferentes condiciones de mojado de las superficies minerales en la permitividad ( $k'$ ) y la conductividad ( $\sigma$ ) para distintos grados de saturación del suelo o roca.

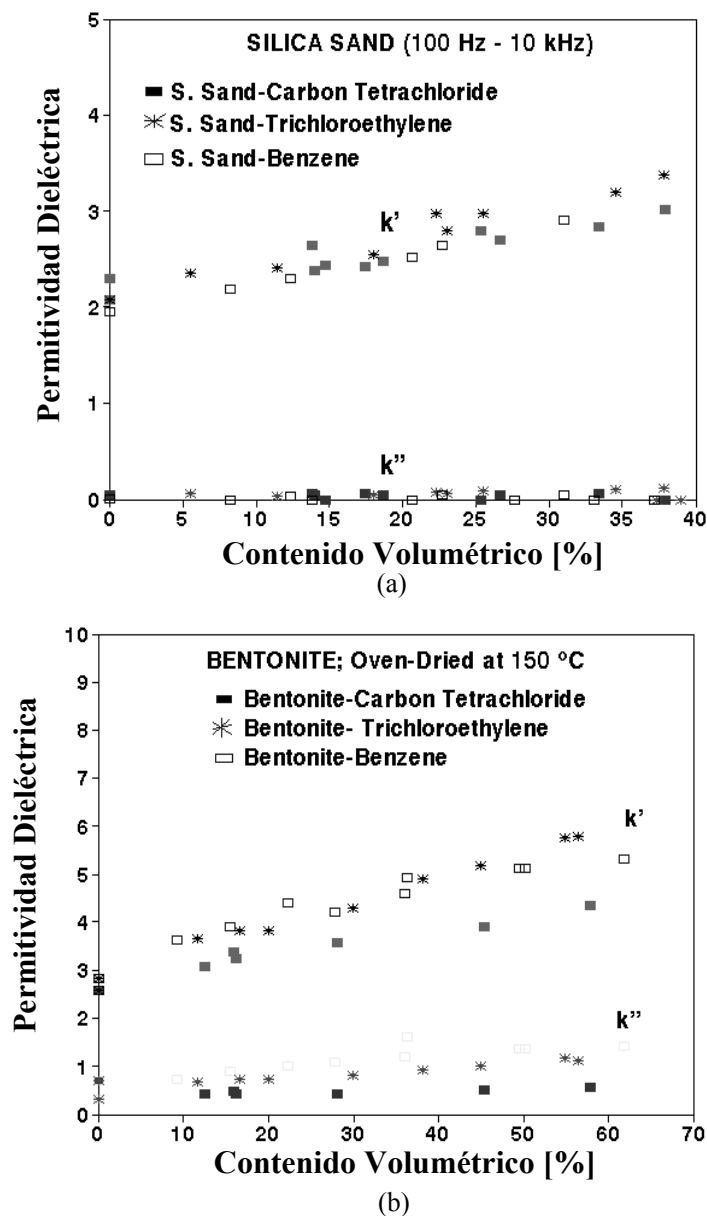
Santamarina y Fam (1994) utilizaron dos tanques en los cuales colocaron muestras de arena y las contaminaron con kerosén con el objeto de determinar el efecto de la contaminación en la permitividad dieléctrica de la arena a una frecuencia de 100 MHz. En ambos tanques

colocaron un determinado nivel de agua de manera tal que en uno de ellos en la superficie se encontraba la arena seca, por debajo de ella una zona parcialmente saturada y ambas sobre la zona de saturación capilar. El segundo tanque fue construido de manera similar pero evitando la formación de la zona de saturación parcial. Sobre ambos tanques en la superficie derramaron kerosene, el cual se depositó por encima de la zona capilar y determinaron el cambio en la permitividad dieléctrica real e imaginaria a distintas profundidades. Los autores encontraron que en el primer caso, en la zona de saturación parcial  $k'$  disminuyó notablemente indicando que hubo un desplazamiento del agua ( $k' = 78,5$ ) y aire ( $k' = 1$ ) por el contaminante ( $k' = 2,4$ ). Sin embargo, en el segundo caso los cambios en la permitividad de la arena seca fueron mucho menores y no pudieron determinar con claridad la presencia de contaminante. Los autores atribuyeron este problema a que en este último caso el contaminante ( $k' = 2,4$ ) solo desplazó aire ( $k' = 1$ ) de los poros del suelo por lo cual no pudieron detectar la presencia del contaminante a partir del cambio en  $k'$  ya que los cambios obtenidos fueron muy poco significativos.

Rinaldi y Redolfi (1996) realizaron mediciones dieléctricas en muestras de arena silicea y bentonita para frecuencias desde 100 Hz hasta 10 kHz. Los autores mostraron el efecto de los componentes no polares en la permitividad dieléctrica de la mezcla suelo-contaminante. Las Figuras 6.4.a y b muestran la variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de mezclas de arena silicea y bentonita respectivamente en función del contenido volumétrico de diferentes fluidos orgánicos. Puede notarse que  $k'$  aumenta con el contenido volumétrico de contaminante mientras que  $k''$  prácticamente no sufre modificaciones.

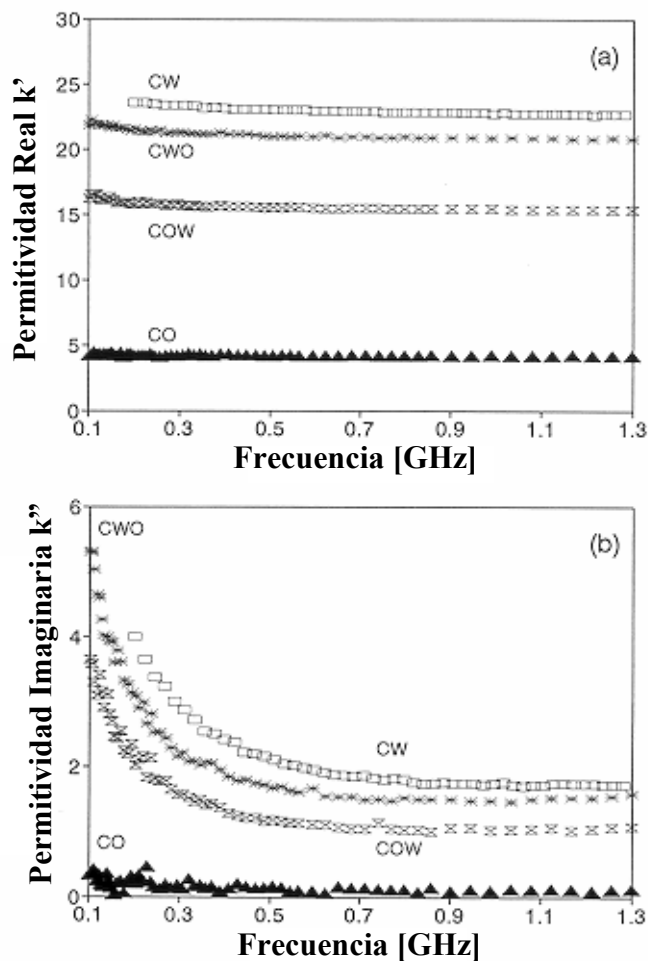
Posteriormente, Santamarina y Fam (1997) observaron el efecto de la presencia de contaminantes orgánicos en la permitividad dieléctrica de suelos arcillosos. Las muestras ensayadas consistieron en caolinita y bentonita mezcladas con agua y fluidos orgánicos en distintas proporciones y orden de mezclado. En todos los casos, las muestras fueron densificadas con similar esfuerzo de compactación. En la Figura 6.5 se presenta la permitividad dieléctrica  $k'$  y  $k''$  de mezclas de caolinita, agua deionizada y benceno para frecuencias entre 0,1 GHz hasta 1,3 GHz. El contenido de agua utilizado fue de 20% y el de benceno el 42% (% en peso). De esta forma, las muestras con caolinita, agua y benceno resultaron con saturaciones próximas al 100% mientras que las muestra con uno solo de los fluidos resultaron no saturadas. La permitividad  $k'$  y  $k''$  de la mezcla caolinita-benceno fue la

más baja en todo el intervalo de frecuencias estudiado por los autores. Además,  $k'$  y  $k''$  de las mezclas de caolinita, agua y benceno resultó mayor a la de la mezcla caolinita, benceno y agua. Esto se debe a la diferente fábrica interna originada en el suelo que resulta de la avidez del mismo por el agua y a la tendencia a formar aglomeraciones o flóculos. Puede notarse, sin embargo, que la permitividad  $k'$  de la muestra entre caolinita y agua y la de caolinita, agua y benceno resultaron similares. Los autores atribuyeron este efecto a la naturaleza hidrofílica de la partícula de arcilla por lo cual aparentemente la doble capa adsorbida de las partículas de arcilla no se altera en presencia de fluidos no polares.

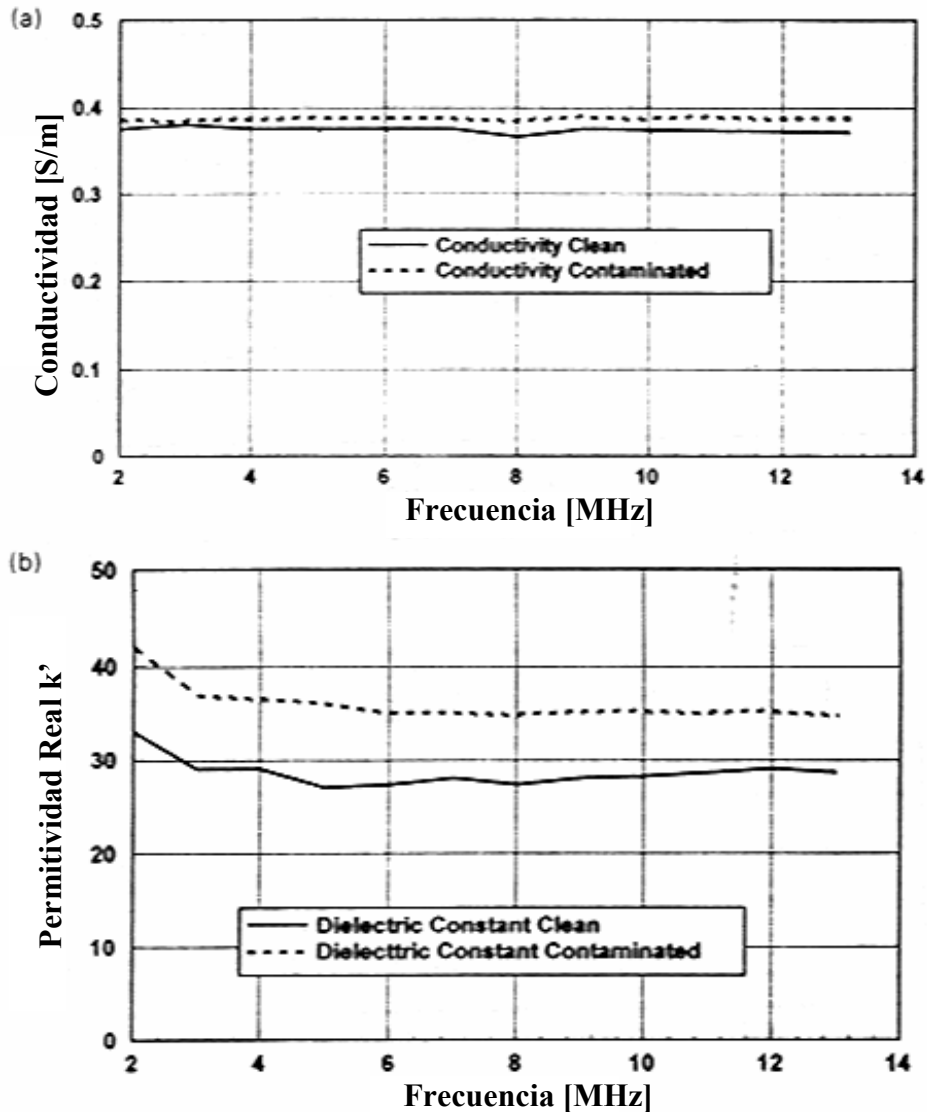


**Figura 6.4:** Influencia del contenido volumétrico de fluidos orgánicos en la permitividad dieléctrica de una muestra de arena silíceas (a) y bentonita (b) (Rinaldi y Redolfi, 1996).

Darayan et al. (1998) investigaron la contaminación de suelos (a densidad y humedad natural) con combustible diesel, mediante mediciones eléctricas en un intervalo de frecuencias desde 2 MHz hasta 250 MHz. La Figura 6.6 muestra la conductividad ( $\sigma = k'' \omega$ ) y permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) de una muestra de suelo limpia y de la misma después de haber sido impregnada con el contaminante. En la Figura 6.7 se presenta la variación en  $\sigma$  y  $k'$  para distintos contenidos volumétricos de combustible adicionado, medidos para una frecuencia de 13 MHz. Los autores atribuyeron este comportamiento al reemplazo del aire de los poros por el contaminante y a un cambio de los caminos de conducción. Además, intentaron reproducir los valores medidos con el modelo de mezcla CRIM (Complex Refractive Index Mixture) sin obtener éxito en las predicciones. La diferencia entre los valores medidos y los predichos por el modelo, la atribuyeron a efectos de saturación parcial en las muestras de suelo (equivalente a la presencia de aire como una fase adicional).



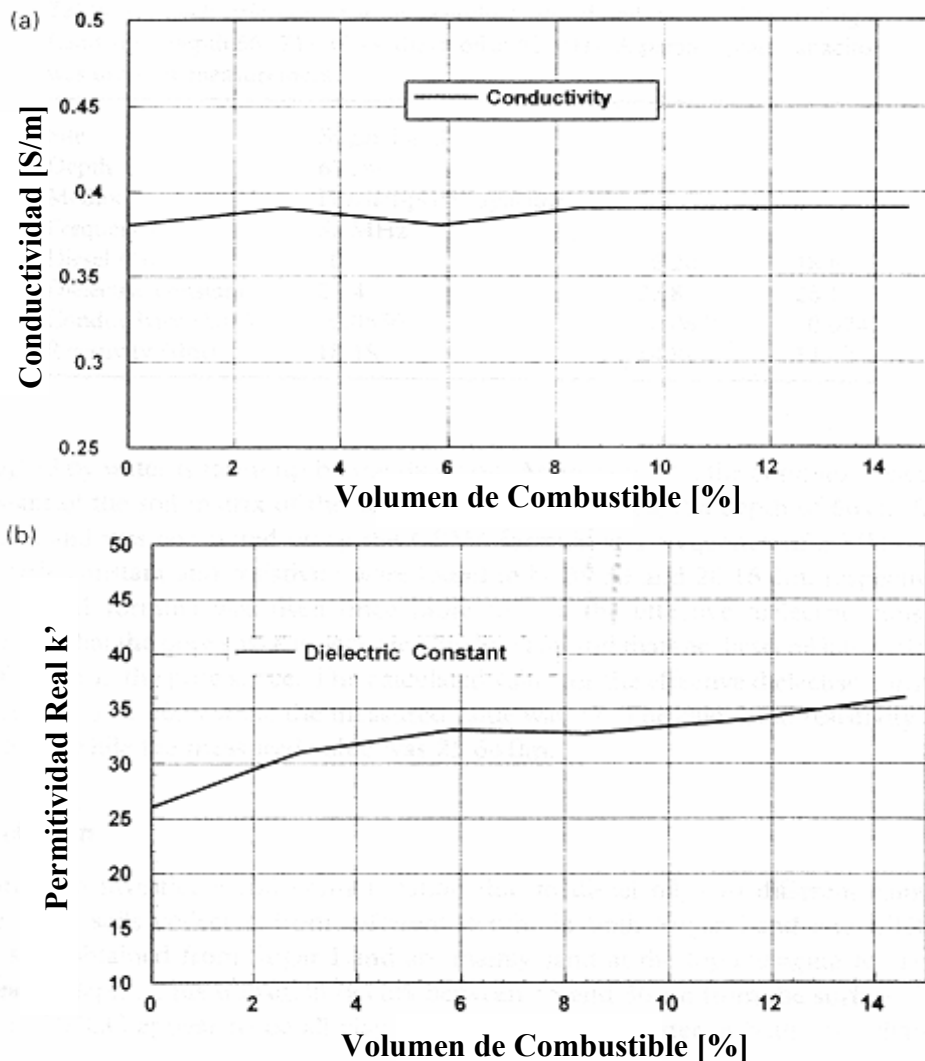
**Figura 6.5:** Respuesta espectral de una mezcla de caolinita, agua (20%) y benceno (42%) preparadas con distinto orden de mezclado. (C: caolinita, W: agua, O: benceno). a) Permitividad dieléctrica real  $k'$ , b) Permitividad dieléctrica imaginaria  $k''$  (Santamarina y Fam, 1997).



**Figura 6.6:** a) Conductividad del suelo en función de la frecuencia antes y después de la contaminación, b) Permittividad dieléctrica real antes y después de la contaminación (Darayan et al., 1998).

## 6.5 CONCLUSIONES

La componente real  $k'$  de los contaminantes orgánicos presenta valores bajos debido a la escasa posibilidad de polarizarse de los mismos en presencia de campos eléctricos. Por otro lado, como son malos conductores y además no pueden ionizar las sales presentes en el suelo, la componente imaginaria  $k''$  es prácticamente nula. Además, desde el megahertz hasta el gigahertz no es posible observar variaciones en las propiedades dieléctricas de los contaminantes orgánicos puros (Figura 6.1) por lo cual se concluye que en este intervalo de frecuencias no ocurre ningún mecanismo de polarización.



**Figura 6.7:** Variación de la conductividad del suelo (a) y de la permitividad dieléctrica real (b) del suelo en función del volumen de combustible introducido en la muestra (Darayan et al., 1998).

Cuando se realizan mezclas de fluidos no miscibles se produce una dispersión de uno de ellos en el otro. Esa dispersión se denomina emulsión y las propiedades dieléctricas de las mismas difieren de la simple contribución de cada una de las fases ya que pueden aparecer mecanismos de polarización adicionales. En la Figura 6.2 se presentó un ejemplo de la aparición de un fenómeno de relajación debido a una polarización interfacial del tipo Maxwell-Wagner.



La permitividad dieléctrica de los suelos se modifica si se produce un reemplazo de alguna fase o componente. Es decir, cuando un determinado fluido reemplaza a otro en los poros del suelo, con  $k'$  inferior al del fluido desplazante, el resultado es un aumento de la permitividad de la mezcla. En caso contrario, se produce una disminución de la misma (ej. Figura 6.3). Por otro lado, trabajos publicados en la literatura muestran la dificultad de interpretar los resultados y de obtener cambios significativos en las propiedades dieléctricas cuando el suelo se encuentra parcialmente saturado.

En mezclas de distintos suelos con contaminantes, para mayores contenidos volumétricos de fluidos orgánicos, diferentes autores han observado incrementos en  $k'$  y cambios poco significativos en  $k''$  (ej. Figuras 6.4 y Figura 6.7).

En la literatura se han publicado muy pocas mediciones dieléctricas de contaminantes y suelos contaminados con orgánicos. La mayoría de ellas han sido realizadas en intervalos de frecuencia diferentes al del presente estudio. Adicionalmente, se ha demostrado en el Apartado 5 que las propiedades dieléctricas de una mezcla depende de la composición volumétrica de cada una de las fases, sin embargo, desde el megahertz hasta el gigahertz solo se pudo encontrar un único trabajo que mostrara resultados realizando consideraciones volumétricas y no gravimétricas. A lo expuesto anteriormente se agregan las dificultades encontradas en la caracterización dieléctrica de materiales multifase, que han llevado a los diferentes autores a no poder interpretar con éxito las mediciones dieléctricas a partir de modelos de mezclas.

A partir de la revisión realizada se concluye en la necesidad de realizar un estudio de las propiedades dieléctricas de sistemas multifase. Desde el megahertz hasta el gigahertz, no se encontraron publicaciones con resultados experimentales que muestren como se modifica  $k^*$  para distintos contenidos volumétricos de cada una de las fases. Además, no se han reportado resultados contundentes que muestren por un lado el efecto de la contaminación en  $k^*$  y que además permitan obtener conclusiones cuantitativas respecto a la presencia de contaminantes. Mas aún, debido a los efectos perjudiciales de la contaminación ambiental sobre la vida en general, no solo resulta de interés detectar la presencia de contaminantes sino también la remediación de los sitios contaminados. En el presente capítulo se mostró que hay investigadores que se han ocupado de estudiar las propiedades dieléctricas con el objeto de

detectar la presencia de contaminantes. Sin embargo, hay pocos trabajos que muestren intenciones de utilizar las mediciones dieléctricas para monitorear el proceso de extracción del mismo.

## **CAPÍTULO 7**

### **DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS**

#### **7.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se describen de manera detallada los trabajos experimentales relativos al mojado de superficies sólidas, a la limpieza o extracción de películas de contaminantes de superficies sólidas, y a la variación de la permitividad dieléctrica de suelos (secos, mezclados con agua y con contaminantes). Para cada uno de estas experiencias se describen los equipos utilizados, los materiales empleados, y los procedimientos de ensayo.

#### **7.2 MATERIALES EMPLEADOS**

Se trabajó con cuatro minerales para estudiar su interacción con fluidos contaminantes y la limpieza de superficies. Estos minerales fueron seleccionados debido a su abundancia en distintos suelos. Los minerales utilizados fueron calcita y biotita, abundantes en las fracciones limosas y arcillosas en suelos de regiones desérticas, y cuarzo y muscovita, abundantes en las fracciones limosas y arcillosas en suelos de regiones templadas y con presencia de actividad vegetal (Mitchell, 1993). Estos mismos minerales fueron estudiados por Klein y Hurlbut (1999). Las principales características y propiedades físicas determinadas por estos autores se presentan en la Tabla 7.1. La mineralogía de los materiales estudiados tiene importante implicaciones prácticas ya que controla las características de las superficies de las partículas de suelo y las interacciones con la fase fluida (Mitchell, 1993).

Para estudiar el efecto de la contaminación en suelos mediante ondas electromagnéticas, se utilizó arena silícea, limos loésicos y caolinita. Las principales propiedades físicas de cada uno de estos suelos se presentan en la Tabla 7.2. Por otro lado, en la Figura 7.1 se muestra la distribución granulométrica de la arena silícea. A partir de la misma es posible observar que se trata de una arena fina, pobremente graduada con ausencia de finos, coeficiente de

uniformidad  $C_u = 2,1$  y coeficiente de curvatura  $C_c = 0,98$ . De acuerdo a la clasificación de suelos corresponde al grupo SP.

**Tabla 7.1:** Propiedades físicas y mineralógicas de los minerales estudiados (datos obtenidos por Klein y Hurlbut, 1999)

	<b>CALCITA</b>	<b>CUARZO</b>	<b>MICA NEGRA (BIOTITA)</b>	<b>MICA BLANCA (MUSCOVITA)</b>
Formula Química	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Sistema Cristalográfico	Hexagonal	Hexagonal	Monoclinico	Monoclinico
Medidas de Unidad de Celdas	a = 4,99 Å c = 17,06 Å	a = 4,91 Å c = 5,41 Å	a = 5,31 Å b = 9,23 Å c = 10,18 Å $\beta = 99^\circ 18'$	A = 5,19 Å b = 9,04 Å c = 20,08 Å $\beta = 95^\circ 30'$
Indices de Miller	(1 0 -1 1) perfecto	(1 0 -1 1)	(0 0 1) perfecto	(0 0 1) con presencia de (1 1 0)
Gravedad Específica, Gs	2,71	2,65	2,8 a 3,2	2,76 a 2,88
Dureza (Mohs)	3	7	2 1/2 a 3	2 a 2 1/2
Color	Traslucido	Traslucido	Verde a Negro	Incolora

**Tabla 7.2:** Propiedades físicas de los suelos utilizados en este trabajo

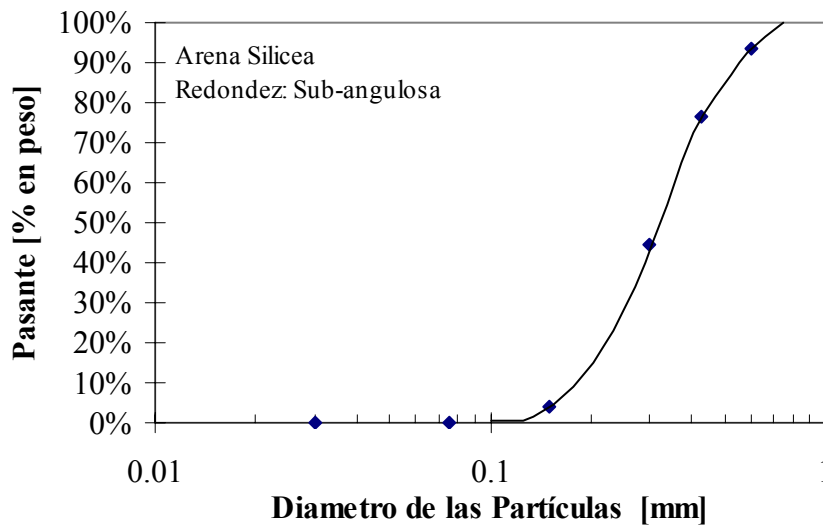
<b>Propiedad</b>	<b>Arena Silicea</b>	<b>Loess</b>	<b>Caolinita<sup>(1)</sup></b>
Tamaño medio de Partículas ( $\mu\text{m}$ )	320	15	0,36
Partículas < 0.074 mm (%)	< 0,1	93,0	100,0
Contenido de Arcilla (< 0,002 mm)	-	17,5	82,0
Límite Líquido (%)	-	27,0	69,3
Índice de Plasticidad (%)	-	3,6	32,6
Carbonato de Calcio ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) (%)	-	4,2	-
Superficie específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	< 0,1	2,9	21,9

<sup>(1)</sup>Datos proporcionados por el Fabricante

Los limos de origen loésico fueron extraídos de las proximidades de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad de Córdoba, en panes inalterados tallados de calicatas a una profundidad de 1,00 m. La mayor fracción de partículas se encuentra comprendido en el tamaño de los limos y arcillas. Los ensayos químicos indican que se trata de un suelo fundamentalmente alcalino ( $\text{pH} = 9.21$ ) con un porcentaje significativo de

carbonato de calcio (cementante natural del loess). De acuerdo a la clasificación de suelos corresponde al grupo ML.

La caolinita estudiada se denomina comercialmente Wilkay RP-2, y es fabricada por la firma "Wilkinson Kaolin Associates Limited". De acuerdo a las propiedades físicas proporcionadas por el proveedor, esta arcilla corresponde al grupo CH de la clasificación unificada de suelos.



**Figura 7.1:** Curva de distribución granulométrica de la arena sílicea utilizada

Los fluidos orgánicos utilizados para contaminar superficies y suelos fueron: silicona, aceite de parafina y aceite lubricante comercial. Como agentes de limpieza se emplearon agua deionizada, isopropil alcohol y un detergente comercial. Las principales propiedades físicas de los fluidos se presentan en la Tabla 7.3. Las propiedades de los detergentes comerciales pueden verse en Adamson y Gast (1997).

### **7.3 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN LAS MEDICIONES**

#### **7.3.1 Microscopía Óptica**

Para las mediciones de ángulos de contacto y en la limpieza de superficies minerales (ruptura de películas contaminantes) se utilizó un microscopio marca Bausch & Lomb modelo

**Tabla 7.3:** Propiedades físicas y químicas de los fluidos utilizados para el presente estudio

FLUIDO	PROPIEDADES FÍSICAS	
Agua Deionizada	<p>Formula Química</p> <p>Color</p> <p>Temperatura de evaporación</p> <p>Densidad</p> <p>Propiedades</p>	<p>H<sub>2</sub>O (H-O-H)</p> <p>Incolora</p> <p>100 °C (a 1 atm.)</p> <p>9,81 kNw/m<sup>3</sup> (a 25°C)</p> <p>Molécula polar</p>
Aceite de Parafina	<p>Componentes</p> <p>Formula química</p> <p>Color</p> <p>Temperatura de evaporación</p> <p>Densidad</p> <p>Propiedades</p> <p>Aplicaciones</p>	<p>n-dodecano, alkyl-benzenos, naftaleno y sus derivados</p> <p>C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub></p> <p>Incoloro</p> <p>140°C a 210 °C (a 1 atm.)</p> <p>6,94 kNw/m<sup>3</sup> (a 25°C)</p> <p>Menos volátil que la gasolina</p> <p>Combustible y solvente</p>
Silicona ("Polysiloxane")	<p>Componentes</p> <p>Formula química</p> <p>Color</p> <p>Propiedades</p> <p>Aplicaciones</p>	<p>Cadena de polysiloxane en la cual átomos de silicio y oxígeno se encuentran alternados. Usualmente grupos orgánicos (metil (-CH<sub>3</sub>) o fenil (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) están fijos a cada átomo de silicio</p> <p>(R<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub> donde R son radicales orgánicos</p> <p>Amarillo claro</p> <p>Estable con la temperatura, agua y agentes oxidantes, buen aislante eléctrico</p> <p>Lubricante, fluido hidráulico, aislante eléctrico, repelente de humedad.</p>
Isopropil Alcohol	<p>Formula química</p> <p>Densidad</p> <p>Temperatura de evaporación</p> <p>Propiedades</p> <p>Aplicaciones</p>	<p>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOH</p> <p>7.9 kNw/m<sup>3</sup> (a 25°C)</p> <p>82 °C (a 1 atm.)</p> <p>Miscible con el agua. (mas tóxico que el etanol)</p> <p>Solvente</p>
Aceite lubricante Denominación: Mobil Rarus® 427	<p>Componentes</p> <p>Color</p> <p>Temperatura de evaporación</p> <p>Densidad</p> <p>Aplicaciones</p>	<p>Aceite mineral</p> <p>Amarillo</p> <p>238 °C (a 1 atm.)</p> <p>8,879 kNw/m<sup>3</sup> (a 25°C)</p> <p>Lubricante y aceite para compresores</p>

WP8335. Este equipo cuenta con dos lentes cuyas ampliaciones son 40x y 150x. El mismo es un microscopio óptico equipado con un sistema de iluminación que trabaja por reflexión. Este sistema permite examinar las muestras a través de la luz reflejada en las mismas.

#### Medición de Ángulos de Contacto

Mediante observaciones con el microscopio se midieron ángulos de contacto entre fluidos contaminantes y los minerales seleccionados. Se realizaron además experiencias en las cuales se modificaba el ángulo mediante la adición de un agente de actividad superficial (detergente). De esta forma se determinó la influencia del ángulo de contacto en la remoción, extracción y desplazamiento de contaminantes en materiales porosos.

Las determinaciones de ángulos de contacto entre las superficies minerales y los fluidos estudiados se realizaron a temperatura ambiente ( $T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En todos los casos los cristales y los fluidos se encontraban a la misma temperatura. Para la consecución de las mediciones se empleó el siguiente procedimiento de ensayo:

- Se fijó el microscopio sobre un plano vertical para poder realizar observaciones horizontales.
- Se colocaron los minerales en un pedestal de manera tal que la superficie a medir quede horizontal, lo cual se verificó mediante la lente microscópica.
- Sobre la superficie mineral se colocó una gota del fluido a ensayar.
- Se observaron las gotas con el microscopio y se realizaron las mediciones de ángulos de contacto orientando la grilla del mismo en la dirección de la tangente a la gota en la interfase. Posteriormente se colocaron grillas graduadas cada  $2^\circ$  y  $3^\circ$  en un plano detrás del cristal con las cuales se determinó el ángulo que formaba la grilla de la lente del microscopio con la horizontal.
- Para cada gota se midieron cuatro ángulos de contacto en direcciones ortogonales entre sí. Este procedimiento se repitió varias veces con el objeto de obtener valores representativos.

#### Medición de la Ruptura de Películas de Contaminantes y Generación de Orificios

En este experimento, mediante observaciones con el microscopio, se determinó el tiempo de ruptura de películas de petróleo extendidas sobre la superficie de los minerales

presentados en la Tabla 7.1 (cuarzo, calcita, muscovita y biotita). Estas mismas experiencias se repitieron con cristales de sal NaCl, vidrio y plexiglás, en presencia de agua, isopropil alcohol y una solución de agua con 2% en peso de detergente comercial. Por último, se estudio con este procedimiento, el efecto de la presencia de agentes tensoactivos (elementos capaces de modificar las tensiones interfaciales) en la generación de orificios, comparando los tiempos de ruptura de las películas contaminantes en presencia de: agua, alcohol y la solución de agua con detergente. Para la ejecución del experimento se utilizó la siguiente metodología:

- Se posicionó el microscopio en posición vertical.
- Se colocó debajo de la lente del microscopio una superficie sólida recubierta con una película delgada de petróleo
- Mientras se observaba la película con el microscopio, se depositó debajo de la lente del mismo una gota del fluido mojante.
- A través de la gota se observó con el microscopio el comportamiento de la película de petróleo. Simultáneamente, se cronometró el tiempo desde que se colocaba la gota sobre la película de petróleo, hasta que se producía la ruptura de la misma.

### 7.3.2 Mediciones de Impedancia Eléctrica

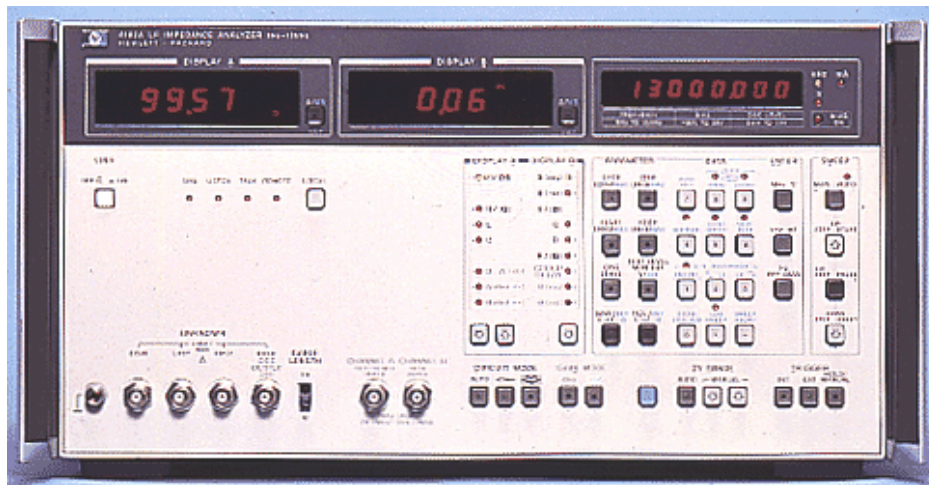
La impedancia eléctrica  $Z$  es un parámetro complejo que se define como:

$$Z = R_s + j X \quad (7.1)$$

en donde  $R_s$  es la resistencia y  $X$  la reactancia del elemento en estudio. Tanto la resistencia  $R_s$  como la reactancia  $X$  no son parámetros del material en estudio ya que ambos dependen de la geometría de los dispositivos de medición (ver por ejemplo Hayt, 1989). Las mediciones de impedancia eléctrica fueron realizadas mediante un Analizador de Impedancias Hewlett Packard modelo HP4192A (Figura 7.2). Este equipo permite determinar en forma directa el módulo de impedancia eléctrica  $|Z| = \sqrt{R_s^2 + X^2}$  entre 5 Hz y 13 MHz. El instrumento es capaz de determinar el módulo de impedancia  $|Z|$  entre 10 k $\Omega$  y 10<sup>3</sup> M $\Omega$  con una precisión de 0,15%. Para realizar las mediciones se utilizaron dos electrodos o puntas de medición. Previo a la ejecución de los experimentos, se calibró el equipo mediante el procedimiento conocido



como de circuito abierto y circuito cerrado. La verificación del correcto funcionamiento del equipo se realizó conectando en las puntas de medición una resistencia eléctrica de valor conocido.



**Figura 7.2:** Analizador de Impedancias Hewlett Packard modelo HP 4192A (Hewlett Packard, 1998).

La impedancia del fluido bajo estudio se mide introduciendo los electrodos o puntas de medición en el mismo. De esta forma se midió el módulo de impedancia eléctrica  $|Z|$  en gotas de agua depositadas sobre películas de fluidos orgánicos recubriendo cristales de sal NaCl. Los valores de impedancia medidos en este caso, dependen de la geometría de los dispositivos de medición (área, longitud y separación de los electrodos). Esto no introdujo mayores inconvenientes ya que en este estudio sólo se buscó determinar la variación relativa de la impedancia eléctrica en función del tiempo para evaluar la ruptura de las películas contaminantes.

### 7.3.3 Mediciones de Permitividad Dieléctrica

Las mediciones dieléctricas fueron realizadas mediante un Analizador de Redes Hewlett Packard modelo HP8752A (Figura 7.3.a). La frecuencia de funcionamiento del equipo es desde 20 MHz hasta 1,3 GHz. El principio de medición de la permitividad dieléctrica utilizada en este estudio, se basa en el concepto de la reflexión de ondas

electromagnéticas. Una onda es inducida por el equipo y se transmite mediante un cable coaxial especialmente diseñado para altas frecuencias, hasta una punta de medición HP85070A (Figura 7.3.b). Esta punta de medición es la que se apoya o introduce en el material que se desea ensayar. Debido a la diferencia de impedancia entre el material y los dispositivos del equipo, parte de la onda se transmite al nuevo medio y parte se refleja por los cables para ser captada nuevamente por el equipo. A partir de la amplitud y fase de las ondas reflejadas es posible obtener la permitividad dieléctricas del material que se está ensayando.

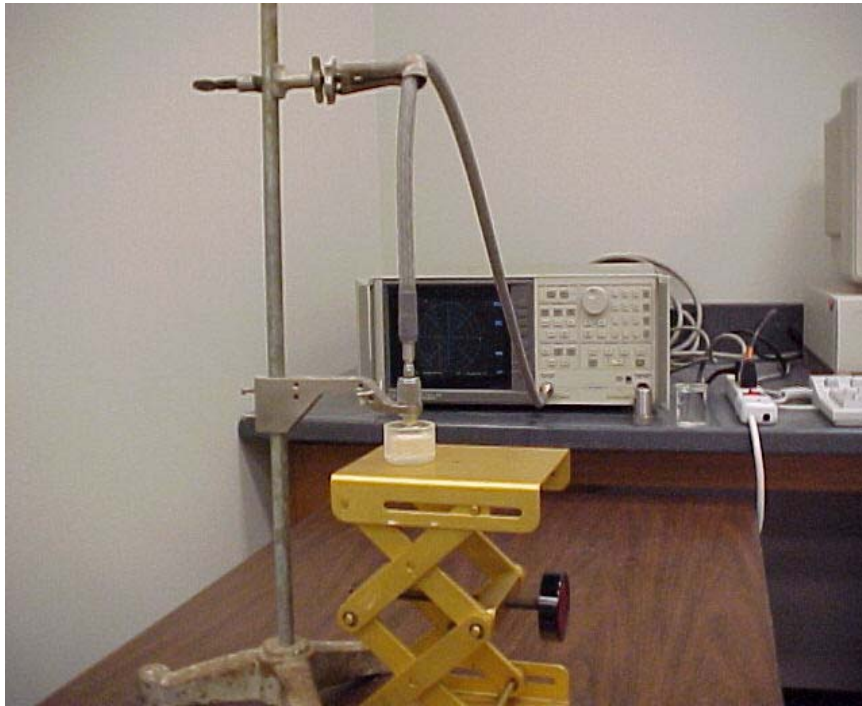
Previo a las determinaciones experimentales, se procedió a la calibración del equipo. Para ello se debe medir la permitividad del aire, luego medirse el circuito cerrado y por último una muestra de agua deionizada. Finalmente, se verifica la calibración mediante la medición de  $k^*$  en aire y agua deionizada. En el proceso de calibración, el equipo substrahe de las mediciones futuras el efecto que produce la propia impedancia de los dispositivos electrónicos de medición del mismo. Durante la calibración se determina la impedancia intrínseca de los dispositivos electrónicos el equipo de medición ( $\eta_1$ ). Posteriormente, una vez calibrado el equipo, al realizar mediciones en el material en estudio, se obtiene la impedancia intrínseca del mismo ( $\eta_2$ ) a través de la medición del coeficiente de reflexión  $R$ .

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{1 + R}{1 - R} \quad (7.2)$$

en donde  $R$  es el coeficiente de reflexión complejo (determinado a partir de la amplitud y fase de la onda recibida). Por último, para materiales no ferromagnéticos ( $\mu = \mu_0$ ), las permitividades dieléctrica resulta:

$$k^* = \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \frac{1}{\eta_2^2} \quad (7.3)$$

en donde  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m es la permitividad dieléctrica del vacío. Por último, la permitividad real ( $k'$ ) e imaginaria ( $k''$ ) se obtienen como la parte real e imaginaria de la expresión (7.3). Por lo tanto, el valor de  $\eta_2$  tiene una gran influencia en el valor de  $k^*$  medido. Por este motivo, previo a realizar cada medición se realizaba una calibración del equipo.



(a)



(b)

**Figura 7.3:** a) Analizador de Redes Hewlett Packard modelo HP 8752A. b) Punta de medición HP 85070A.

Las mediciones de la permitividad dieléctrica compleja ( $k^*$ ) se realizaron en fluidos y suelos en diferentes condiciones. En primer lugar se determinaron las propiedades dieléctricas de suelos secos, luego la de distintos fluidos y contaminantes puros y por último la de mezclas de suelos con agua y con los contaminantes. Todas las mediciones fueron realizadas con el Analizador de Redes Hewlett Packard HP8752A (Figura 7.3.a) con la punta de medición HP 85070A (Figura 7.3.b).

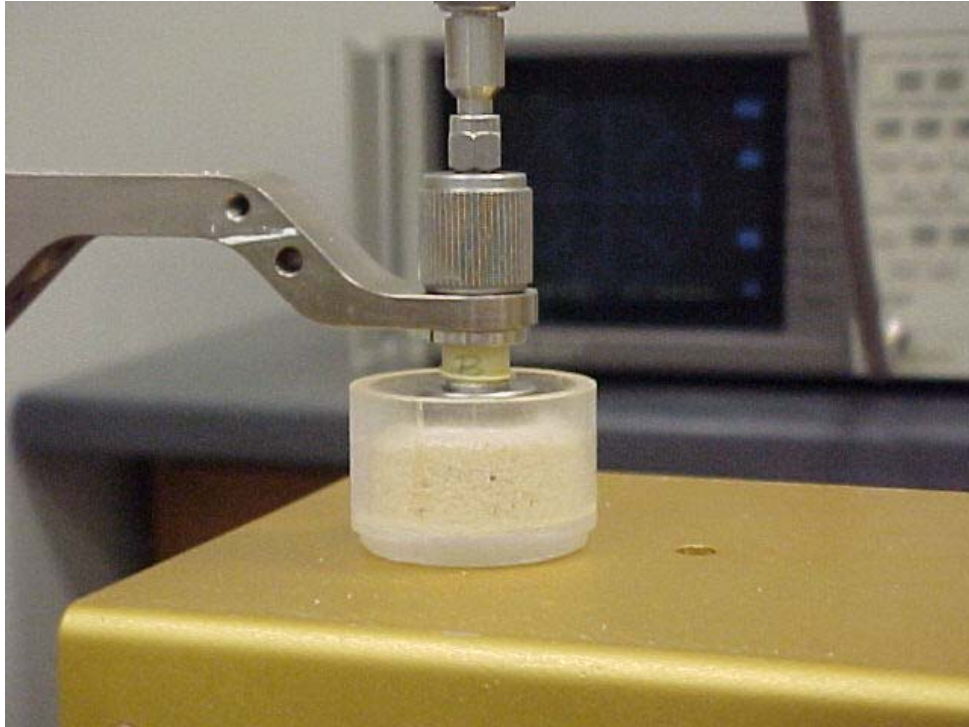
Para medir la permitividad dieléctrica del suelo, primero se tomó una muestra representativa del mismo y se la secó en la estufa a 105 °C durante 24 horas. Posteriormente, se dejó enfriar el suelo dentro de la estufa para evitar que tome humedad del ambiente, y se lo mezcló con pesos conocidos de los fluidos utilizados (agua deionizada, agua-detergente, agua-detergente-alcohol, aceite de parafina y aceite lubricante). Las mezclas obtenidas fueron colocadas y recompactadas en un recipiente de medición, determinando la densidad alcanzada durante la compactación mediante el control del peso y volumen de la muestra. Por último, se determinó la permitividad dieléctrica de la mezcla apoyando la punta de medición HP 85070A en la superficie de la misma. En la Figura 7.4 se presenta una fotografía mostrando el procedimiento descrito. Las mediciones en suelos inalterados se efectuaron sobre muestras cúbicas de 3 cm de lado, apoyando la punta de medición sobre una de las caras de la muestra. Para medir las permitividades dieléctricas de los diferentes fluidos, los mismos, fueron colocados en el recipiente de medición y se introdujo aproximadamente 2 mm la punta de medición en el líquido.

Mediante el control del peso y volumen de la muestra compactada en el recipiente de medición, y conociendo la cantidad de fluido utilizado en la preparación de la mezcla, se determinó el contenido volumétrico de la fase fluida  $\theta$  como:

$$\theta = w \frac{\gamma_f}{\gamma_w} \quad (7.4)$$

donde  $w$  es contenido gravimétrico del fluido,  $\gamma_f$  es el peso unitario del mismo, y  $\gamma_w$  es el peso específico del agua. El contenido en peso del fluido ( $w$ ) se determinó extrayendo el mismo mediante el secado en estufa de las muestras a 150 °C y hasta obtener peso constante. En el caso del aceite lubricante, cuya evaporación ocurre a temperaturas superiores a los 238 °C,  $w$

se determinó a partir de la cantidad en peso de fluido utilizado en la preparación de las mezclas.



**Figura 7.4:** Medición de la permitividad dieléctrica  $k^*$  en una muestra de suelo recompactada.

Como la permitividad dieléctrica de una mezcla depende de la composición volumétrica de cada uno de los componentes, al realizar las mediciones se debió tener extrema precaución en no producir excesivo esfuerzo sobre la punta de medición que pudiera provocar una densificación local de la muestra que se estaba ensayando. Además, se tuvo la precaución de evitar la presencia de burbujas de aire que pudieran producir alteraciones en los valores medidos. En el caso de muestras líquidas la simple observación permitió detectar burbujas de aire ya que el recipiente de medición utilizado era translúcido. En las muestras de suelo se procedió a realizar repetidas determinaciones en distintos lugares de las muestras hasta estar seguro que no había presencia de aire. Esto fue posible ya que en los casos en que había aire entre la muestra y la punta de medición los valores de permitividad dieléctrica medidos disminuían notablemente lo cual facilitaba la detección del error en la medición.

## **7.4 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES**

En este capítulo fueron presentados los desarrollos y metodología experimental utilizadas en el estudio de interacción de contaminantes con superficies sólidas, y en el estudio de las propiedades dieléctricas de suelos contaminados con fluidos orgánicos. Se detallaron los equipos utilizados, los materiales empleados, el procedimiento de ensayo, la preparación de las muestras y las observaciones realizadas durante la ejecución de los ensayos.

En las mediciones experimentales se han utilizado tres equipos, un microscopio Bausch & Lomb, Analizador de Redes Hewlett Packard y un Analizador de Impedancias Hewlett Packard.

Con ayuda del microscopio se realizaron mediciones de ángulos de contacto. Utilizando, además, mediciones de impedancia eléctrica se determinó la hidrofobicidad de materiales, a partir del control del tiempo de ruptura de películas de contaminantes sobre cristales de sal NaCl. Adicionalmente, mediante observaciones con microscopio fue posible medir los tiempos para los cuales ocurría la ruptura de películas contaminantes sobre distintas superficies minerales.

Las mediciones de las propiedades dieléctricas de suelos y líquidos fueron realizadas mediante el analizador de redes HP 8752A y la punta de medición HP 85070A. Con el mismo se midieron permitividades en mezclas de suelos con aire, agua y contaminantes.

Es importante destacar que de la forma en que se determina la permitividad dieléctrica del material en estudio, sólo se obtienen propiedades locales y no globales de la muestra. Además, los valores obtenidos corresponden a las propiedades medias de la superficie ensayada (interfase donde se refleja la onda electromagnética). Debido a ello, en todos los casos, para que los valores medidos sean representativos de toda la mezcla ensayada, las mismas debieron ser homogeneizadas previo a la medición de la permitividad dieléctrica. De esta forma, se obtuvieron propiedades medias de las muestras ensayadas. Adicionalmente, cada una de las mezclas fue ensayada sucesivas veces con el objeto de asegurar la repetibilidad de los resultados obtenidos.

Debido a la forma de trabajo de la punta de medición HP 85070A se debió tener suma precaución cuando se midió la permitividad de mezclas de suelos con orgánicos debido a la posible contaminación de la misma. Esta dificultad fue solucionada lavando la punta de medición con agua y detergente luego de cada medición. Además, antes de cada medición se verificó la calibración de la misma. Los mayores inconvenientes del método de medición se observaron en muestras de suelo con bajos contenidos de humedad, en donde se encontraron dificultades en apoyar la punta de medición en forma homogénea sin producir una densificación de la muestra ensayada. Los posibles errores introducidos son de difícil evaluación, pero por tratarse de un error accidental, su influencia se disminuyó al realizar repetidas determinaciones y adoptando para la permitividad del material en estudio el valor medio de las mediciones realizadas.

Teniendo las precauciones mencionadas con anterioridad, la metodología empleada permitió en todos los casos obtener resultados en las mediciones dieléctricas que son confiables y repetibles.

## **CAPÍTULO 8**

### **ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS, MINERALES Y SUELOS**

#### **8.1 INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo 2 se presentó una revisión de la interacción entre los fluidos orgánicos y las superficies sólidas minerales. En el mismo, se mostró que la limpieza y remoción de contaminantes orgánicos de superficies sólidas está gobernada por fuerzas de origen interfacial. En este aspecto, se mostró que el ángulo de contacto entre un mineral y un fluido es un parámetro de fundamental importancia en la limpieza de superficies minerales. A pesar de ello, se encontraron muy pocos trabajos que publicaran resultados de mediciones de ángulo de contacto en minerales. En el mismo Capítulo 2 se mostró también que la interacción entre una superficie sólida, una película contaminante y un fluido mojante depende de las características de cada uno de los materiales involucrados. Se determinó que la estabilidad o inestabilidad de una película contaminante depende del balance entre fuerzas atractivas y repulsivas entre la superficie, la película contaminante y un tercer fluido (ej. agua). Cuando la misma se vuelve inestable se produce la ruptura de la película contaminante, y el agua entra en contacto con la superficie mineral. En los medios porosos (ver Capítulo 3) el desplazamiento de fluidos no miscibles (ej. extracción de contaminantes orgánicos de un suelo) está controlado por fuerzas capilares o interfaciales, gravitatorias y viscosas. Se comprobó que para que se produzca el desplazamiento de una interfase agua-fluido orgánico desde una posición a otra se deben vencer los efectos producidos por las fuerzas capilares, que dependen de las tensiones interfaciales, el ángulo de contacto y el tamaño medio de los poros del suelo.

Los objetivos del presente Capítulo son: estudiar la influencia de las tensiones interfaciales con la consecuente variación del ángulo de contacto en el mojado de superficies abundantes en la naturaleza, verificar la posibilidad de favorecer el mojado del mineral mediante la adición de agentes de actividad superficial (surfactantes), determinar la afinidad entre



diferentes minerales y el agua, y mostrar el efecto de los agentes capaces de modificar las tensiones interfaciales (alcohol y detergente) en la separación de contaminantes orgánicos de las superficies minerales. Para la consecución de estos objetivos se realizaron experiencias de desplazamiento de contaminantes orgánicos sobre superficies minerales sólidas, se estudiaron cualitativamente la mojabilidad de un mineral a través de mediciones del tiempo de ruptura de películas contaminantes sobre superficies minerales en presencia de agua, y se investigaron los parámetros que favorecen la extracción de los contaminantes orgánicos de las superficies minerales. Finalmente, se desarrolló un modelo bidimensional de tubos capilares y se estudió en forma teórica el desplazamiento de fluidos orgánicos de los poros del suelo. Mediante el modelo se analizó la influencia de: la distribución de poros en la presión de entrada de un fluido mojante en el suelo, la geometría y distribución de los poros sobre la fisicoquímica del desplazamiento de fluidos no miscibles, y las tensiones interfaciales en el desplazamiento de fluidos no mojantes por otro mojante en los poros del suelo. Este último caso se presenta en la naturaleza cuando el aire es desplazado por agua de infiltración o ascenso capilar, o cuando los contaminantes orgánicos son extraídos del suelo durante los procesos de limpieza y remediación del mismo.

## **8.2 INTERACCIÓN ENTRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SUPERFICIES SÓLIDAS**

### **8.2.1 Determinación Experimental de Ángulos de Contacto.**

Las mediciones de los ángulos de contacto entre los fluidos y los distintos minerales fueron realizadas en cristales sobre los planos de clivaje. Las superficies no fueron pulidas con el objeto de obtener datos representativos de una superficie mineral más factible de encontrar en la naturaleza. Previo a la utilización de los cristales, las superficies de los mismos fueron lavadas con una solución detergente y posteriormente enjuagadas con abundante agua deionizada. Luego, en el secado de las superficies se utilizó un papel absorbente cuidando que no queden restos del mismo sobre la superficie, y por último se dejó secar los cristales al aire libre. Como cada uno de los cristales fue utilizado para realizar sucesivas determinaciones, la metodología de limpieza de los mismos luego de su utilización fue idéntica a la antes descrita, excepto en los casos que se utilizaron fluidos no miscibles con el agua. En estos últimos se realizó un lavado previo con una solución de alcohol con la

finalidad de favorecer la remoción de posibles restos del fluido utilizado anteriormente. Sobre las superficies secas se colocaron las gotas de los fluidos utilizados mediante una jeringa. Los diámetros de todas las gotas ensayadas oscilaron entre 4 mm y 7 mm. Las mismas se dejaron estabilizar durante un tiempo mínimo de 20 minutos y máximo de 40 minutos, y se midieron los ángulos de contacto. Para ello se realizaron observaciones con el microscopio Bausch & Lomb WP8335 siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 7.3.1.

En la Tabla 8.1 se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de ángulos de contacto entre el agua, aceite de parafina, silicona, aceite lubricante e isopropil alcohol con minerales de calcita, cuarzo, muscovita y biotita. En la misma pueden observarse los valores medios y la desviación estándar de los resultados. Obsérvese que los mayores ángulos de contacto con todos los fluidos fueron obtenidos sobre la calcita. El líquido que presentó mayores ángulos de contacto fue el agua. Todos los fluidos forman ángulos de contacto menores de 90° lo cual indica que las superficies minerales estudiadas prefieren estar en contacto con los fluidos en lugar de con el aire. La silicona, presentó ángulos de contacto próximos a cero por lo que se extendió sobre la superficie de todos los minerales estudiados. Similar comportamiento fue observado para el aceite de parafina y el isopropil alcohol sobre algunos de los minerales estudiados (ver Tabla 8.1).

**Tabla 8.1:** Ángulos de contacto en grados medidos para una gota del fluido en equilibrio sobre diferentes superficies minerales.

	<b>Agua</b> [ ° ]	<b>Aceite de Parafina</b> [ ° ]	<b>Silicona</b> [ ° ]	<b>Aceite Industrial</b> [ ° ]	<b>Isopropil Alcohol</b> [ ° ]
<b>Calcita</b>	49,6 ± 7,9	8,8 ± 1,8	≈ 0	22,4 ± 2,3	22,9 ± 3,8
<b>Cuarzo</b>	13,1 ± 2,0	≈ 0	≈ 0	7,5 ± 1,4	≈ 0
<b>Mica Negra (Biotita)</b>	32,6 ± 2,9	≈ 0	≈ 0	7,0 ± 1,5	9,5 ± 1,4
<b>Mica Blanca (Muscovita)</b>	16,6 ± 3,5	≈ 0	≈ 0	9,9 ± 2,4	≈ 0

En el caso del isopropil alcohol se observó evaporación del fluido a la temperatura ensayada. Con el objeto de que no se produjeran alteraciones en los valores buscados, se verificó a

través de la lente del microscopio el tiempo para el cual una gota comenzaba a retraerse. Para este líquido, las mediciones fueron realizadas en tiempos menores al de evaporación.

Ethington (1990) realizó mediciones de ángulos de contacto con más de 20 fluidos determinando ángulos de avance, retroceso y de burbujas en equilibrio (con el cual se obtiene valores intermedios entre el ángulo de avance y retroceso). En la Tabla 8.2 se comparan los ángulos de contacto entre el agua y calcita, cuarzo y biotita obtenidos por Ethington (1990) y los medidos en este trabajo. La diferencia en los valores de los ángulos obtenidos por este autor y los medidos en el presente trabajo puede deberse a la influencia de la rugosidad superficial, ya que las superficies de los minerales ensayados en este trabajo se obtuvieron a partir de un plano de clivaje del material original y los ensayados por Ethington fueron pulidos con una superficie abrasiva de hasta 0,3  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, el medioambiente en el cual fueron realizadas las mediciones (temperatura, presión y humedad) es diferente.

**Tabla 8.2:** Comparación entre los ángulos de contacto medidos en este trabajo para la gota del fluido en equilibrio y los determinados por Ethington (1990).

	<b>Valores Medidos</b>	<b>Valores Determinados por Ethington (1990)</b>		
		<b>Ang. Avance</b>	<b>Ang. Retroc.</b>	<b>Ang. Equil.</b>
<b>Calcita</b>	49,6 $\pm$ 7,9	46,0 $\pm$ 4,0	6,0 $\pm$ 1,0	40,0 $\pm$ 8,0
		48,0 $\pm$ 5,0	8,0 $\pm$ 2,0	44,0 $\pm$ 5,0
<b>Cuarzo</b>	13,1 $\pm$ 2,0	39,0 $\pm$ 4,0	8,0 $\pm$ 1,0	29,0 $\pm$ 3,0
		41,0 $\pm$ 3,0	10,0 $\pm$ 1,0	42,0 $\pm$ 1,0
<b>Mica Negra (Biotita)</b>	32,6 $\pm$ 2,9	11,0 $\pm$ 2,0	0°	9,0 $\pm$ 2,0

Las mediciones obtenidas por Ethington (1990) y las obtenidas en el presente trabajo presentaron similares desviaciones medias cuadráticas en los resultados. Esto indica que con los métodos utilizados en ambos trabajos para la determinación de ángulos de contacto, es posible obtener similar precisión en los resultados. No obstante, debe notarse que los resultados obtenidos deben ser tomados como orientativos y no como una constante de la interfase sólido-líquido debido a los numerosos factores que intervienen tanto en la determinación como en las propiedades del mineral ensayado.

Ethington (1990) también realizó mediciones sobre superficies de montmorillonita-Ca preparadas por presión de suelo seco en un aro de dimensiones conocidas. En este trabajo se intentó repetir la experiencia con muestras de bentonita y caolinita compactadas a presiones similares a las utilizadas por Ethington. Sin embargo, cuando el fluido entró en contacto con el suelo, se observó en todos los casos adsorción del fluido y expansión de la arcilla en tiempos muy breves no pudiéndose por lo tanto determinar el ángulo de contacto.

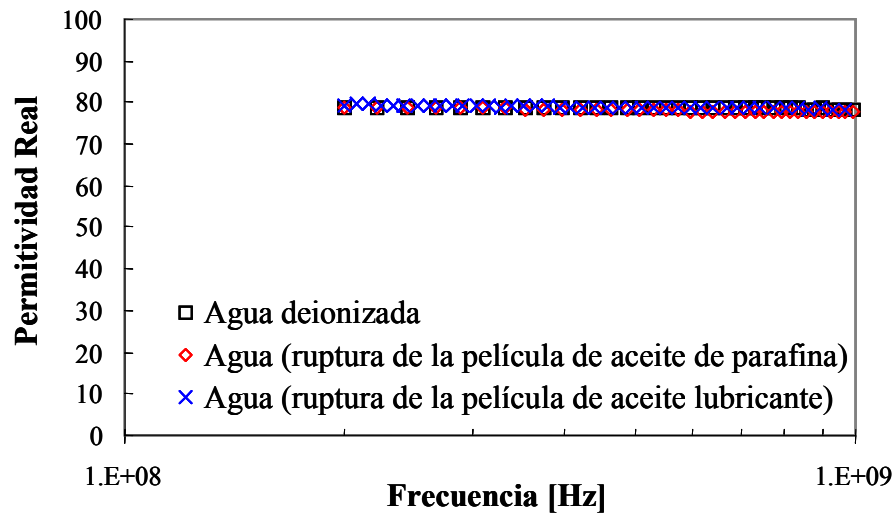
Con el objeto de determinar la influencia de la contaminación del fluido en el ángulo de contacto, se utilizó una solución detergente-agua (1:10) y se determinó nuevamente el valor del mismo mediante el procedimiento descrito en el Apartado 7.3.1. El estudio se realizó sobre la superficie mineral de calcita por ser la que mostró menor mojabilidad. El ángulo de contacto se redujo de  $49,6^\circ \pm 7,9^\circ$ , correspondiente al agua pura, a  $17,0^\circ \pm 2,6^\circ$  cuando al agua se le agregó un 10% de detergente comercial. Esta disminución del ángulo de contacto se debe a las propiedades surfactantes de los detergentes, las cuales serán analizadas en apartados posteriores.

## **8.2.2 Separación de Fluidos No Mojantes de Superficies Sólidas**

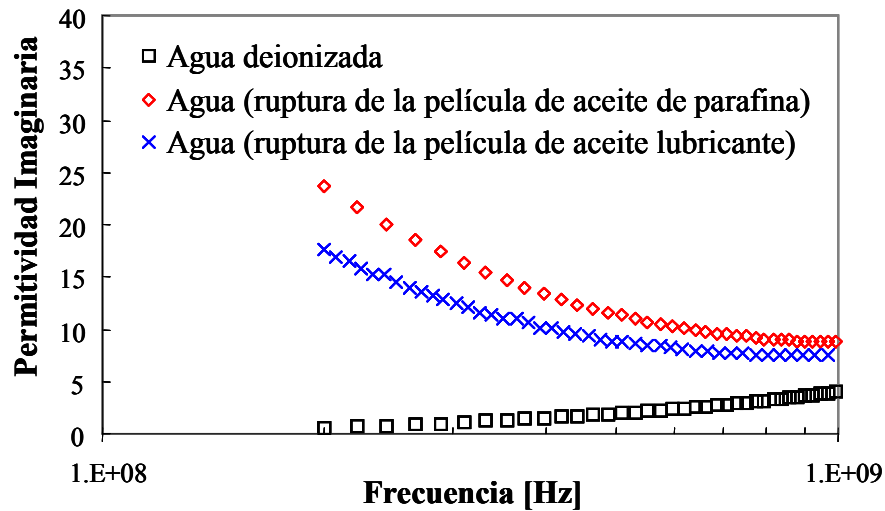
En el presente trabajo se utilizaron mediciones de impedancia eléctrica y microscopía óptica, con el objeto de determinar la formación de orificios en películas de fluidos no mojantes sobre superficies sólidas. Se seleccionaron para ello cristales y fragmentos de roca de sal, cuarzo, calcita, muscovita, biotita, vidrio y plexiglás. Los fluidos no mojantes utilizados fueron aceite de parafina y aceite lubricante comercial. En el caso de la determinación del tiempo de ruptura de las películas sobre superficies sólidas en presencia de agua, se utilizaron tres muestras de petróleo crudo de diferentes viscosidades.

En el primer ensayo se secaron cristales de sal NaCl en estufa a  $150^\circ\text{C}$  durante 24 horas, y se los dejó enfriar dentro de la misma estufa. Luego se impregnaron los cristales con un contaminante orgánico mediante inmersión, y se extrajo el fluido excedente obteniendo así cristales de sal recubiertos por una película de contaminante. En un recipiente de medición se colocó una muestra de agua deionizada sobre la cual se realizaron mediciones dieléctricas con el Analizador de Redes HP 8752A mediante el procedimiento descrito en el Apartado 7.3.3.

En el mismo recipiente se sumergieron los cristales de sal recubiertos por las películas de contaminante y se determinó la variación de las propiedades dieléctricas del agua en función del tiempo. El objetivo de estas determinaciones es mostrar que en las superficies hidrofílicas se produce la ruptura de las películas contaminantes sin necesidad de que actúen fuerzas hidrodinámicas (sólo están presentes las fuerzas de cuerpo debido a la diferente densidad de los fluidos).



(a)



(b)

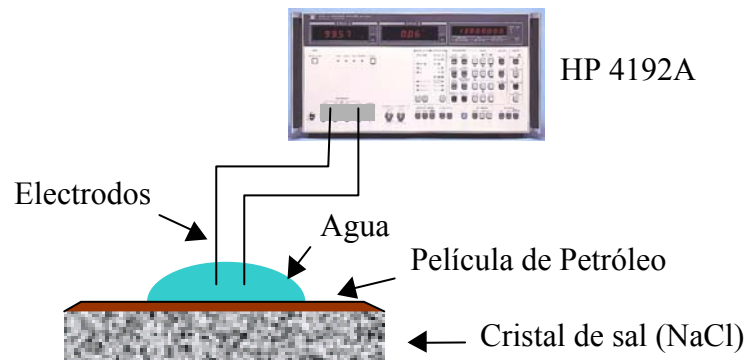
**Figura 8.1:** Variación de la permitividad dieléctrica del agua debido a la ruptura de películas de aceite de parafina y aceite lubricante cubriendo partículas de sal. Permittividad real  $k'$  (a) e imaginaria  $k''$  (b).

Al introducir los cristales de sal recubiertos por el contaminante, aparecen en la película orificios y el cristal de sal entra en contacto con el agua. En este momento, la conductividad del agua aumenta debido a la presencia de los iones sodio  $\text{Na}^+$  y cloro  $\text{Cl}^-$  que se disuelven en el agua. Este efecto modifica la permitividad dieléctrica imaginaria siendo más importante a frecuencias bajas ( $k'' = \sigma/\omega\epsilon_0$ ) (Capítulo 4). En la Figura 8.1 se presenta la permitividad dieléctrica del agua antes de introducir los cristales de sal y después de 10 minutos de haberlos introducido. Observe que la permitividad real prácticamente no se modifica, mientras que la permitividad imaginaria muestra un claro aumento especialmente en las frecuencias de estudio más bajas.

El aumento de conductividad depende fundamentalmente del contenido iónico de la solución medida y de la frecuencia de medición. Durante la realización de los ensayos se pudo observar que la ruptura de la película es más rápida que la difusión de iones en el agua, por lo cual, los resultados obtenidos indican que efectivamente se produce la ruptura de la película pero no es posible cuantificar la magnitud de la ruptura o la densidad de orificios. Además, tampoco es posible determinar el tiempo de ruptura ni la efectividad del desplazamiento de un fluido por otro sobre la superficie de la sal.

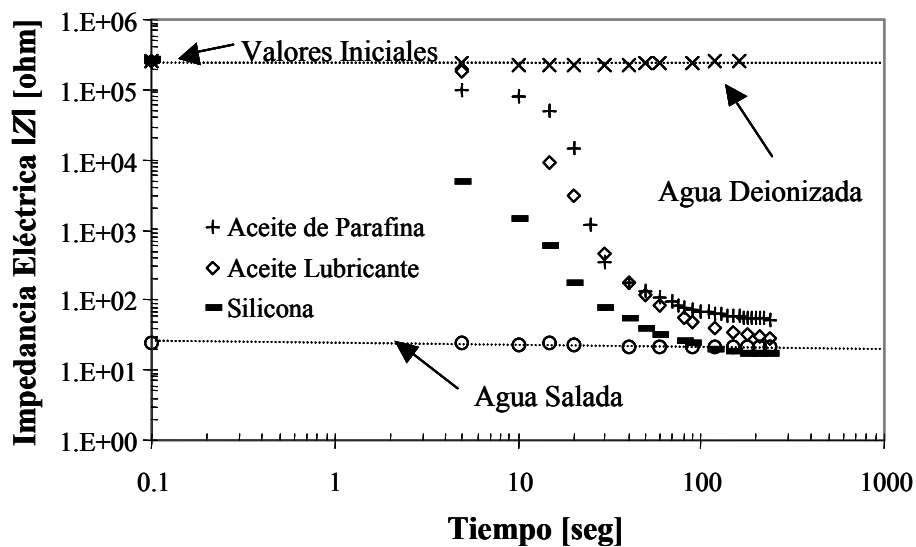
En segundo lugar, se realizaron mediciones del módulo de la impedancia eléctrica ( $|Z|$ ) con el objeto de poder determinar el tiempo necesario para la ruptura de películas de contaminantes orgánicos sobre una superficie de sal. Las mediciones fueron realizadas con el Analizador de Impedancias Hewlett Packard HP 4192A descrito en el Apartado 7.3.2. Se seccionó un cristal de sal  $\text{NaCl}$  de aproximadamente 15 cm de largo, 10 cm de altura y 8 cm de ancho, en láminas de aproximadamente 1 cm de espesor. Con el objeto de extraer la humedad de las mismas, se secaron en estufa a  $150^\circ \text{C}$  durante 24 horas. Posteriormente, se las dejaron enfriar dentro de la misma estufa y sobre una de las caras de los cristales se colocó una película delgada de alguno de los siguientes contaminantes: petróleo crudo, aceite de parafina, silicona, y aceite lubricante. Sobre la película de contaminante se colocó una gota de agua deionizada, y en la misma se introdujeron dos electrodos determinando el módulo de impedancia eléctrica del agua a una frecuencia de 0,2 MHz. Los electrodos se encontraban a una separación entre ellos de 3,5 mm y se introdujeron en la gota de agua una longitud de 3,0 mm permaneciendo separados de la película por una distancia aproximada de 1 mm. Mediante un cronómetro se registraron las variaciones de impedancia de la gota de agua en función del

tiempo. En la Figura 8.2 se presenta un esquema del dispositivo experimental de ensayo. En la Figura 8.3.a se presenta la variación de la impedancia eléctrica de la gota de agua en función del tiempo, para películas de aceite de parafina, aceite lubricante y silicona. En la Figura 8.3.b se presentan los resultados obtenidos al ensayar películas de tres muestras de petróleo crudo de diferentes viscosidades.

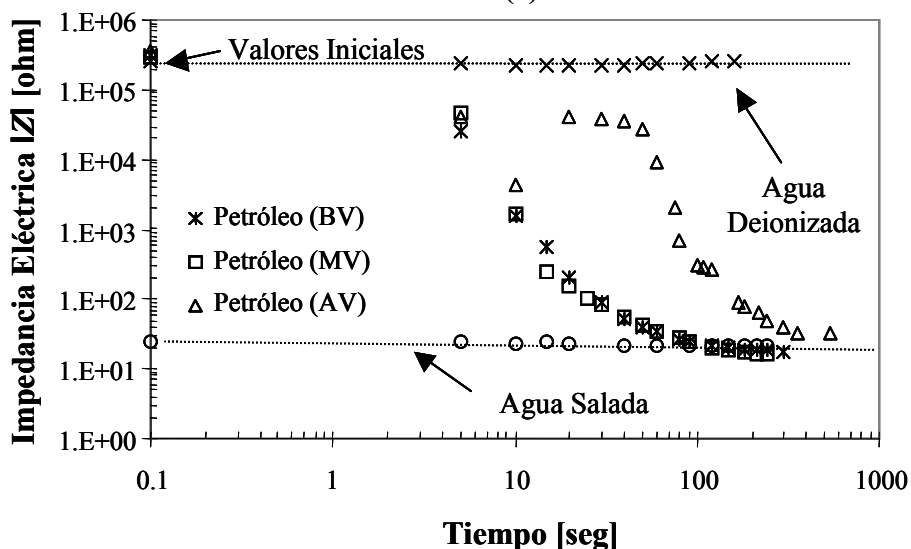


**Figura 8.2:** Esquema de la metodología de ensayo utilizada para las mediciones de impedancia eléctrica, durante la ruptura de una película de un contaminante orgánico sobre la superficie de un cristal de NaCl.

Observe que en todos los casos la impedancia disminuye con el tiempo indicando la ruptura de la película contaminante y la disolución de iones en el agua. Los cambios de impedancia observados fueron de hasta cuatro órdenes de magnitud. Adicionalmente, los valores iniciales en todos los casos corresponden a la impedancia eléctrica medida en el agua deionizada ( $2,5 \times 10^5$  a  $2,8 \times 10^5$  ohm), y con el tiempo, los valores la impedancia tienden a los valores determinados para el agua salada (22 ohm). En general, dos discontinuidades pueden ser observadas en los valores de impedancia determinados al ensayar las distintas películas contaminantes. Una primer disminución de la impedancia de la gota de agua se observó a muy cortos tiempos (menores a los 5 segundos) y se produce al aparecer pequeños orificios en las películas contaminantes. Este efecto provoca una disminución en la impedancia eléctrica de un orden de magnitud. Posteriormente, se incrementa la densidad de orificios sobre la película, produciendo la inestabilidad de la misma. En este momento las líneas de contacto entre el agua, el contaminante y la sal se desplazan rápidamente, aumentando el tamaño de los orificios, hasta que la película se transforma en pequeñas y aisladas gotitas de contaminante en contacto con la sal. En este momento se produce una segunda disminución de la impedancia eléctrica, de aproximadamente tres órdenes de magnitud.



(a)



(b)

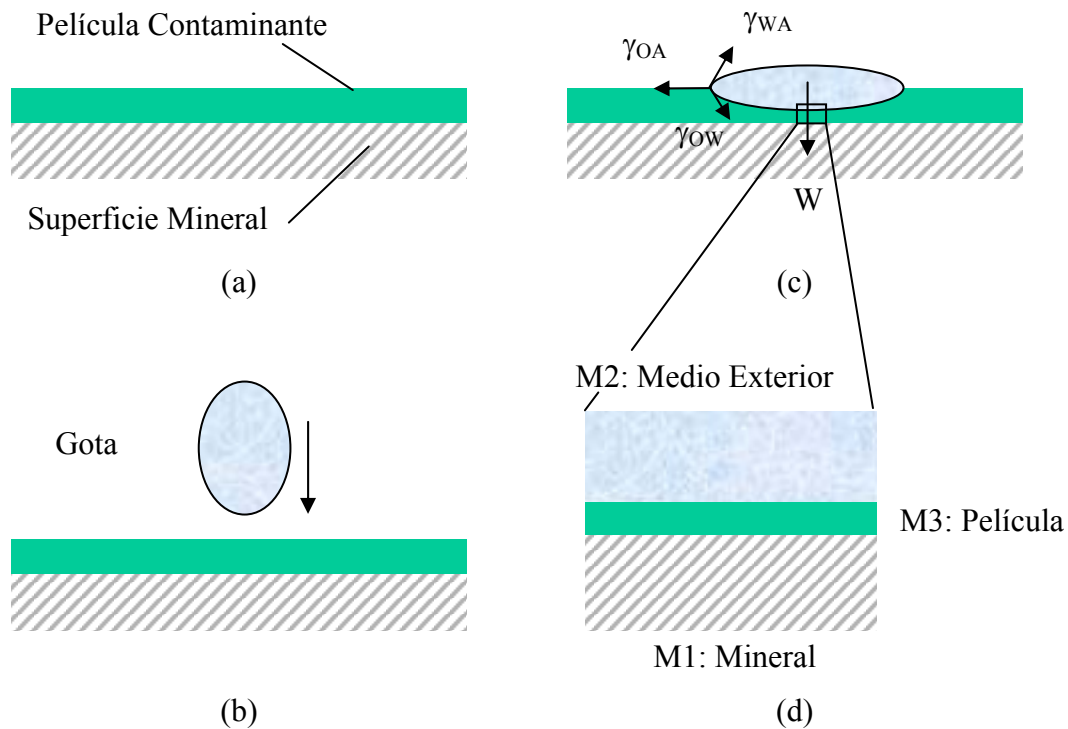
**Figura 8.3:** Determinación del tiempo de ruptura de películas delgadas de fluidos orgánicos sobre superficies hidrofílicas (cristal de sal) mediante mediciones de la impedancia eléctrica del fluido mojanter a 0,2 MHz. a) Resultados experimentales en películas de aceite de parafina, aceite lubricante y silicona, b) Resultados experimentales en muestras de petróleo crudo de viscosidad baja (BV), media (MV) y alta (AV).

En la remoción de películas contaminantes sobre superficies minerales es posible identificar tres etapas (Capítulo 2): a) la disminución del espesor de la película y la ruptura de la misma (aparición de orificios), b) en cada orificio aparece una interfase mineral-agua-contaminante,



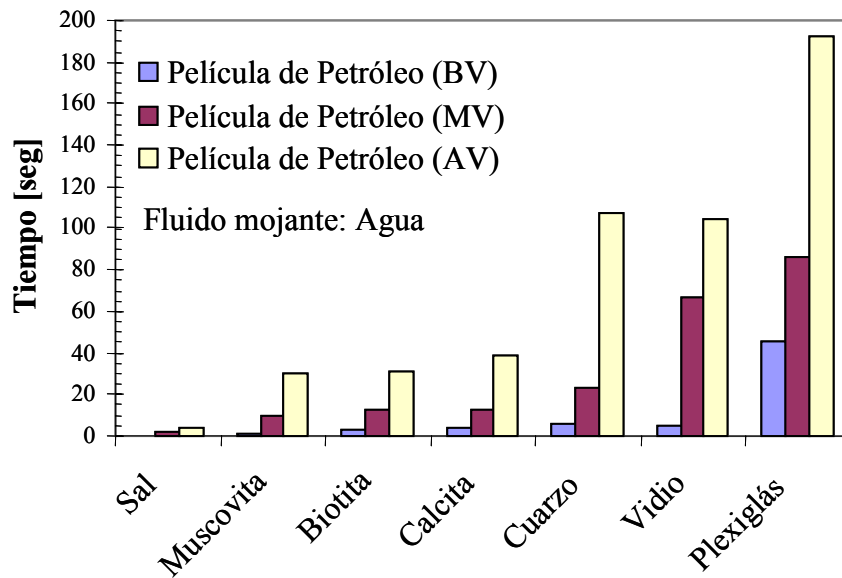
quedando algunas gotas del contaminante atrapadas en la superficie, c) Aumento del ángulo de contacto y separación de las gotas. Es importante destacar que mediante las dos disminuciones o discontinuidades observadas en la impedancia eléctrica, se identificaron las dos primeras etapas de la remoción de los contaminantes. En todos los casos, la identificación de ambas etapas de la remoción del contaminante mediante mediciones de impedancia fueron corroboradas mediante observaciones a simple vista. En el caso de las muestras de petróleo con alta viscosidad, la segunda disminución de la impedancia eléctrica aparece a tiempos más largos que para los otros fluidos, siendo el tiempo de aproximadamente 60 segundos. Este efecto resulta como consecuencia de que tanto el desplazamiento de la línea de contacto como la evolución del ángulo de contacto dependen de la viscosidad del fluido (Basu et al., 1996).

Por último, se realizaron observaciones con microscopio determinando el tiempo necesario para que se origine la ruptura de películas contaminantes y formación de orificios sobre diferentes superficies minerales. Se ensayaron superficies de minerales naturales (sal, muscovita, biotita, calcita y cuarzo) y no naturales (vidrio y plexiglás) con películas contaminantes de petróleo crudo y tres fluidos mojantes: agua, isopropil alcohol, y una solución agua-detergente. Inicialmente, las superficies de los cristales fueron lavadas con alcohol, luego con una solución detergente y finalmente enjuagadas con abundante agua deionizada. A continuación, se las secó con un papel absorbente cuidando que no queden restos del mismo sobre la superficie, y se las colocó en la estufa a 150° C para extraer los restos de humedad. En los cristales secos, se colocó sobre una de las caras una película de un contaminante orgánico. Luego, se posicionó el cristal contaminado en forma horizontal debajo de la lente del microscopio y mediante una aguja se depositó sobre el contaminante una gota del fluido mojante teniendo la precaución de que la misma quedara debajo de la lente del microscopio. De esta forma, se realizaron observaciones con el microscopio de la evolución en el comportamiento de la película de contaminante, cronometrando los tiempos para los cuales se producía la ruptura de la misma. Cada una de las mediciones se realizó repetidas veces con el objeto de corroborar la tendencia observada en las mediciones. En la Figura 8.4 se muestra una representación esquemática de la película contaminante sobre la superficie mineral con la gota de fluido mojante sobre la misma.



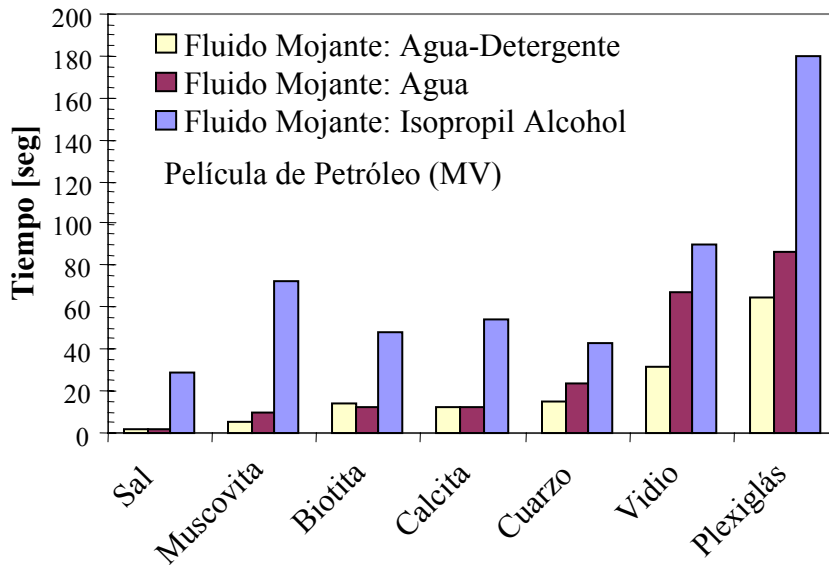
**Figura 8.4:** Representación esquemática de una película contaminante sobre una superficie mineral. a) Superficie mineral cubierta por un contaminante orgánico, b) Deposición de una gota de agua sobre la película, c) Fuerzas actuando y tensiones interfaciales entre las fases, d) Interacción entre el mineral (M1) y el medio exterior (M2) a través de la película (M3) debajo de la gota de agua.

La Figura 8.5 presenta los tiempos medidos para la ruptura de las películas de petróleo crudo en presencia de una gota de agua. Los diámetros de las gotas utilizadas estuvieron entre 5 mm y 7 mm. Observe que en un determinado mineral, el tiempo de ruptura de la película depende de tipo de fluido no mojanterecubriendo la superficie. En todos los casos ensayados, la película de petróleo con baja viscosidad (BV) se rompe más fácilmente que la de viscosidad media (MV), y ésta más rápidamente que la película de petróleo con alta viscosidad (AV). Una misma película contaminante se rompe en presencia de agua en diferentes tiempos para cada superficie mineral. Los tiempos de ruptura obtenidos aumentan en el siguiente orden: sal, muscovita, biotita, calcita, cuarzo, vidrio y plexiglás. Observe que la ruptura de las películas de petróleo sobre la sal ocurre en pocos segundos (menos de 5 segundos). Similares resultados fueron obtenidos en los experimentos realizados utilizando mediciones de impedancia eléctrica.



**Figura 8.5:** Tiempos determinados para la formación de orificios en la ruptura de películas delgadas de fluidos no mojantes sobre superficies sólidas.

En la Figura 8.6 se muestran los tiempos de ruptura de una película de petróleo de viscosidad media cuando se coloca sobre la misma, una gota de agua, de isopropil alcohol y de una solución de agua con 2% de detergente. Tanto el agua como la solución de agua con detergente formaron gotas sobre la película de petróleo. Un comportamiento diferente se observó con el isopropil alcohol que se extendió sobre al misma, a pesar de ello, se produce la ruptura de la película. Puede observarse en la misma Figura 8.6 que hay una tendencia a que los tiempos de ruptura sean menores cuando el fluido mojante es el agua-detergente que en el caso del agua deionizada y el isopropil alcohol. Este comportamiento puede deberse a las propiedades surfactantes de los detergentes (Capítulo 2). La Figura 8.7 muestra fotografías tomadas durante la ruptura de películas de petróleo sobre cristales de sal (a), cuarzo (b), muscovita (c) y vidrio (d) en presencia de una gota de agua. Se destaca nuevamente que los minerales fueron ensayados en estado natural de cristalización o fractura siendo este un factor importante en la generación de orificios. En todos los casos se observó que las imperfecciones superficiales tales como planos de clivaje, rugosidad superficial, pequeñas burbujas de aire ocluidas (sólo visibles con microscopio) e impurezas del petróleo crudo, son sectores preferenciales de ruptura de la película contaminante.

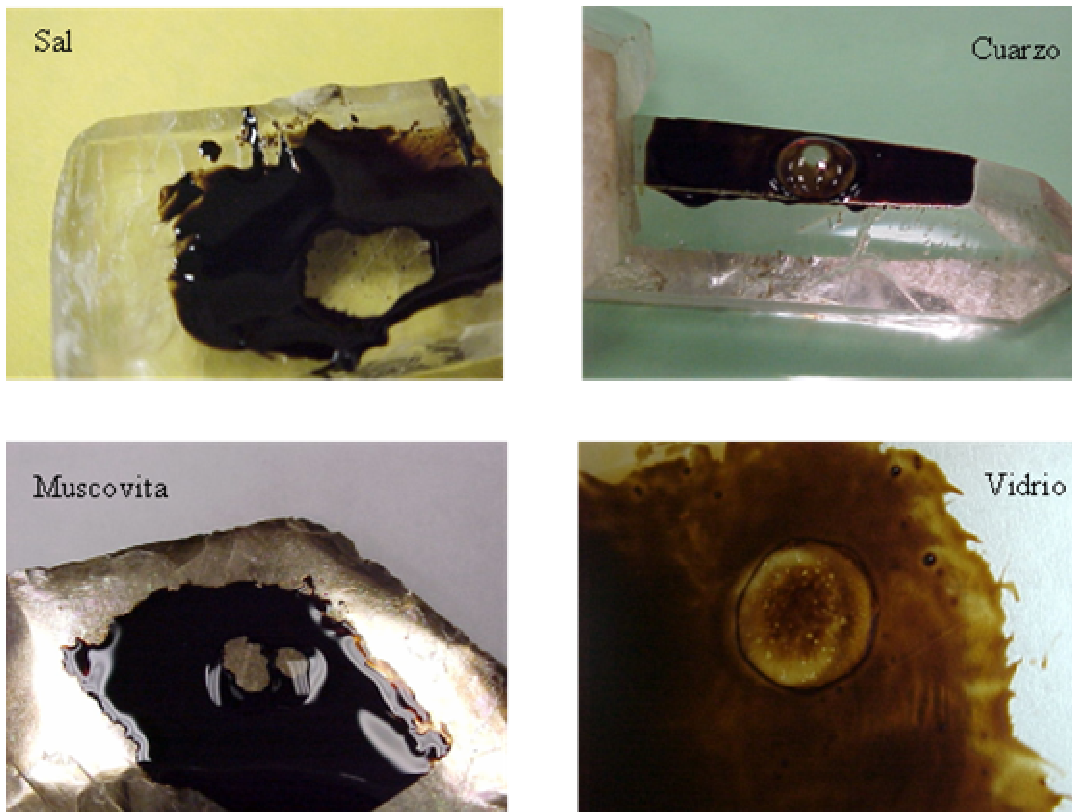


**Figura 8.6:** Comparación del tiempo determinado para la formación de orificios en la ruptura de una película delgada de petróleo crudo sobre superficies sólidas utilizando como agentes de limpieza isopropil alcohol, agua deionizada y una solución agua con 2% de detergente.

### **8.3 DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS: DESARROLLO DE UN MODELO DE REDES**

Los modelos son herramientas que ayudan a analizar y predecir el comportamiento de diferentes fenómenos físicos. En el estudio del desplazamiento de fluidos no miscibles en medios porosos es posible utilizar modelos de redes. Con los mismos, se realizan simulaciones numéricas considerando al sistema poroso como una malla de nodos interconectados por poros dentro de los cuales se encuentran los fluidos no miscibles. En el Capítulo 3 fue presentado el desarrollo teórico y estado actual de conocimientos sobre el estudio del desplazamiento de contaminantes en suelos mediante modelos de redes. En el presente trabajo se desarrolló un modelo de redes bidimensional para estudiar el desplazamiento de un fluido no mojante por otro mojante dentro de los poros del suelo. Con el modelo desarrollado se estudió el efecto de la distribución de tamaños de poros en el desplazamiento de un contaminante orgánico por un fluido mojante (agua o surfactante). Este análisis permitió diferenciar el comportamiento de suelos cuyos tamaños de poros son uniformes de aquellos que no lo son. Por otro lado, se determinó el efecto de la disposición

espacial de los poros, en el desplazamiento de un contaminante orgánico por un fluido mojante (agua o surfactante). Este análisis resulta de fundamental importancia en el estudio de suelos con presencia de macroporos o fisuras, rocas y materiales discontinuos. A partir de las simulaciones numéricas con el modelo de redes desarrollado, se estudió la presencia de contaminante residual en el suelo con distinta distribución de tamaños de poros luego de producido el desplazamiento mediante acción capilar.



**Figura 8.7:** Fotografías obtenidas durante la medición de los tiempos de ruptura. Formación de orificios producidos por la presencia de una gota sobre una película de petróleo extendida en diferentes tipos de materiales.

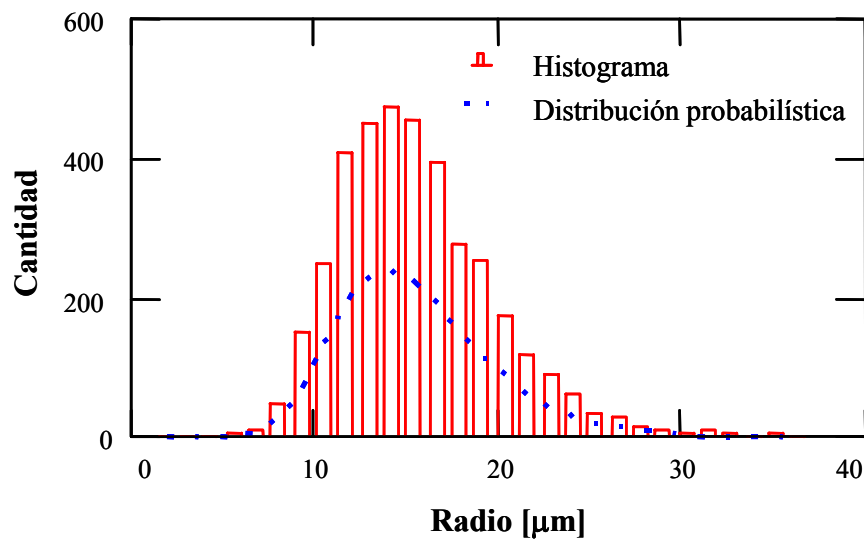
### 8.3.1 Descripción del Modelo Desarrollado

El modelo fue programado en el lenguaje computacional Qbasic utilizando el programa Mathcad como interfase de entrada y de salida. Las simulaciones numéricas se realizaron utilizando una malla bidimensional de 900 nodos. El número de tubos capilares conectado entre si o número de coordinación utilizado fue de 4. El radio de la circunferencia

inscripta en el nodo se adoptó igual al mayor de los radios de los nodos interconectados con él. La longitud de todos los capilares se consideró semejante y se despreciaron efectos de rugosidad superficial en las paredes de los mismos. Los radios de los capilares fueron asignados en forma aleatoria utilizando una distribución estadística log-normal cuya densidad de probabilidad esta representada por:

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma r} e^{\left[ -\frac{1}{2\sigma^2} (\ln(r) - \mu)^2 \right]} \quad (8.1)$$

donde  $g(r)$  es la función densidad de probabilidad,  $r$  es el radio del capilar,  $\sigma$  es el logaritmo natural de la desviación estándar y  $\mu$  es el logaritmo natural de la media de los radios. En la Figura 8.8 se presenta la distribución en frecuencia de los radios obtenidos con la expresión (8.1). Observe que mediante la distribución probabilística utilizada no es posible generar tamaños de poros negativos que no tienen sentido físico.



**Figura 8.8:** Histograma y distribución de frecuencia de los radios de poros utilizada en las simulaciones mediante el modelo de redes (ecuación 8.1).

### 8.3.2 Condiciones de Borde y Mecanismos de Desplazamiento

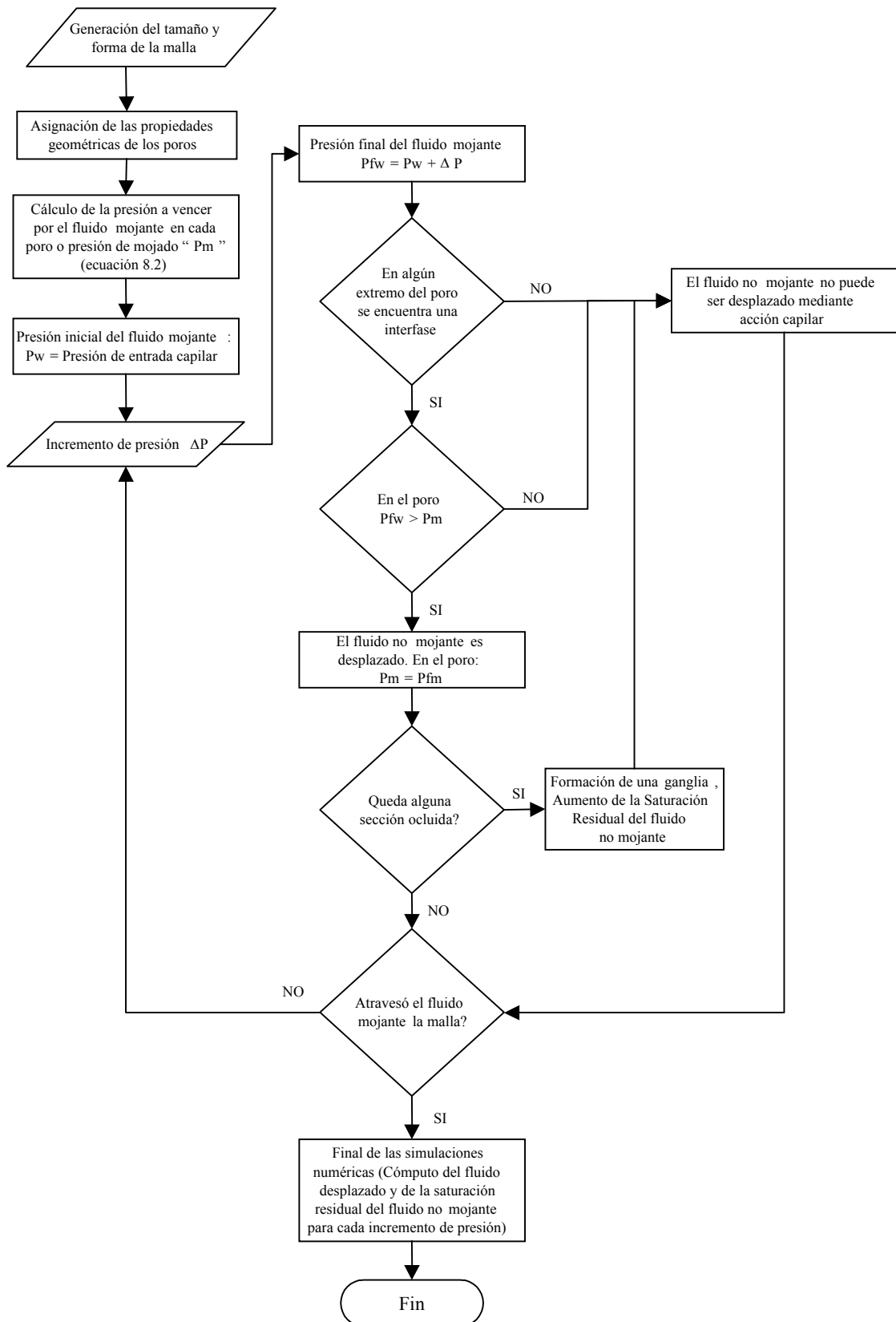
En las simulaciones realizadas se consideró inicialmente una saturación del sistema poroso con el contaminante igual al 100%. El fluido mojante en todos los casos fue infiltrándose desde arriba hacia abajo y los extremos laterales de la malla se consideraron impermeables. La presión del fluido mojante se incremento paso a paso desde cero hasta que el fluido atraviesa en algún punto la red de tubos capilares. La presión crítica para la cual se produce el avance del fluido mojante dentro de los poros fue calculada a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (8.2)$$

La ecuación (8.2) considera el mojado de materiales porosos debido a acciones capilares y fue discutida en el Capítulo 3. Esto indica que las fuerzas viscosas y la acción de la gravedad fueron despreciadas. La importancia relativa de las fuerzas viscosas y gravitatorias respecto a las interfaciales puede obtenerse a través de números adimensionales denominados "número capilar ( $N_C$ ) y "adhesión relativa" ( $N_B$ ) (Capítulo 3). Como en este trabajo se consideró sólo el desplazamiento de interfases mediante acción capilar, el número capilar y la adhesión relativa se asumieron como nulos ( $N_C = 0$  y  $N_B = 0$ ).

Se consideró asimismo que si el fluido que ocupa un tubo capilar es mojante, entonces los nodos conectados con el mismo se encuentran ocupados por el mismo fluido. Por otro lado, las ganglias o sectores aislados con fluido no mojante no pueden ser desplazadas por acción capilar y producen un aumento de la saturación residual del mismo.

Cuando el fluido atraviesa la red de poros en algún punto, la acción capilar no es suficiente para evaluar el mojado de la fábrica del suelo y debe entonces tratarse como un fenómeno de flujo en medios porosos. Este análisis no fue realizado por no ser el objetivo del presente trabajo. A través de un diagrama de flujo, en la Figura 8.9 se presenta un esquema detallado del funcionamiento del programa desarrollado. En el Apéndice A se presenta el listado del programa en el lenguaje de programación Qbasic.

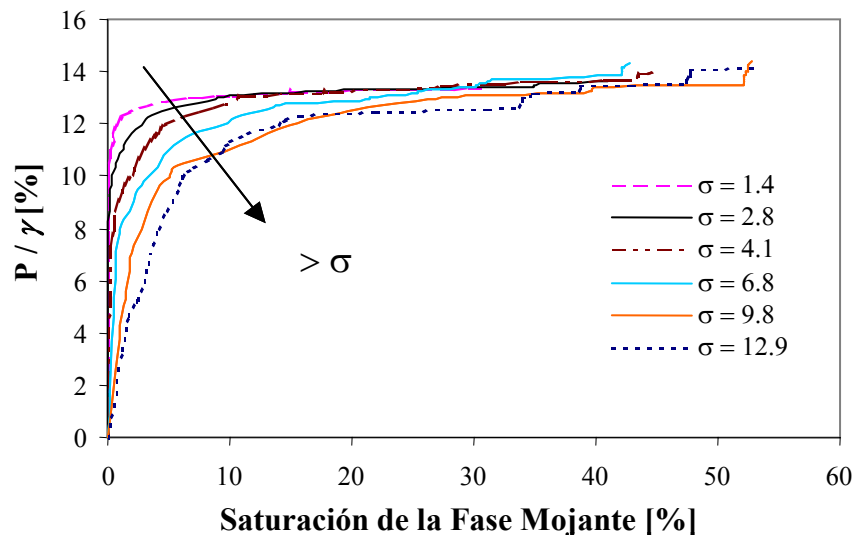


**Figura 8.9:** Diagrama de flujo de las simulaciones numéricas para el desplazamiento de un fluido no mojannte por uno mojannte mediante acción capilar en una red de poros.



### 8.3.3 Análisis de los Resultados

En la Figura 8.10 se muestran los resultados de las simulaciones numéricas realizadas. En todos los casos el valor medio de los radios utilizados se mantuvo constante e igual a 15  $\mu\text{m}$  y se modificó la desviación normal estándar de distribución normal. El eje de las ordenadas representa la presión del fluido mojante normalizado respecto a la tensión interfacial mientras que en las abscisas se representa el contenido del fluido mojante expresada como saturación porcentual. Observe que cuando una malla de tubos capilares presenta mayor desviación normal estándar se observa que el fluido puede penetrar la matriz de poros a menores presiones. En este caso, el ingreso del fluido mojante muestra un mayor radio de curvatura respecto del caso de mallas con tamaño de poros uniformes.

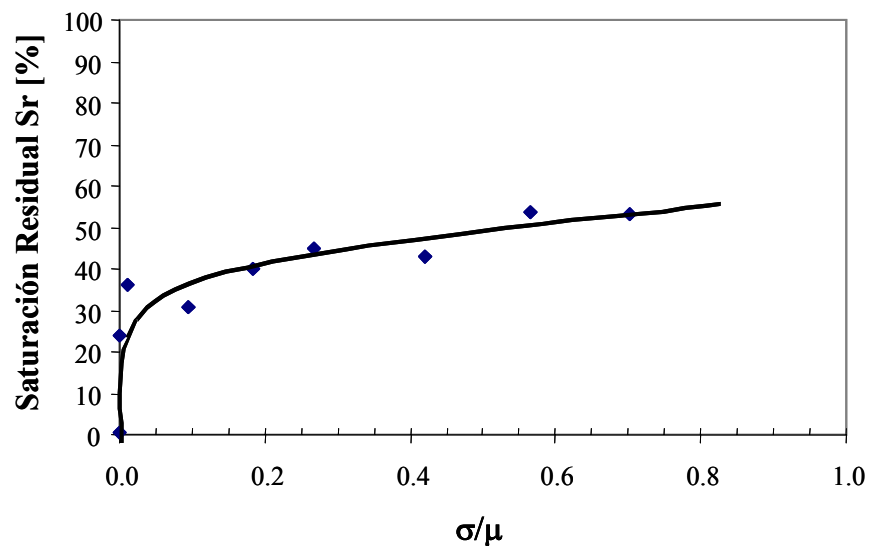


**Figura 8.10:** Efecto de la distribución de poros y las tensiones interfaciales sobre la presión de entrada de un fluido mojante en un medio poroso.

A partir de la Figura 8.10 puede observarse que para una determinada tensión interfacial ( $\gamma$ ), a medida que aumenta la presión del fluido mojante o desplazante, mayor resulta el volumen de contaminante que se extrae. De igual forma, al disminuir las tensiones interfaciales, el contaminante puede ser desplazado con mayor facilidad. Por lo tanto, la presión de la fase mojante necesaria para que se produzca el desplazamiento de la interfase es menor. De igual forma, si la presión se mantuviera constante, al disminuir las tensiones interfaciales, el desplazamiento de la fase no mojante sería mayor. Los resultados obtenidos permiten concluir

que si se incorporan agentes de actividad superficial (surfactantes) en la fase mojante, se produce un mayor desplazamiento del contaminante de los poros del suelo. En este caso, la limpieza de las partículas se vería favorecida debido al efecto de los surfactantes sobre el ángulo de contacto (Apartado 8.2.1).

La Figura 8.11 muestra el efecto de la distribución normal estándar en la saturación residual del fluido no mojante. Puede observarse que para mayores desviaciones estándar (normalizada respecto a la media), la saturación residual aumenta debido a la presencia de ganglias o sectores aislados de fluido no mojante. Note que en el caso de una red con tubos capilares de tamaño uniforme ( $\sigma/\mu \sim 0$ ) el fluido no mojante puede ser lavado completamente mientras que para pequeñas desviaciones de poros se produce un aumento brusco de la saturación residual.



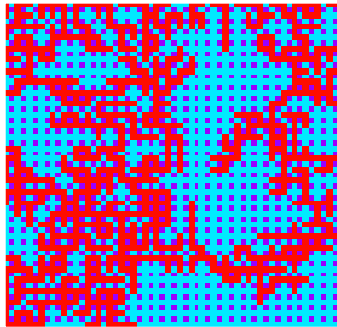
**Figura 8.11:** Influencia de la desviación estándar ( $\sigma$ ) en la saturación residual del fluido no mojante.

En problemas de flujo y acción capilar en materiales heterogéneos y anisótropos no es suficiente obtener una muestra estadística representativa del mismo ya que es necesario obtener información acerca de la distribución espacial de poros y fases. En la 8.12 se presentan los resultados de cuatro simulaciones numéricas realizadas con los mismos radios de tubos capilares distribuidos de diferente manera. En el caso *A* la asignación de radios se realizó en forma aleatoria, en los casos *B* y *C* se ordenaron verticalmente de menor a mayor y viceversa respectivamente y en el caso *D* la distribución se realizó en sentido horizontal,

colocando los mayores radios a la derecha. El comportamiento observado en los cuatro casos es muy diferente. Cuando los radios fueron distribuidos en forma aleatoria se observó un desplazamiento del fluido no mojante igualmente aleatorio y una elevada saturación residual del mismo. En los casos *B* y *C* se produce una limpieza y extracción del fluido no mojante

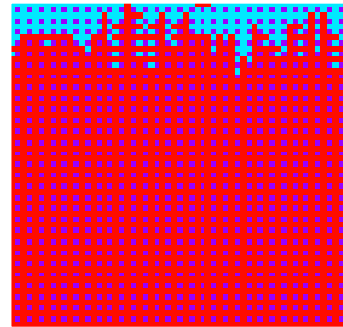
---

Caso A



$S_r = 57,1\%$

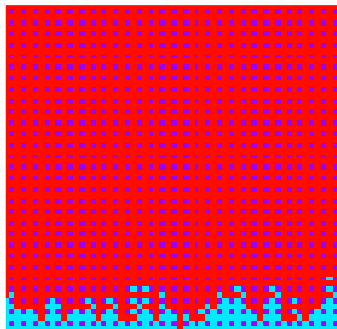
Caso B



$S_r = 2,8\%$

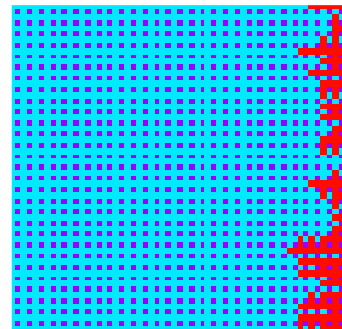
---

Caso C



$S_r = 1,6\%$

Caso D



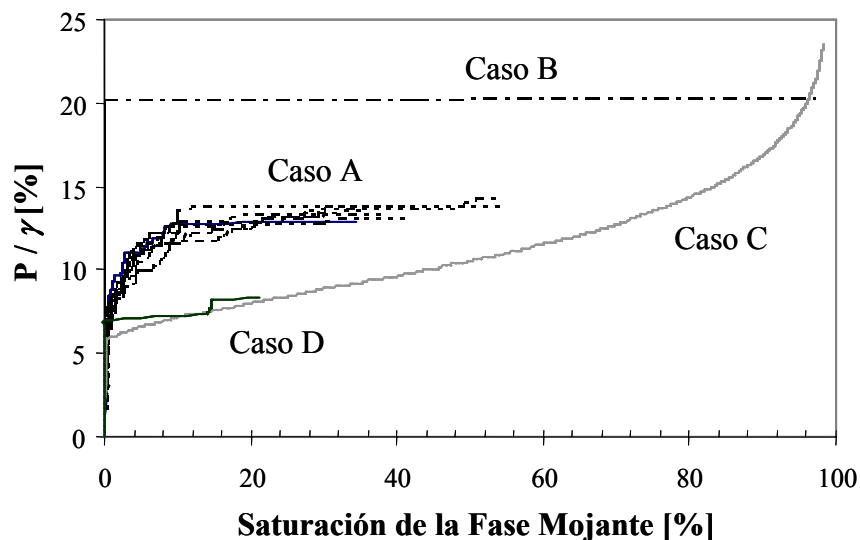
$S_r = 78,7\%$

---

**Figura 8.12:** Modelación numérica de flujos mostrando la influencia de la distribución de poros en el desplazamiento de fluidos no miscibles y la saturación residual de fluidos no mojantes. A) Distribución de poros aleatoria, B) y C) Poros ordenados verticalmente por tamaño de menor a mayor y viceversa, D) Poros ordenados en forma horizontal por tamaño de menor a mayor. En color claro se indica la presencia del fluido no mojante (contaminante) y en oscuro la saturación correspondiente al fluido mojante.

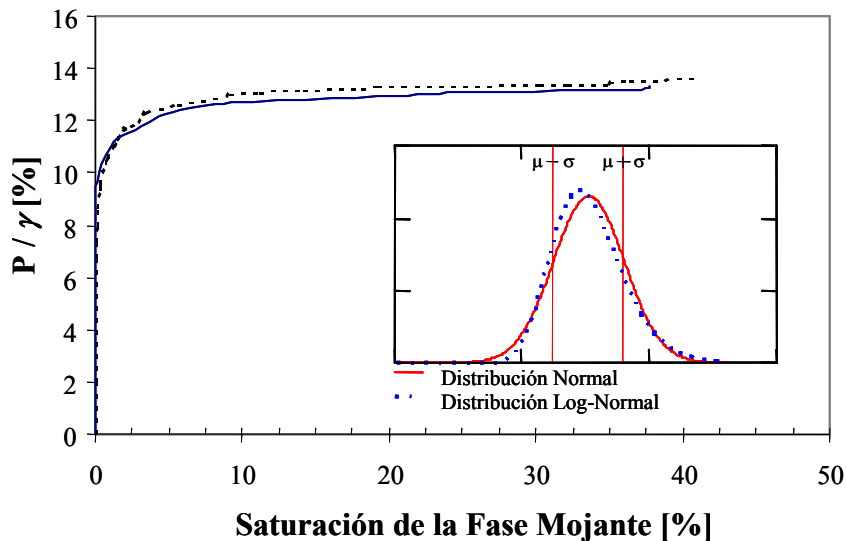
superior al 97% mientras que en el último caso, el fluido encuentra un camino preferencial donde la permeabilidad es mayor por lo cual la saturación residual de la fase no mojanete aumenta notablemente. Este ultimo efecto se presenta en sistemas con múltiple porosidad, suelos anisotrópicos (ej. loéssicos y estratificados) y en problemas de flujo cuando se produce fractura hidráulica. Por lo expuesto, también se puede concluir que a partir de la distribución geométrica de la porosidad del sistema es posible establecer una relación entre la permeabilidad relativa de los fluidos y la distribución de fases debido a que la permeabilidad es función de la saturación relativa de los mismos (ver por ejemplo van Genuchten, 1980).

En la Figura 8.13 se muestra la relación entre la presión de entrada capilar normalizada respecto a la tensión interfacial y la saturación porcentual del fluido mojanete para los casos A, B, C, y D analizados anteriormente. En la misma Figura 8.13 se presentan los resultados obtenidos en siete simulaciones numéricas donde los radios fueron distribuidos en forma aleatoria (Caso A de la Figura 8.12) obteniéndose diferentes distribuciones geométricas aleatorias de los tamaños de poros. Observe que las curvas correspondientes a los casos B y C de la Figura 8.12 son casos extremos que constituyen la envolvente de todos los casos estudiados. Este resultado refleja nuevamente la importancia de la distribución espacial y geométrica de los poros del suelo en la extracción de contaminantes durante la remediación de suelos contaminados.



**Figura 8.13:** Efecto de la distribución de poros en la saturación de la fase mojanete. Caso A: distribución de poros aleatoria; Caso B: poros ordenados verticalmente por tamaño de menor a mayor; Caso C: poros ordenados verticalmente por tamaño de mayor a menor; Caso D: poros ordenados en forma horizontal por tamaño de menor a mayor.

En la Figura 8.14 se muestra el efecto de dos tipos de distribuciones probabilísticas de los radios capilares en la presión de entrada del fluido mojante. En ambas simulaciones se utilizaron tamaños de radios con la misma media y desviación normal estándar pero, en el primer caso, los radios se generaron siguiendo una función de distribución probabilística log-normal, y en el segundo siguiendo una distribución probabilística normal. Los resultados obtenidos muestran que el radio de curvatura de la presión de entrada capilar no fue sustancialmente modificado. Por otro lado, se observa que las presiones para que el fluido mojante pueda ingresar en la red porosa, son ligeramente mayores cuando los radios tienen una distribución log-normal.



**Figura 8.14:** Influencia de la distribución probabilística de los radios de los tubos capilares en el mojado de la fábrica de materiales porosos.

#### 8.4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizaron los resultados obtenidos en las experiencias de mojado de superficies minerales, se realizaron mediciones del ángulo de contacto entre minerales, agua y contaminantes orgánicos, y se estudió la ruptura de películas de contaminantes orgánicos en cristales de sal, utilizando las propiedades eléctricas del agua. Finalmente, se determinó el tiempo necesario para la generación de orificios en películas contaminantes sobre minerales, y en presencia de diferentes fluidos mojantes. De los resultados obtenidos se concluye como sigue:

- Distintos fluidos presentan diferentes ángulos de contactos sobre una misma superficie sólida y el mismo fluido presenta diferentes ángulos de contacto con diferentes minerales. Los mayores ángulos de contacto se obtuvieron sobre la superficie de calcita (Tabla 8.1).
- La presencia de una pequeña cantidad de detergente comercial, utilizado como surfactante, disminuyó notablemente el ángulo de contacto entre la calcita y el agua. Por lo tanto, la incorporación de surfactantes favoreció el mojado del mineral y el desplazamiento de la fase no mojante.
- Los valores medios de los ángulos de contacto determinados en este trabajo se comparan aceptablemente con los obtenidos por Ethington (1990) en similares superficies sólidas. Algunas diferencias observadas fueron atribuidas a la diferente preparación de las superficies sólidas.
- La ruptura de películas contaminantes sobre mineral de sal (NaCl) en presencia de agua se produce en forma espontánea debido a la naturaleza hidrofílica de la misma. Al producirse la ruptura de la película contaminante, la sal comienza a disolverse en el agua modificando las propiedades dieléctricas e impedancia eléctrica de ésta. A partir de los resultados obtenidos en las mediciones de impedancia eléctrica, se identificaron dos etapas en la ruptura de las películas contaminantes. En primer lugar, se identificó la aparición de orificios en las películas, disminuyendo la impedancia eléctrica hasta orden de magnitud. Posteriormente, se observó un decaimiento de aproximadamente tres órdenes de magnitud, que se atribuyó a la inestabilidad de la película, desplazamiento de la línea de contacto y aumento del tamaño de los orificios (Figura 8.3).
- La viscosidad del fluido orgánico tiene una significativa importancia en la ruptura de películas contaminantes. Las películas de fluidos orgánicos menos viscosos rompen en tiempos más breves.

- El tiempo de ruptura de una película contaminante es diferente en distintos minerales y frente a diferentes fluidos mojantes, ya que depende de la interacción entre el mineral, el contaminante y el fluido mojante o desplazante. Estos tiempos de ruptura diferentes pueden, ser tomados como una medida de la afinidad relativa entre los minerales y el agua (o la fase mojante). De esta forma, a través de la determinación de los tiempos de ruptura de las películas contaminantes es posible obtener información cualitativa sobre la mojabilidad de diferentes minerales. La determinación de los tiempos de ruptura presenta la ventaja de incluir los efectos viscosos y la posibilidad de utilizar muestras de minerales en estado natural.

Se desarrolló un modelo numérico de redes bidimensional con el objeto de determinar los parámetros relevantes en el flujo de fluidos no miscibles en medios porosos. Se realizaron simulaciones numéricas de mojado de fábrica mediante acción capilar utilizando el modelo desarrollado, y se estudió la influencia de los diferentes parámetros que gobiernan el fenómeno de desplazamiento de los orgánicos de una red de poros (tensión interfacial, presión del fluido desplazante, tamaño y distribución espacial de los poros). Del estudio realizado se concluye lo siguiente:

- La presión de entrada de un fluido mojante en un medio poroso depende del valor medio del tamaño de poros. En sistemas porosos con capilares uniformes, la presión para la cual el fluido es capaz de penetrar en el material es mayor que en sistemas con mayores desviación normal estándar. En este último caso, el ingreso del fluido mojante presenta mayores radios de curvatura (Figura 8.10).
- Para una determinada tensión interfacial, a medida que aumenta la presión del fluido mojante o desplazante, mayor es el volumen de contaminante que puede ser movilizado de los poros del suelo. Por otro lado, si se logran disminuir las tensiones interfaciales, el contaminante puede ser desplazado con mayor facilidad (Figura 8.10).
- En sistemas porosos la saturación residual del fluido no mojante aumenta a medida que la desviación normal estándar de los tamaños de poros es mayor (Figura 8.11). Asimismo, la distribución de los tamaños de poros tiene una fuerte influencia en la

presión de entrada capilar como también en la saturación residual del fluido no mojante (Figura 8.13). En el estudio de flujo multifase en sistemas no homogéneos debe tenerse especial cuidado en la determinación de la distribución espacial de poros.



## **CAPÍTULO 9**

### **DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN SUELOS A PARTIR DE MEDICIONES DIELECTRICAS**

#### **9.1 INTRODUCCIÓN**

Las propiedades dieléctricas de los suelos en el intervalo de frecuencias de interés de este estudio han sido estudiadas por distintos autores. Algunos de los trabajos más significativos han sido desarrollados por Arulanandan y Smith (1973), Wobschall (1977), Wang y Schmugge (1980), Thevanayagam (1995) y Rinaldi Francisca (1999a). Las propiedades dieléctricas de un suelo dependen fundamentalmente de las propiedades y composición de cada una de las fases que lo constituyen. Además, distintos mecanismos de polarización modifican la permitividad dieléctrica compleja del suelo en función de la frecuencia. Todos ellos fueron expuestos en el Capítulo 5 donde, además, se presentó una revisión de los distintos modelos de mezclas que permiten explicar el comportamiento de la permitividad dieléctrica del suelo. En el Capítulo 6 se han presentado las propiedades dieléctricas de diferentes contaminantes orgánicos, y de suelos contaminados con los mismos.

Algunos de los estudios más relevantes sobre las propiedades dieléctricas de suelos contaminados reportados en la literatura son Alharthi et al. (1986), Baker y Monash (1991), Rinaldi y Redolfi (1996) Santamarina y Fam (1997) y Darayan et al. (1998). A partir de estos estudios se hizo notar que desde el megahertz hasta el gigahertz, frecuencia de interés a los métodos geofísicos como el GPR y TDR, no se muestran resultados contundentes de mediciones dieléctricas en suelos con fluidos orgánicos que tengan en consideración las fracciones volumétricas de los componentes y su efecto en la permitividad del suelo. Esto ha llevado a que las modelaciones de los resultados no hayan tenido éxito hasta el momento, y se resuman, además, en la evaluación de unos pocos modelos.

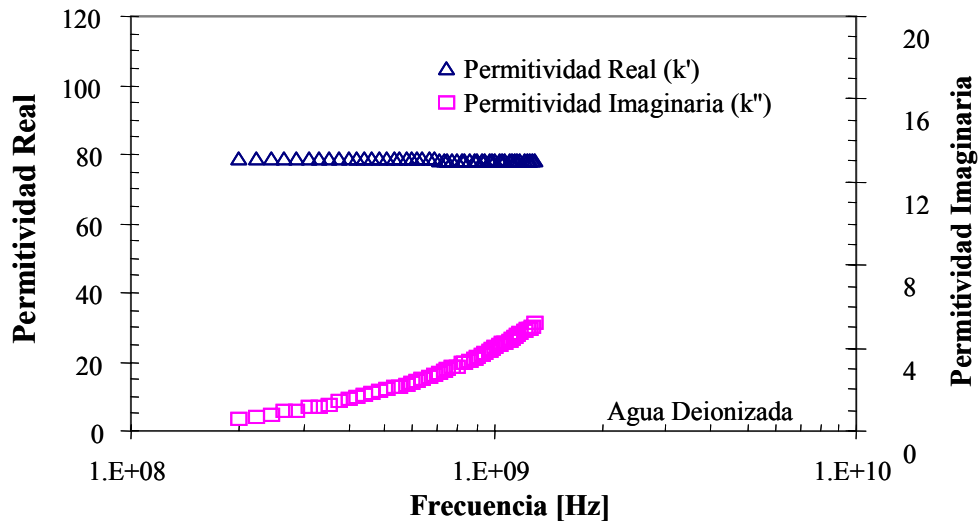
En el presente estudio se busca evaluar el potencial de las mediciones dieléctricas para la detección de contaminantes orgánicos en el suelo. Para tal fin, se consideró necesario estudiar

previamente la permitividad dieléctrica de los suelos sin el contaminante, tanto en estado seco como con diferentes contenidos volumétricos de agua. Para ello, se midió la permitividad dieléctrica compleja de muestras de arena, loess y caolinita secas, y posteriormente, con estos mismos suelos se confeccionaron mezclas con distintos contenidos volumétricos de agua. Por último, se midió la permitividad en muestras preparadas con distintos contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante. Estos resultados permitieron caracterizar las variaciones de la permitividad compleja en el intervalo de frecuencias de interés, y diferenciar la respuesta dieléctrica de las mezclas suelo-agua y suelo-orgánico.

Para la modelación de la permitividad dieléctrica medida en los suelos contaminados con orgánicos se evaluaron las fórmulas de mezclas presentadas en el Capítulo 5. Se estudió, además, la ventaja de realizar análisis volumétricos que permitan cuantificar la presencia de contaminantes en los poros del suelo. En este aspecto, se comparan y analizan los efectos producidos por la composición volumétrica, la porosidad, el tipo de contaminante y la mineralogía del suelo en las dispersiones dieléctricas.

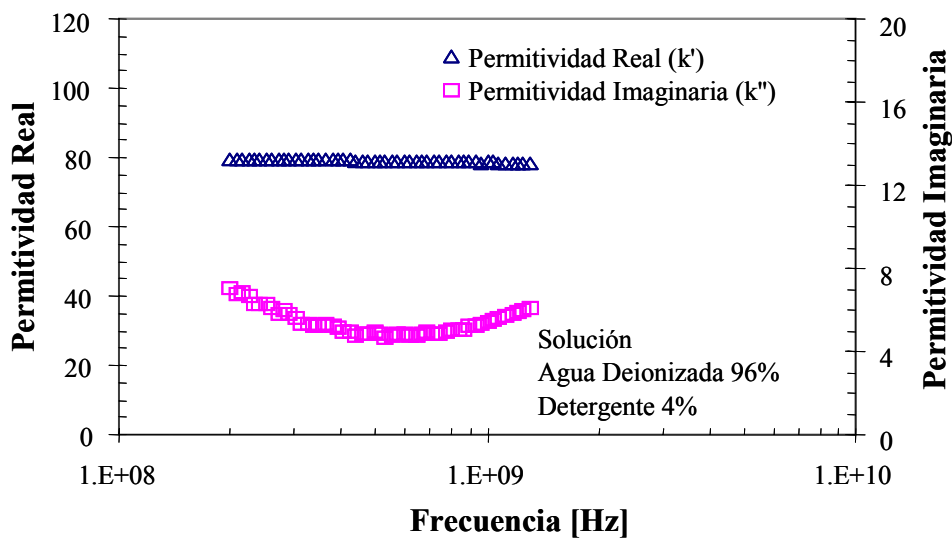
## **9.2 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE FLUIDOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO**

Los fluidos que se utilizaron en este estudio fueron agua deionizada, isopropil alcohol, soluciones de agua deionizada con detergente comercial, soluciones de agua con detergente e isopropil alcohol y dos contaminantes orgánicos (aceite de parafina y aceite lubricante). La Figura 9.1 muestra los resultados obtenidos en la medición de la permitividad dieléctrica del agua deionizada. Observe que la componente real  $k'$  del agua se encuentra próxima a 78,5 y disminuye a medida que la frecuencia aumenta. Esta disminución en la permitividad real está acompañada por un aumento en la componente imaginaria  $k''$ . Esto se debe a que se está capturando el comienzo de la relajación de las moléculas de agua (polarización por orientación). Este mecanismo de relajación de las moléculas de agua ocurre a frecuencias más altas que las de interés del presente estudio (ver Capítulo 5)



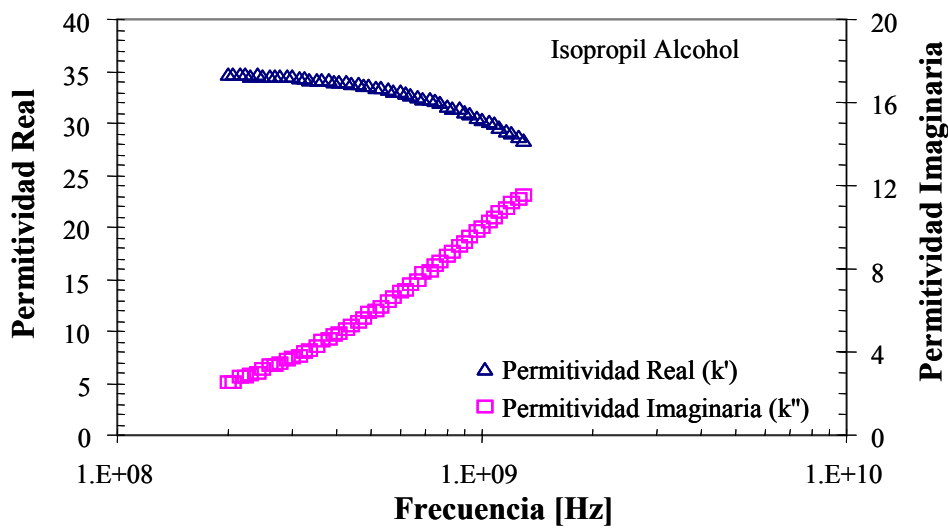
**Figura 9.1:** Variación de la permitividad dieléctrica del agua deionizada con la frecuencia de medición.

En la Figura 9.2 puede observarse el efecto en  $k'$  y  $k''$  al agregar un detergente comercial al agua. Nótese que la componente real  $k'$  permanece prácticamente sin cambios significativos. Sin embargo, a frecuencias más bajas se observa un incremento en la componente imaginaria  $k''$ . Este aumento se debe a que los detergentes comerciales contienen sales (Adamsom y Gast, 1997) las cuales aumentan la conductividad del agua siendo este efecto más notable en las frecuencias bajas ( $\epsilon'' = \sigma / \omega$ , y  $k'' = \epsilon'' / \epsilon_0$ ).



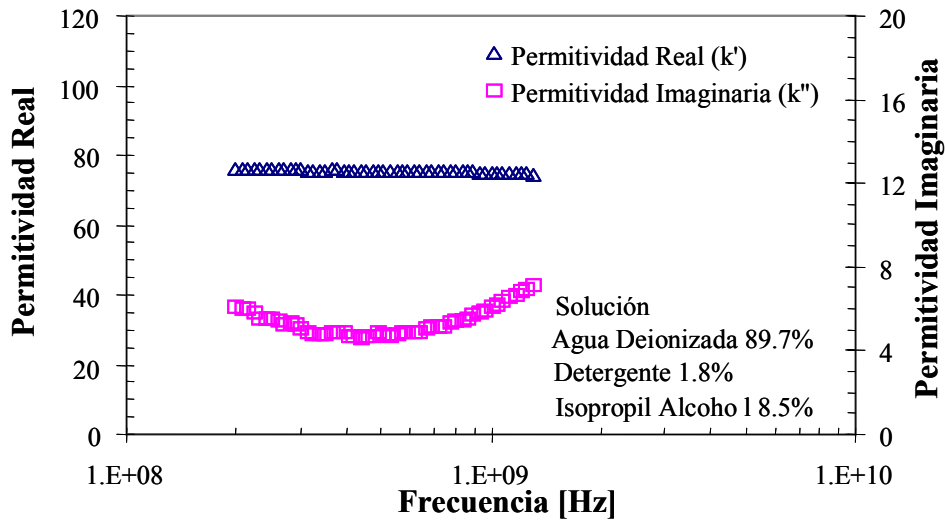
**Figura 9.2:** Variación de la permitividad dieléctrica con la frecuencia de medición para una solución de agua deionizada con 4% de detergente comercial en peso.

En la Figura 9.3 se muestran los resultados obtenidos en mediciones dieléctricas del isopropil alcohol. Observe que al igual que en el caso del agua,  $k'$  disminuye y  $k''$  aumenta a medida que se incrementa la frecuencia de medición. Este efecto es producido por el mecanismo de polarización molecular por orientación ya que los alcoholes poseen moléculas polares. En este caso, el decaimiento en la componente real es más pronunciado que en el caso del agua y mayor el valor alcanzado por  $k''$  a frecuencias próximas al gigahertz. Observe, además, que la frecuencia de relajación es menor que la que le corresponde a las moléculas de agua.



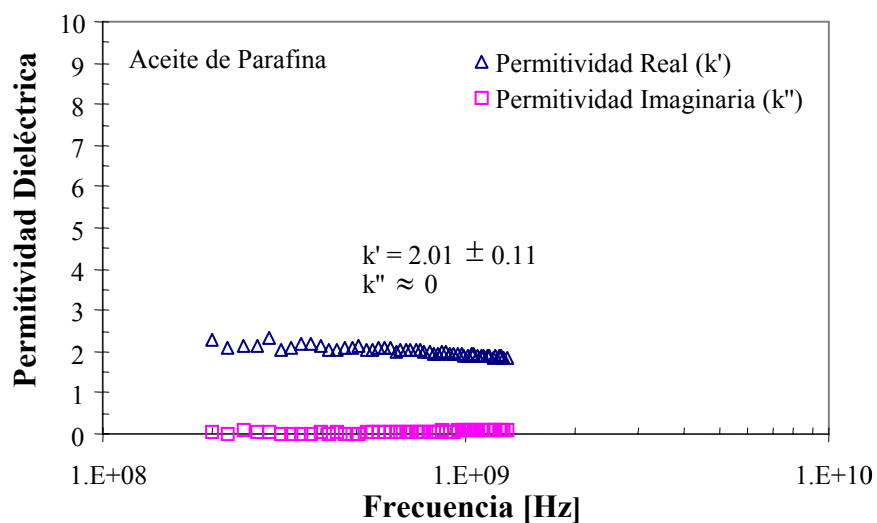
**Figura 9.3:** Variación de la permitividad dieléctrica del isopropil alcohol con la frecuencia de medición.

En la Figura 9.4 se presentan los resultados obtenidos en una solución de agua con detergente comercial e isopropil alcohol. En la misma figura se muestran los contenidos volumétricos de cada uno de los fluidos utilizados. En este caso la componente real muestra un valor intermedio entre la de la mezcla de agua con detergente ( $k' \approx 78,5$ ) y la del alcohol ( $k' \approx 30$  a  $35$ ). La componente imaginaria a bajas frecuencias muestra un aumento, el cual es producido por acción de los iones del detergente. En el gigahertz los valores alcanzados en  $k''$  superan a los del agua debido a la contribución de la relajación del isopropil alcohol.

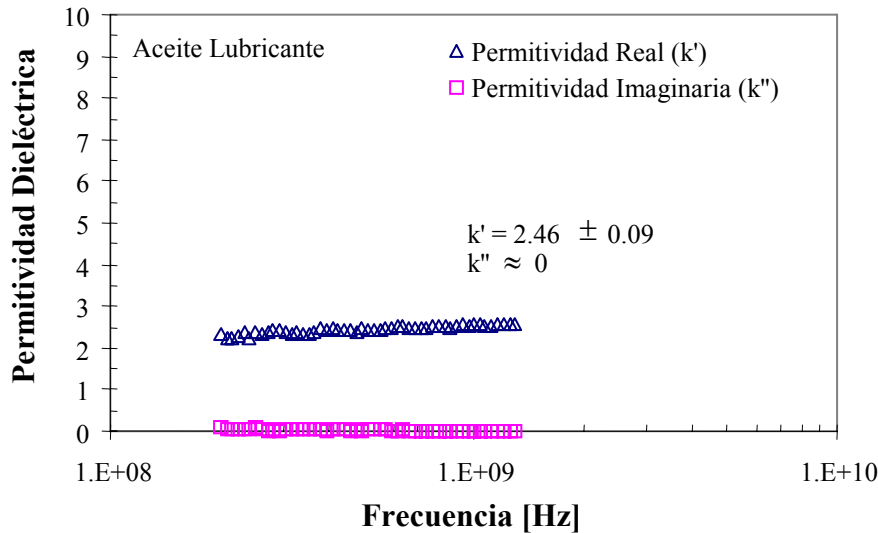


**Figura 9.4:** Variación de la permitividad dieléctrica de una solución de agua deionizada detergente e isopropil alcohol con la frecuencia de medición.

En las Figuras 9.5 y 9.6 se presenta la variación de la permitividad dieléctrica de los fluidos orgánicos utilizados como contaminantes en el presente estudio. En ambos casos la componente real  $k'$  se mantuvo prácticamente constante mostrando valores bajos y  $k''$  resultó igualmente constante y con valores próximos a cero. Los resultados muestran claramente la baja polarizabilidad de estos orgánicos y su baja conductividad eléctrica.



**Figura 9.5:** Variación de la permitividad dieléctrica del aceite de parafina con la frecuencia de medición.



**Figura 9.6:** Variación de la permitividad dieléctrica del aceite lubricante con la frecuencia de medición.

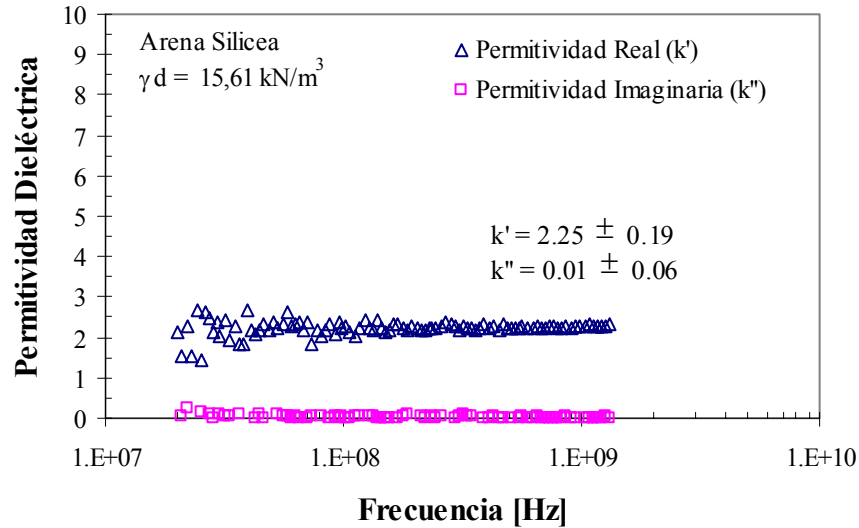
### 9.3 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS SECOS

En este estudio se prepararon muestras compactadas a diferentes densidades de arena silícea, limos loésicos y caolinita. En el Capítulo 7 se presentó la metodología de medición de la permitividad dieléctrica compleja para este tipo de muestras.

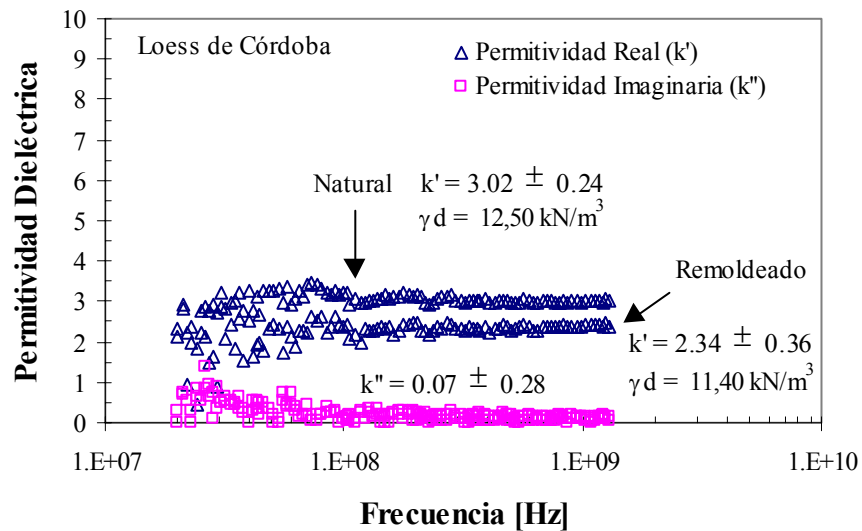
En la Figura 9.7, 9.8 y 9.9 se presentan los resultados de  $k'$  y  $k''$  obtenidos para las muestras de arena silícea remoldeada, limos de origen loésico (en estado natural y remoldeado) y caolinita respectivamente. Observe que en todos los casos  $k'$  se mantiene constante en el intervalo de frecuencia estudiado y que  $k''$  muestra valores próximos a cero.

La razón por la cual no se observan variaciones en  $k'$  y  $k''$  en función de la frecuencia se debe a que no se produce interacción entre las partículas y el aire por lo cual el valor de la permitividad dieléctrica se debe a la contribución de los átomos y electrones de las partículas. En este caso, el valor de  $k'$  depende solamente del contenido volumétrico y la permitividad de cada una de las fases presentes (partículas de suelo y aire). Observe que la densidad de la muestra tendrá un efecto importante, por cuanto mientras más alta es la densidad mayor es el contenido volumétrico de partículas ( $k' = 3$  a  $7$ ) y menor el de aire ( $k' = 1$ ). Como

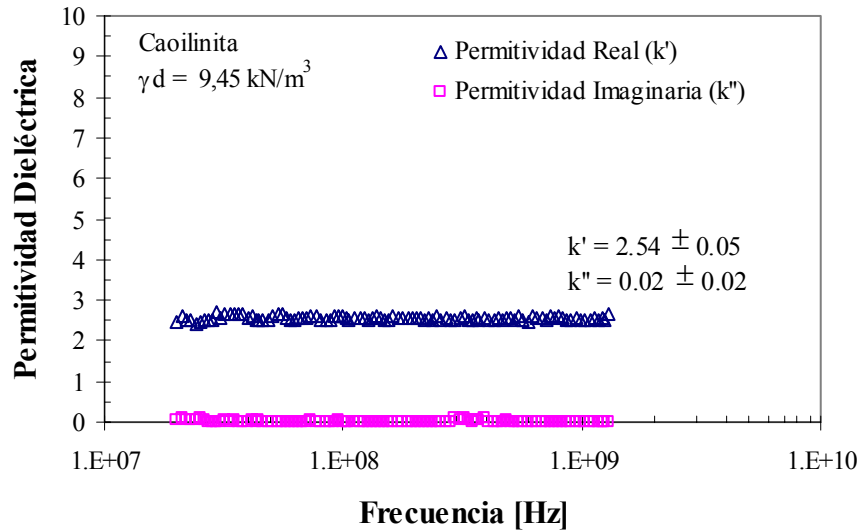
consecuencia, tal como se discutiera en el Capítulo 5 Apartado 5.5.1, la permitividad dieléctrica del suelo resulta más alta.



**Figura 9.7:** Variación de la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  de la arena seca en función de la frecuencia de medición.



**Figura 9.8:** Variación de la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  del loess de Córdoba en función de la frecuencia de medición.



**Figura 9.9:** Variación de la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  de la caolinita en función de la frecuencia de medición.

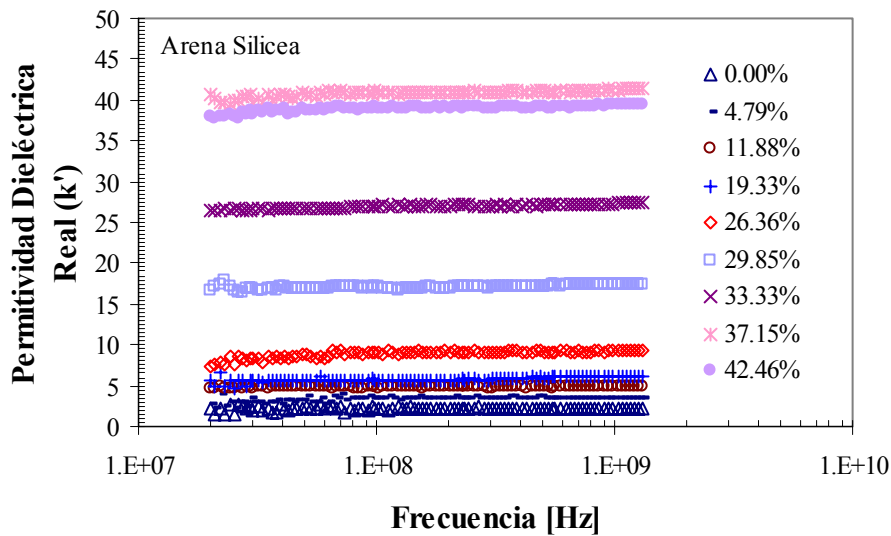
#### 9.4 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS HÚMEDOS

En la Figura 9.10 se pueden observar los valores medidos de  $k'$  para muestras de arena preparadas con distintos contenidos volumétricos de agua para frecuencias desde 20 MHz hasta 1,3 GHz. Nótese que el valor de  $k'$  de las muestras aumenta con el contenido de agua. Este incremento se debe a que para similares contenidos de partículas, a mayor contenido de agua ( $k' \cong 78,5$ ) menor es la cantidad de aire ( $k' = 1$ ) dentro de la muestra. Adicionalmente, para todos los contenidos de humedad,  $k'$  no muestra variaciones en función de la frecuencia, lo que significa que la interacción entre las partículas de arena y el agua es despreciable. En la Figura 9.11 se presenta la variación de  $k'$  y  $k''$  con el contenido de agua  $\theta_w$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ] a la frecuencia de 200 MHz. Observe que  $k'$  aumenta con el contenido de agua en forma aproximadamente cuadrática, mientras que en todos los casos  $k''$  se mantiene muy próxima a cero. Es evidente que similar resultado se puede obtener para cualquier otra frecuencia distinta dentro del intervalo desde el megahertz al gigahertz.

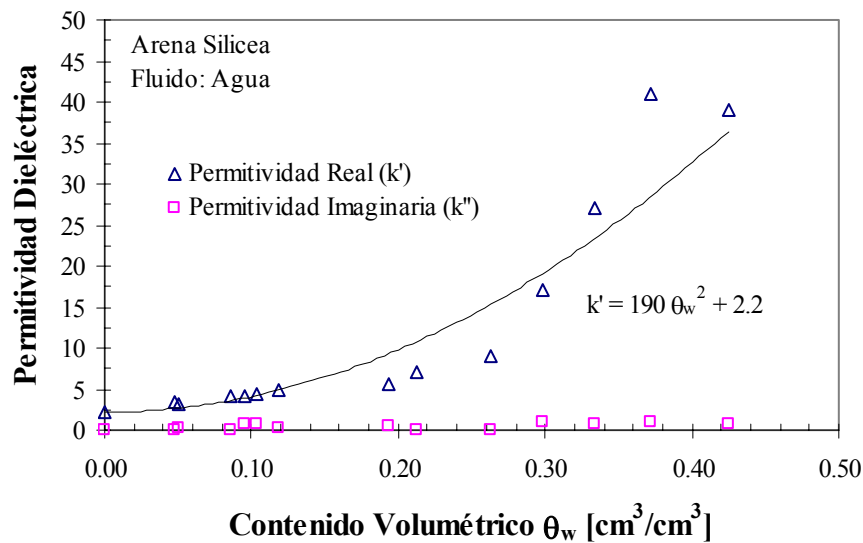
En las Figuras 9.12a y b se presenta la variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria obtenida en mezclas de limos preparadas con distintos contenidos volumétricos de agua. Observe que al igual que en el caso de la arena silícea,  $k'$  y  $k''$  aumentan con el contenido volumétrico de agua. Adicionalmente, este tipo de suelo tiene una fracción arcillosa del 17,5% (Capítulo 7) y la interacción entre las superficies de las partículas de arcilla y el



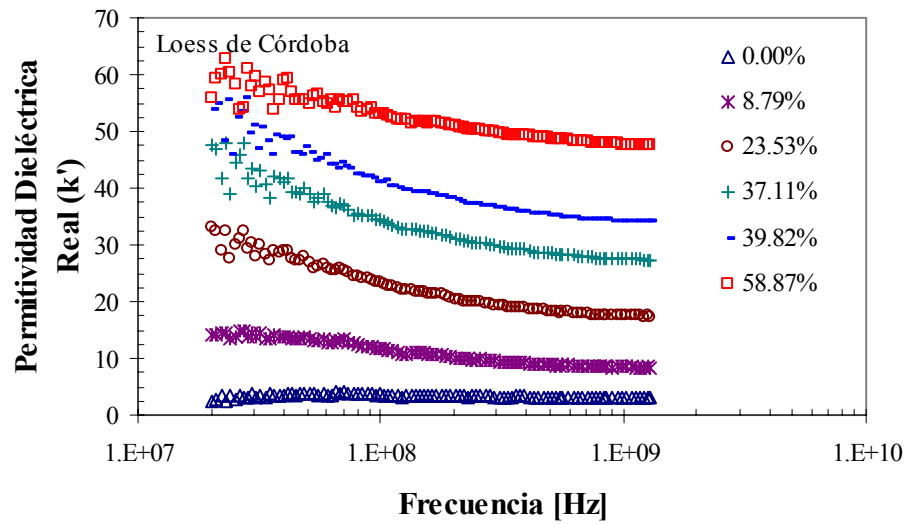
agua resulta importante. Debido a ello, la componente real disminuye con la frecuencia de medición. Esta variación resulta poco significativa para frecuencias mayores a 200 MHz. El aumento en la permitividad real a las frecuencias más bajas se debe a la polarización del tipo Maxwell-Wagner de la fracción arcillosa del suelo. La variación de  $k'$  y  $k''$  del loess con el contenido de agua  $\theta_w$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ] para una frecuencia de 200 MHz se presenta en la Figura 9.13.



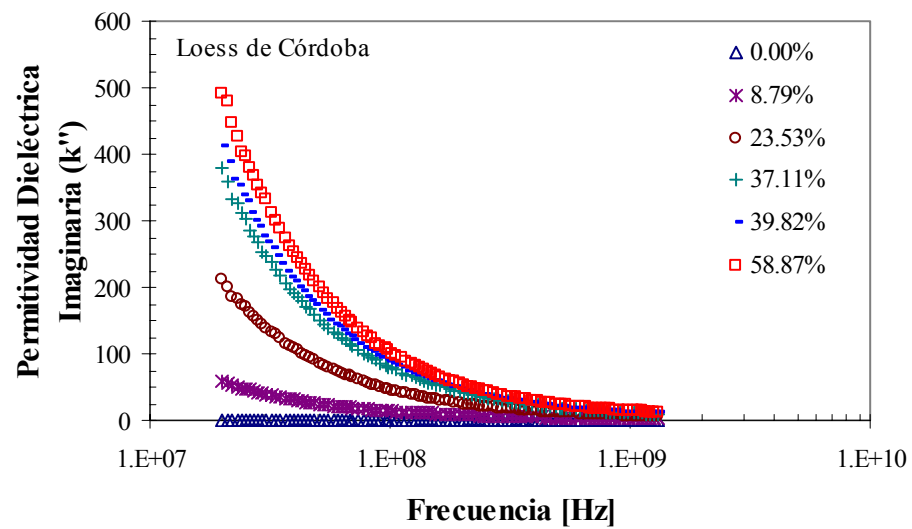
**Figura 9.10:** Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real  $k'$  de la arena sílicea entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.



**Figura 9.11:** Variación de la permitividad dieléctrica de la arena sílicea en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz.

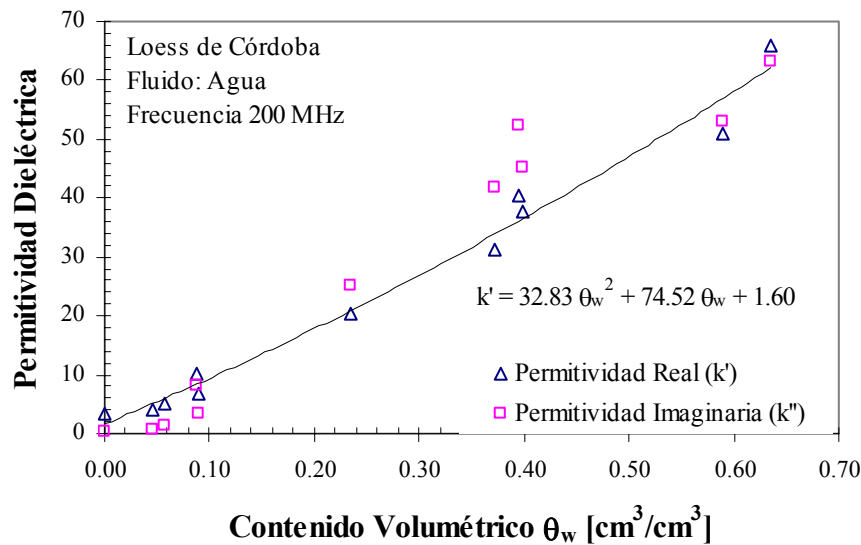


(a)



(b)

**Figura 9.12:** Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real  $k'$  (a) e imaginaria  $k''$  (b) del loess de Córdoba entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.

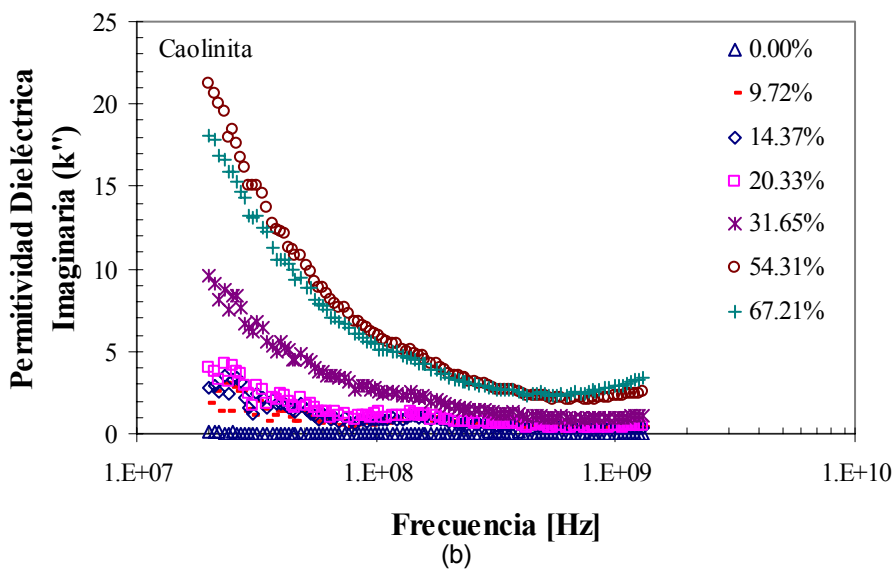
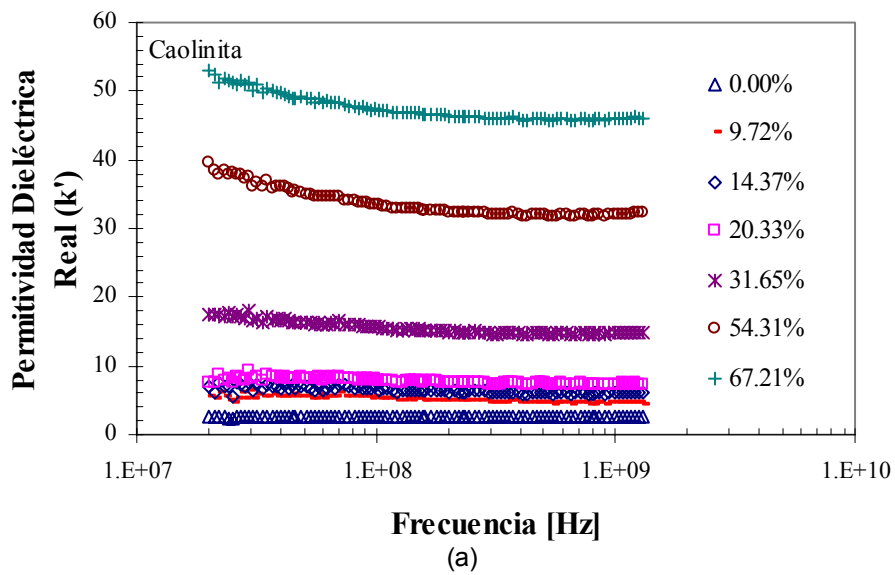


**Figura 9.13:** Variación de la permitividad dieléctrica del loess de Córdoba en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz.

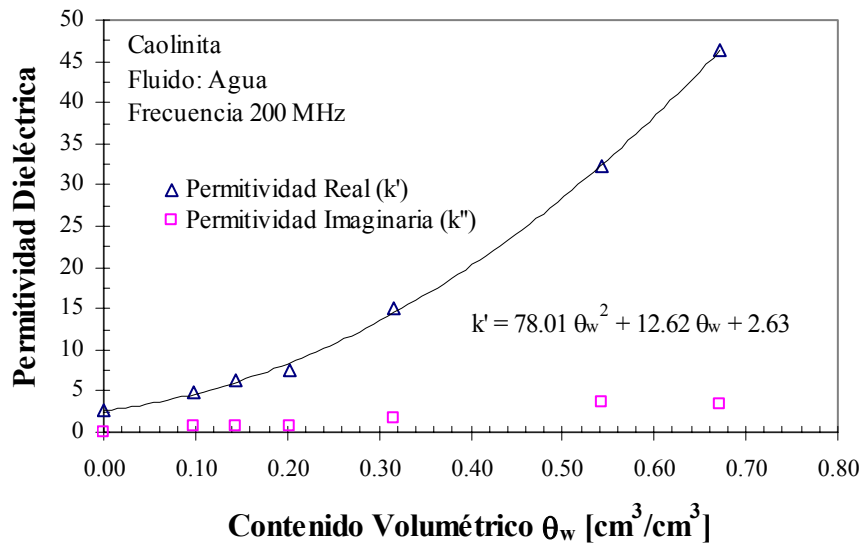
En la Figura 9.14 se presentan las mediciones de la permitividad dieléctrica realizadas en muestras de caolinita con distintos contenidos volumétricos de agua. En este caso también se nota un aumento de  $k'$  y  $k''$  con el contenido de agua, y una dependencia de  $k'$  y  $k''$  con la frecuencia de medición. La disminución de  $k'$  con el aumento de la frecuencia y el incremento de  $k''$  a frecuencias bajas resultaron de menor importancia que en el caso del suelo loésico. Una posible explicación de este comportamiento podría atribuirse al elevado contenido de sales que tienen los suelos limosos de origen loésicos como el de la ciudad de Córdoba, lo cual se manifiesta en un incremento de  $k'$  (polarización del tipo Maxwell-Wagner debido a la presencia de la doble capa) y de  $k''$  (producido por la alta conductividad del suelo). La variación de  $k'$  y  $k''$  con el contenido de agua  $\theta_w$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ] para una frecuencia de 200 MHz se presenta en la Figura 9.15.

#### 9.4.1 Análisis de los Resultados Experimentales Mediante Modelos de Mezclas

En el Capítulo 5 fueron presentadas las distintas técnicas para el análisis de datos experimentales. Entre ellas se encontraban el análisis mediante modelos de mezclas y mediante circuitos equivalentes. En este apartado se implementan los modelos de mezclas estudiados en el Capítulo 5 con el objeto de analizar los resultados experimentales obtenidos.



**Figura 9.14:** Influencia del contenido volumétrico de agua en la permitividad dieléctrica real  $k'$  (a) e imaginaria  $k''$  (b) de la caolinita entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.



**Figura 9.15:** Variación de la permitividad dieléctrica de la caolinita en función del contenido volumétrico de agua a la frecuencia de 200 MHz.

Para poder implementar los modelos de mezclas es necesario extenderlos para mezclas de tres fases (partículas, agua y aire). Además, es necesario conocer la porosidad  $n$  y el contenido volumétrico de agua  $\theta$  del suelo. En la Tabla 9.1 se resumen los modelos que se utilizaron en este trabajo. Para extender los modelos de mezclas de dos a tres fases, en primer lugar se evaluaron para una mezcla entre el aire y el agua considerando al aire como la fase dispersa y el agua como la dispersante. De esta manera pudo obtenerse la permitividad dieléctrica de la mezcla aire-agua. Para obtener la permitividad de la mezcla compuesta por las tres fases (aire, agua y partículas) se utilizaron por segunda vez los modelos, pero esta vez entre las partículas de suelo y la mezcla aire-agua obtenida con anterioridad. En este último caso, las partículas fueron consideradas como la fase dispersa en la mezcla aire-agua.

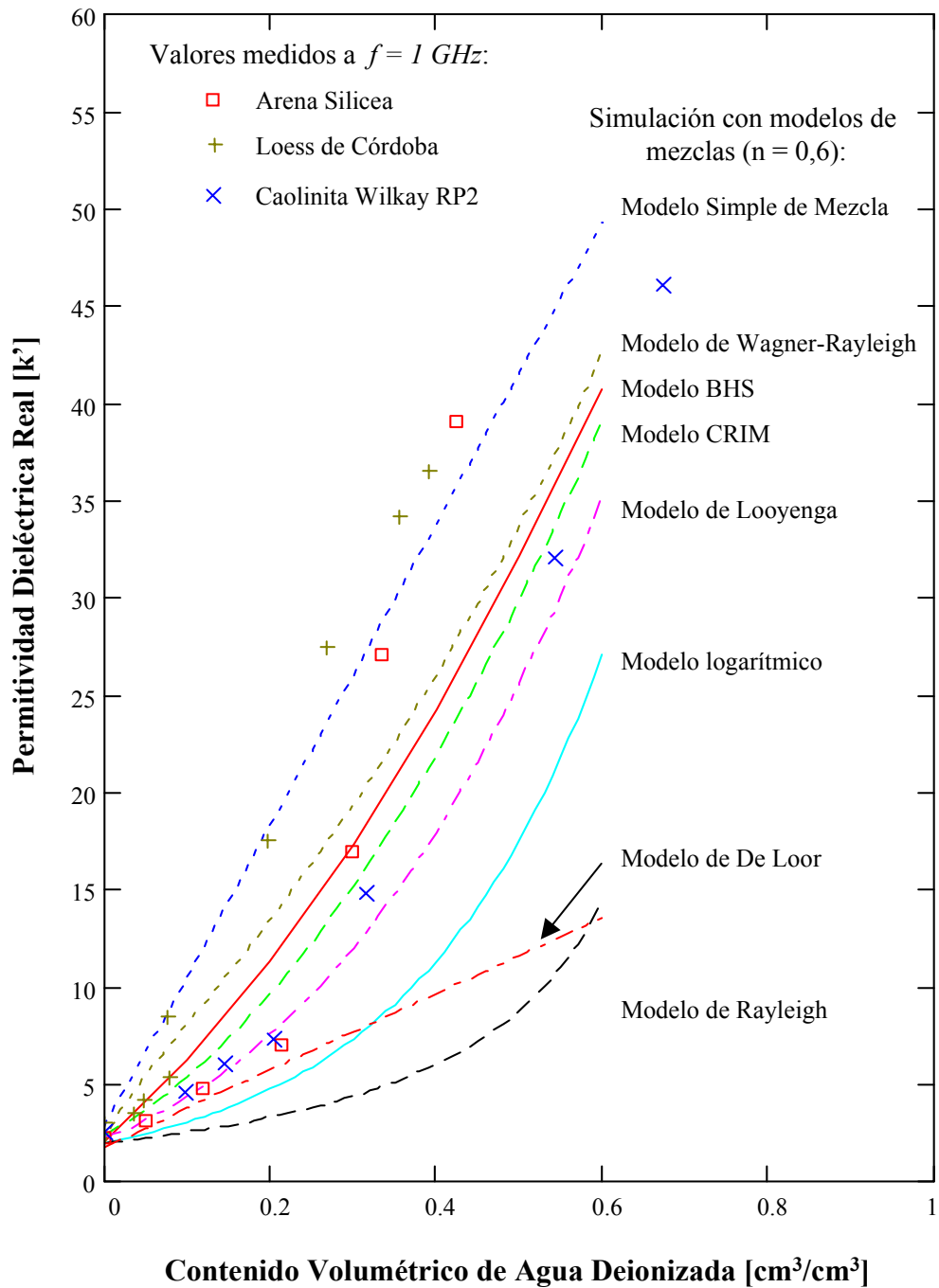
La Figura 9.16 compara la respuesta de algunos de los modelos de mezclas presentados en la Tabla 9.1 con la permitividad real  $k'$  medida a una frecuencia de 1 GHz en muestras de arena, loess y caolinita para distintos contenidos de agua. Los parámetros utilizados en los modelos para el cálculo de la permitividad dieléctrica del suelo fueron:  $k_w' = 78,5$ ,  $k_a' = 1,0$ ,  $k_p' = 5,5$  y  $n = 0,6$ . En algunas muestras, la dispersión observada puede deberse a la diferente porosidad del suelo respecto al valor promedio asumido en la modelación.

En la Tabla 9.2 se presenta el contenido de humedad, la densidad seca y la permitividad real e imaginaria medida a 1 GHz para las muestras de arena, loess y caolinita. Los modelos de mezclas de la Tabla 9.1 fueron nuevamente evaluados teniendo en cuenta la porosidad y contenido volumétrico de cada una de las muestras. En las Figuras 9.17 a 9.25 se comparan los valores medidos y calculados para cada uno de los modelos.

**Tabla 9.1:** Modelos de mezclas implementados en este estudio.

Modelo	Fórmula
Simple o lineal (SM)	$k_s^* = (1-n)k_p^* + \theta k_w^* + (n-\theta)k_a^*$
Complex Refractive Index Mixture (CRIM)	$(k_s^*)^{1/2} = (1-n)(k_p^*)^{1/2} + \theta(k_w^*)^{1/2} + (n-\theta)(k_a^*)^{1/2}$
Looyenga (LY)	$(k_s^*)^{1/3} = (1-n)(k_p^*)^{1/3} + \theta(k_w^*)^{1/3} + (n-\theta)(k_a^*)^{1/3}$
Logarítmico (Log)	$\log k_s^* = (1-n)\log k_p^* + \theta\log k_w^* + (n-\theta)\log k_a^*$
Wagner-Rayleigh (WR)	$k_m^* = k_1^* \frac{2k_1^* + k_2^* + 2v_2(k_2^* - k_1^*)}{2k_1^* + k_2^* - v_2(k_2^* - k_1^*)}$
Rayleigh (R)	$k_m^* = k_1^* \frac{k_1^* + k_2^* + v_2(k_2^* - k_1^*)}{k_1^* + k_2^* - v_2(k_2^* - k_1^*)}$
Bruggeman, Hanai y Shen (BHS)	$\frac{k_m^* - k_2^*}{k_1^* - k_2^*} \left( \frac{k_1^*}{k_m^*} \right)^L = 1 - v_2$
De Loor (DL)	$k_m^* = k_1 + \frac{v_2}{3} (k_2 - k_1) \sum_{j=1}^3 \frac{k_b}{k_b + A_j(k_2 - k_b)}$
Wang y Schmugge (WS)	$WP = 0,06774 - 0,00064 S + 0,00478 C$ $Wt = 0,49 WP + 0,165$ Si $\theta_w \leq W_t$ : $k_s' = (1-n)k_p' + \theta k_x' + (n-\theta)k_a'$ $k_x' = k_h' + \frac{\theta}{W_t} \gamma (k_w' - k_h')$ Si $\theta_w > W_t$ : $k_s' = W_t k_x' + (1-n)k_p' + (\theta - W_t)k_w' + (n-\theta)k_a'$ $k_x' = k_h' + \gamma (k_w' - k_h')$

Donde  $k_s^*$ ,  $k_p^*$ ,  $k_w^*$ ,  $k_a^*$  son respectivamente la permitividad del suelo, partículas, agua y aire,  $n$  y  $\theta$  son la porosidad y el contenido volumétrico de agua,  $k_m^*$ ,  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  son la permitividad de la mezcla, de la fase dispersante y de la dispersa respectivamente,  $v_2$  es el volumen de la fase dispersa,  $A_j$  son factores de depolarización,  $\gamma$  es un parámetro del modelo,  $S$  y  $C$  son respectivamente el contenido de arena y arcilla del suelo,  $W_t$  es la humedad de transición y  $k_h'$  es la permitividad real del hielo.



**Figura 9.16:** Comparación entre los modelos de mezclas y la permitividad dieléctrica real medida en muestras de arena, loess y caolinita a una frecuencia de 1 GHz en función del contenido volumétrico de agua. Asumiendo la forma de las partículas esféricas se consideró en el modelo de De Loor  $(A_1, A_2, A_3) = (1/3; 1/3; 1/3)$  y en el BHS se adoptó  $L = 1/3$ .

El modelo lineal (Figura 9.17) representa correctamente los valores medidos en las muestras de loess, mientras que en el caso de la arena sólo funciona correctamente para altos

contenidos de agua (muestras saturadas). En el caso de las muestras de caolinita, el modelo sobrestima los valores medidos. Contrariamente, con los modelos CRIM y de Looyenga (Figuras 9.18 y 9.19) se obtuvo una muy buena aproximación de la permitividad medida en las muestras de caolinita. En las muestras de arena, la respuesta de estos modelos resultó satisfactoria sólo para bajos contenidos de agua. En el caso del loess, ambos modelos subestiman los datos experimentales. Una posible causa de dispersión entre los valores calculados y medidos es que estos modelos no contemplan la distribución de fases en la mezcla (sólo consideran el contenido volumétrico de fases sin necesidad de establecer cual de ellas es la fase dispersante y cual la dispersa).

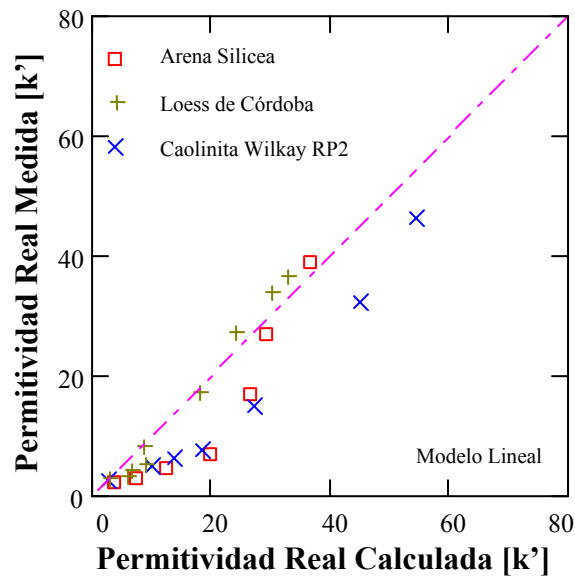
El modelo logarítmico (Figura 9.20) y el de Rayleigh (Figura 9.22) predicen en todos los casos permitividades dieléctricas muy por debajo de los valores medidos. Las razones de ello pueden atribuirse a las ya expuestas para los demás modelos volumétricos. En el caso del modelo de Rayleigh, se debe a que el mismo fue desarrollado para mezclas de dos fases, en donde el volumen de la fase dispersada debe ser menor a 0,2. Esta condición no se satisface en ninguna de las muestras ensayadas en este estudio. De manera opuesta, para las muestras de arena y loess el modelo propuesto por De Loor predice valores muy superiores a los determinados experimentalmente (Figura 9.24), aunque representa en forma adecuada las mediciones en muestras de caolinita. En la implementación de este modelo, se consideraron para la arena y loess partículas con forma esféricas y para la caolinita con forma aplanada lo que resulta en una respuesta muy diferente del modelo debido a los factores de forma o de depolarización.

En los modelos de Wagner y Rayleigh (Figura 9.21) y de BHS (Figura 9.23) los valores calculados se aproximan a los medidos siendo la diferencia entre ellos más significativa para las muestras con mayores contenidos de agua. Por último, el modelo que mejor representa los valores medidos es el modelo de Wang y Schmutge (Figura 9.25). Sin embargo, esta mejor representación de los resultados se debe al parámetro adicional ( $\gamma$ ) del modelo que permite aproximar los valores simulados a los medidos. Este parámetro no tiene una justificación física adecuada.

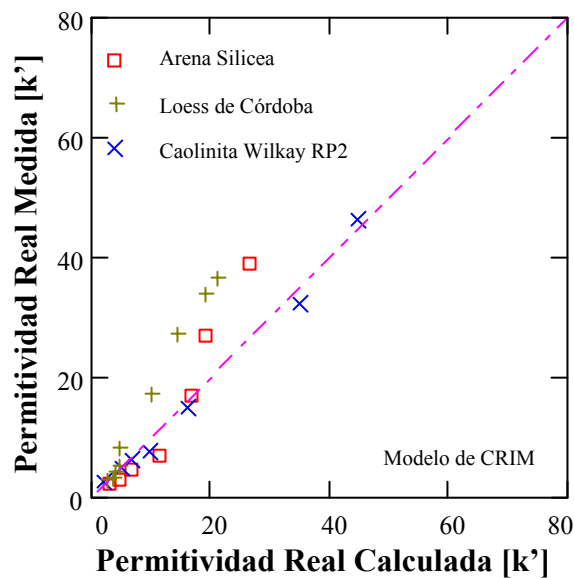


**Tabla 9.2:** Variación de la permitividad dieléctrica medida a 1 GHz para muestras de arena, loess y caolinita con distintos contenidos de humedad y densidad de preparación.

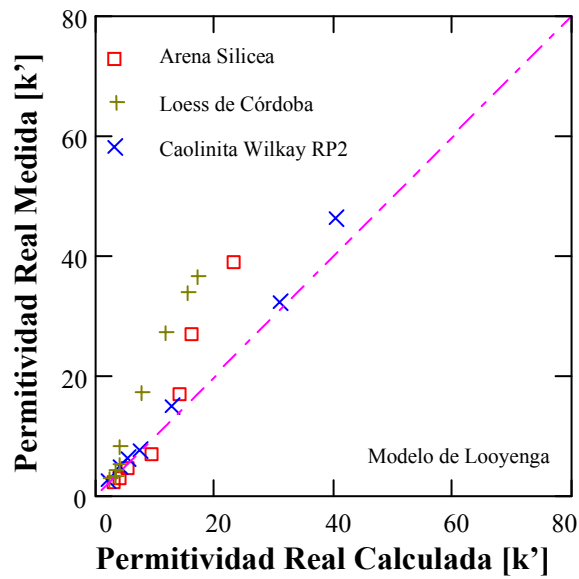
Suelo	$\theta$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	$\gamma_d$ [kN/m <sup>3</sup> ]	$k'$	$k''$
Arena	0	15,6	2,23	0,06
	0,050	15,6	3,14	0,28
	0,118	12,8	4,81	0,14
	0,212	14,5	7,01	0,05
	0,299	14,9	16,97	0,95
	0,333	14,9	27,04	0,81
	0,425	15,9	39,02	0,84
Loess de Córdoba	0	12,35	3,03	0,28
	0,036	12,92	3,48	0,47
	0,047	12,09	4,18	0,74
	0,078	11,58	5,35	1,34
	0,075	11,72	8,45	2,61
	0,196	12,01	17,49	7,10
	0,267	13,90	27,50	11,31
	0,355	11,22	34,16	12,38
	0,392	10,06	36,56	14,04
Caolinita Wilkay RP2	0	9,45	2,53	0,02
	0,097	9,00	4,53	0,34
	0,144	9,45	6,00	0,40
	0,203	10,02	7,35	0,43
	0,316	10,77	14,79	0,99
	0,543	12,43	32,03	2,27
	0,672	7,77	46,03	2,92



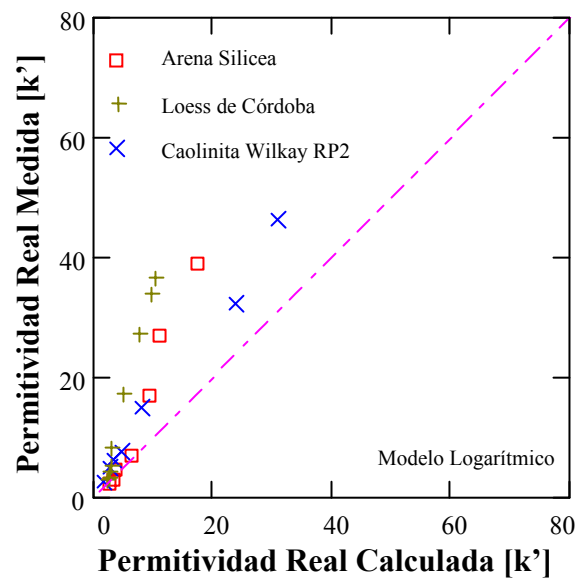
**Figura 9.17:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo lineal ( $c = 1$ ) o modelo simple de mezclas.



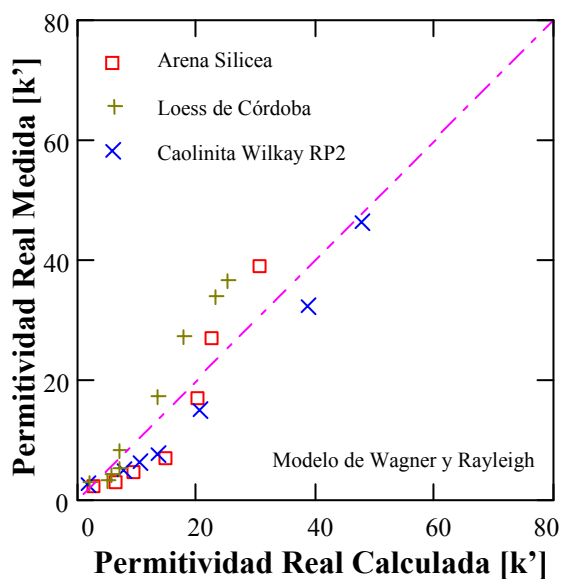
**Figura 9.18:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo CRIM ( $c = 1/2$ ).



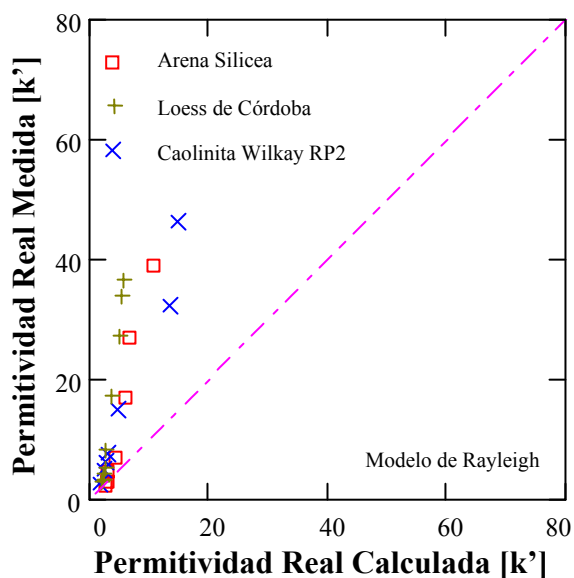
**Figura 9.19:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de Looyenga ( $c = 1/3$ ).



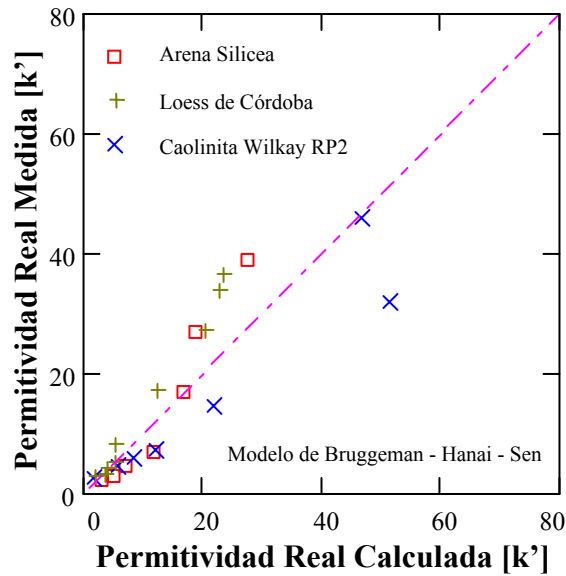
**Figura 9.20:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo logarítmico.



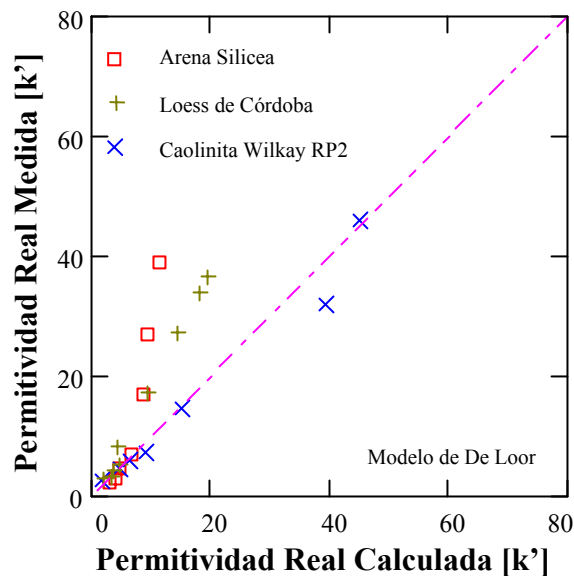
**Figura 9.21:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de Wagner y Rayleigh.



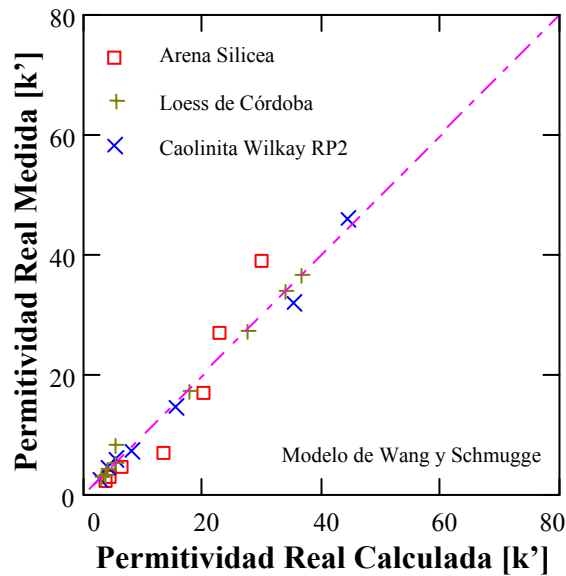
**Figura 9.22:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de Rayleigh.



**Figura 9.23:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de Bruggeman, Hanai y Sen (BHS) con  $L = 1/3$ .



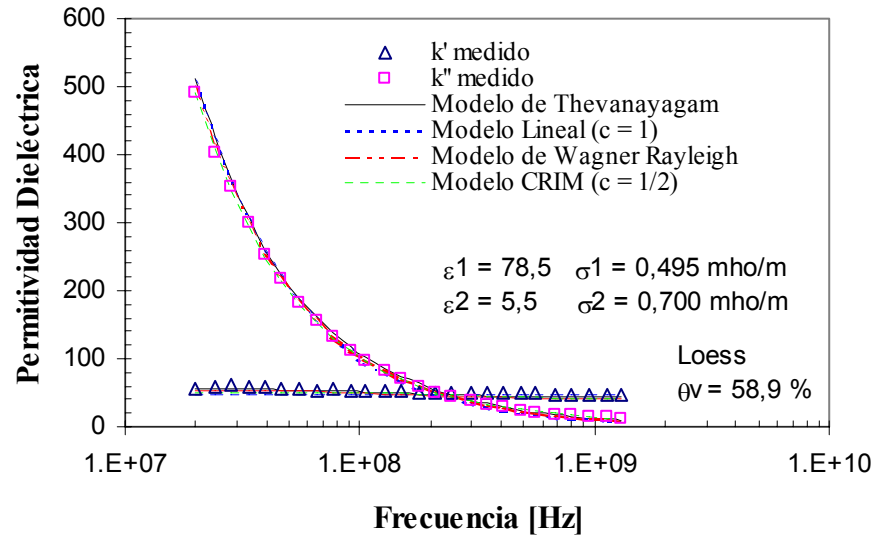
**Figura 9.24:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de De Loor. Para la arena y loess se consideraron partículas esféricas con  $(A_1, A_2, A_3) = (1/3; 1/3; 1/3)$ , y para la caolinita partículas de forma plana con  $(A_1, A_2, A_3) = (0; 0; 1)$ .



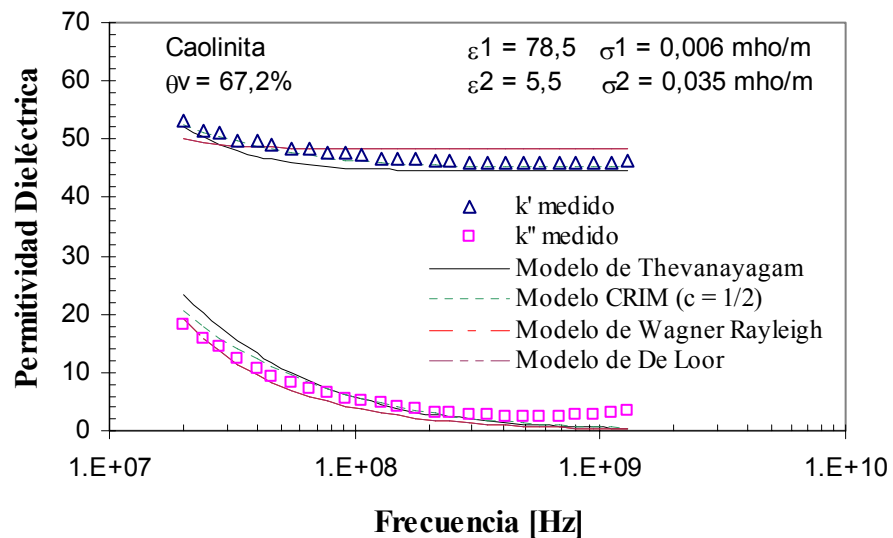
**Figura 9.25:** Comparación entre los valores de permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) medidos y los calculados para la arena sílicea, loess y caolinita con el modelo de Wang y Schmuege. Parámetros del modelo: a) arena:  $S = 100\%$ ,  $C = 0\%$ ,  $\gamma = 0,479$ ; b) loess:  $S = 5\%$ ,  $C = 20\%$ ,  $\gamma = 1,2$ ; c) caolinita:  $S = 0\%$ ,  $C = 100\%$ ,  $\gamma = 0,7$ .

Para las muestras de loess y caolinita, las cuales mostraron dispersiones de  $k'$  y  $k''$  en función de la frecuencia, se simularon los datos experimentales mediante los modelos de mezclas que mejor representaron su comportamiento a la frecuencia de 1 GHz. Adicionalmente, fue implementado el modelo de Thevanayagam descrito en el Capítulo 5. Los parámetros que se utilizaron fueron  $k_w' = 78,5$ ,  $k_p' = 5,5$ . Las conductividades del agua y de las partículas de suelo fueron variadas hasta lograr el mejor ajuste a las mediciones. En la Figura 9.26 se muestra la concordancia de los modelos de Thevanayagam, el modelo lineal y CRIM ( $c = 1$  y  $1/2$  respectivamente) y el modelo de Wagner y Rayleigh respecto de la permitividad real e imaginaria medida en una muestra de loess saturada con agua. Por otro lado, la Figura 9.27 presenta los resultados medidos y calculados por los modelos de Thevanayagam, CRIM, Wagner y Rayleigh y De Loor para una muestra de caolinita saturada. Observe que en ambos casos todos los modelos permiten aproximar en forma satisfactoria el comportamiento del suelo. Sin embargo, en las muestras que no se encontraban saturadas, la presencia de una fase adicional dificultó la aproximación de las mediciones con estos mismos modelos. En estos casos no fue posible representar en forma adecuada la permitividad real e imaginaria en forma

simultanea. Rinaldi y Francisca (1999b) tuvieron la misma dificultad en su intento por simular la respuesta de muestras de loess parcialmente saturado utilizando el modelo de Looyenga.



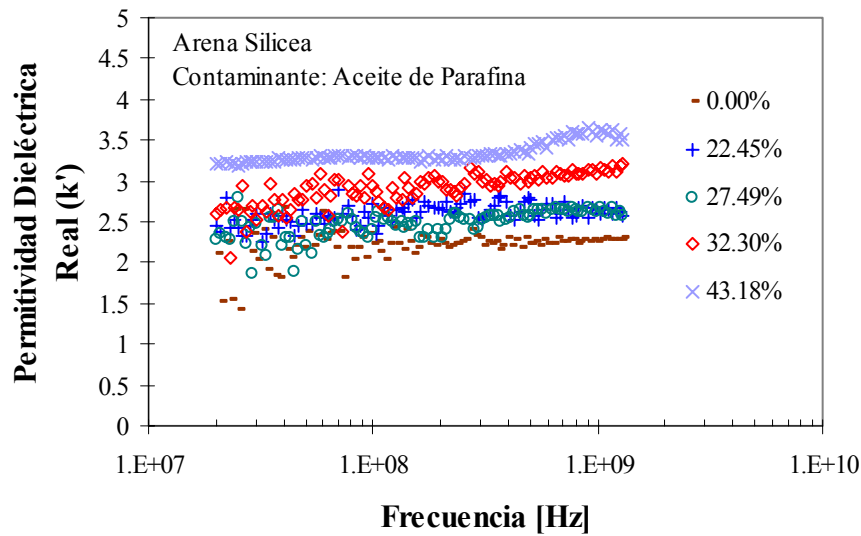
**Figura 9.26:** Permitividad real e imaginaria medida en una muestra de loess saturado. Comparación con los valores calculados mediante los modelos de Thevanayagam, lineal, CRIM y Wagner y Rayleigh.



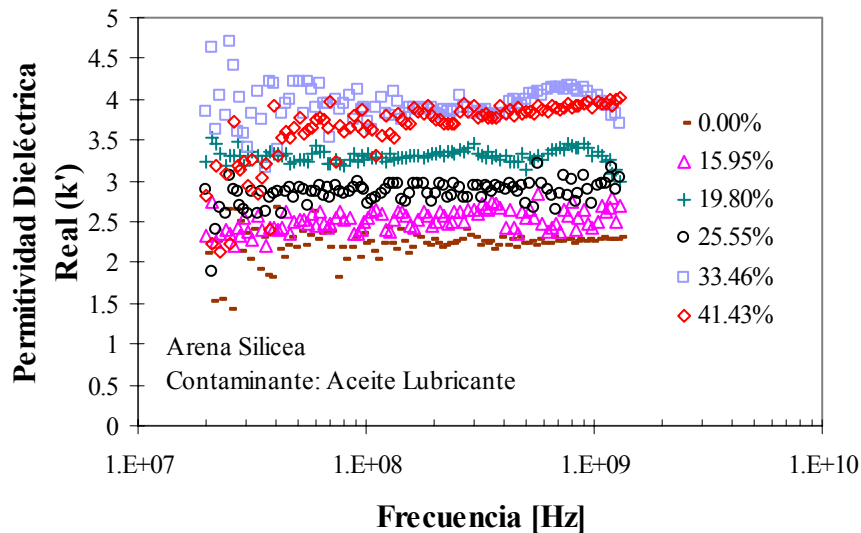
**Figura 9.27:** Permitividad real e imaginaria medida en una muestra de caolinita saturada. Comparación con los valores calculados mediante los modelos de Thevanayagam, CRIM, Wagner y Rayleigh y De Looij.

## 9.5 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE SUELOS CONTAMINADOS

En la Figura 9.28 se presentan algunos resultados experimentales que muestran como varía la permitividad real de mezclas de arena silicea con distintos contenidos volumétricos de contaminantes orgánicos, para frecuencia desde 20 MHz a 1,3 GHz. En todos los casos las componentes imaginarias resultaron aproximadamente nulas. Observe que tanto para el aceite de parafina como para el aceite lubricante, no se presentaron variaciones en  $k'$  en todo el



(a)



(b)

**Figura 9.28:** Variación de la permitividad real  $k'$  con la frecuencia para mezclas de arena con distintos contenidos volumétricos de: a) aceite de parafina; b) aceite lubricante.



intervalo de frecuencias. Esto se debe a que no se producen interacciones entre las fases (partícula, aire y contaminante) por lo cual los únicos mecanismos de polarización que contribuyen a incrementar la permitividad real son los de polarización electrónica y atómica. Esto significa que la permitividad de la mezcla para cada frecuencia de medición sólo depende de la permitividad y la composición relativa de cada una de las fases.

En el caso de mezclas en donde no se producen variaciones de las propiedades dieléctricas en función de la frecuencia, resulta conveniente expresar los resultados en función del contenido volumétrico del fluido intersticial. En la Tabla 9.3 se presentan el contenido de contaminante y la porosidad de cada una de las muestras ensayadas. En las Figuras 9.29 y 9.30 se muestra la variación de  $k'$  y  $k''$  en mezclas de arena silícea, para diferentes niveles de contaminación con aceite de parafina y aceite lubricante respectivamente. En las mismas Figuras se presenta una regresión lineal que muestra como aumenta ligeramente la permitividad de la mezcla a medida que el contenido de contaminante es mayor. Este aumento en  $k'$  se debe al reemplazo del aire ( $k' = 1$ ) por el respectivo contaminante (aceite de parafina:  $k' = 2,01$  o aceite lubricante:  $k' = 2,46$ ) en los poros del suelo. Observe que el aumento en  $k'$  debido al mayor contenido volumétrico de contaminante es muy inferior al que se obtiene en el mismo suelo cuando se mezcla con agua (Figura 9.11). Esta diferencia es el principal motivo que permitiría en principio, detectar la presencia de contaminantes orgánicos.

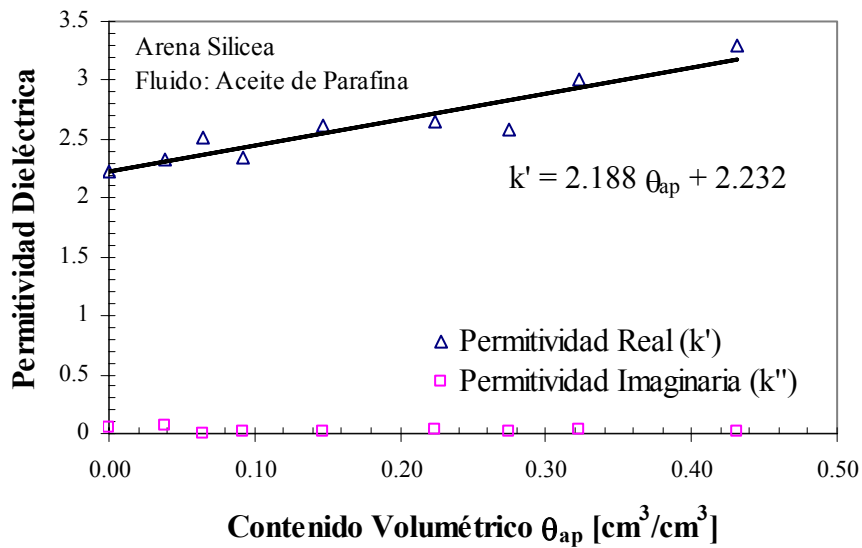
Los resultados obtenidos en las mediciones realizadas en muestras de loess contaminadas con aceite de parafina y aceite lubricante se presentan en las Figuras 9.31 a 9.34. Observe que en las mezclas de suelos con contaminantes no se produce un incremento de  $k''$  con el contenido volumétrico del fluido. Este comportamiento se produce debido a que las sales presentes en el suelo no pueden ser hidratadas por los contaminantes orgánicos, por lo cual no aparece el mecanismo de relajación de tipo Maxwell-Wagner observado en las mezclas partículas-agua. Al no solubilizar las sales, no se desarrollan las dobles capas en las fracciones arcillosas y en consecuencia la permitividad dieléctrica de la mezcla sólo depende de  $k'$  y la composición volumétrica de fases.

En los tres tipos de suelos estudiados  $k'$  aumentó con el contenido volumétrico de contaminante y  $k''$  se mantuvo prácticamente nula. Además, el aumento en  $k'$  resultó más importante cuando se utilizó aceite lubricante que en el caso de las mezclas de suelo con

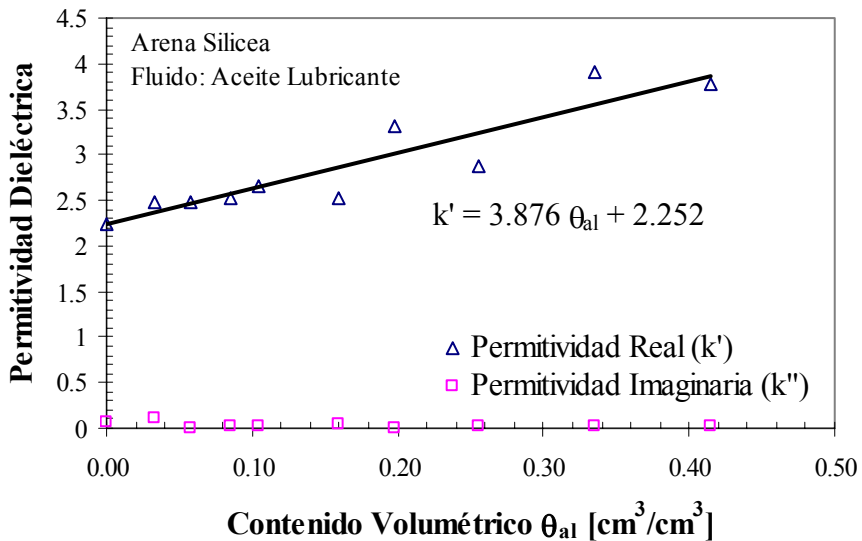
aceite de parafina. Este comportamiento podría ser originado debido la mayor permitividad real del lubricante ( $k' = 2,46$ ) respecto de la parafina ( $k' = 2,01$ ) (ver Figura 9.5 y 9.6) lo cual indica que mediante mediciones dieléctricas aparentemente podrían distinguirse diferentes clases de fluidos orgánicos, y sólo se estaría limitado a la precisión de la técnica de medición. Este efecto también podría producirse por causa de variaciones en el volumen de poros de las muestras. Sin embargo, para las mezclas de cada tipo de suelo mezclados con ambos contaminantes, las variaciones de la porosidad de las muestras resultaron muy poco significativas (Tabla 9.3).

**Tabla 9.3:** Contenido volumétrico y porosidad de las distintas muestras de suelos ensayadas con aceite de parafina y lubricante.

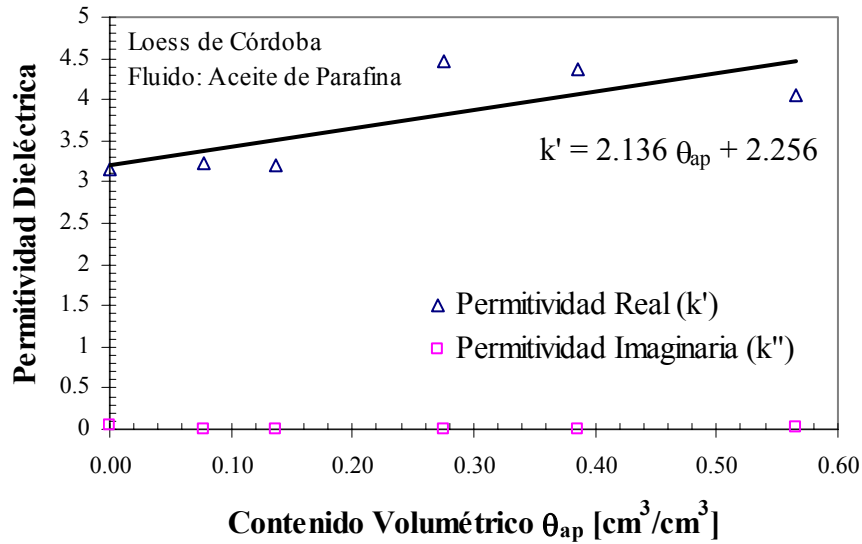
Suelo	Aceite de Parafina		Aceite Lubricante	
	$\theta$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	n [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	$\theta$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	n [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
Arena	0,039	0,485	0,033	0,446
	0,065	0,495	0,057	0,425
	0,092	0,513	0,085	0,435
	0,146	0,430	0,104	0,485
	0,225	0,406	0,160	0,470
	0,275	0,457	0,198	0,505
	0,323	0,441	0,256	0,515
	0,447	0,447	0,335	0,501
Loess de Córdoba			0,414	0,415
	0,079	0,588	0,068	0,641
	0,137	0,637	0,109	0,638
	0,276	0,571	0,213	0,583
	0,385	0,592	0,361	0,520
Caolinita Wilkay RP2	0,565	0,565	0,447	0,447
	0,123	0,734	0,061	0,798
	0,195	0,740	0,191	0,682
	0,382	0,747	0,418	0,653
	0,686	0,686	0,557	0,691
		0,686	0,686	



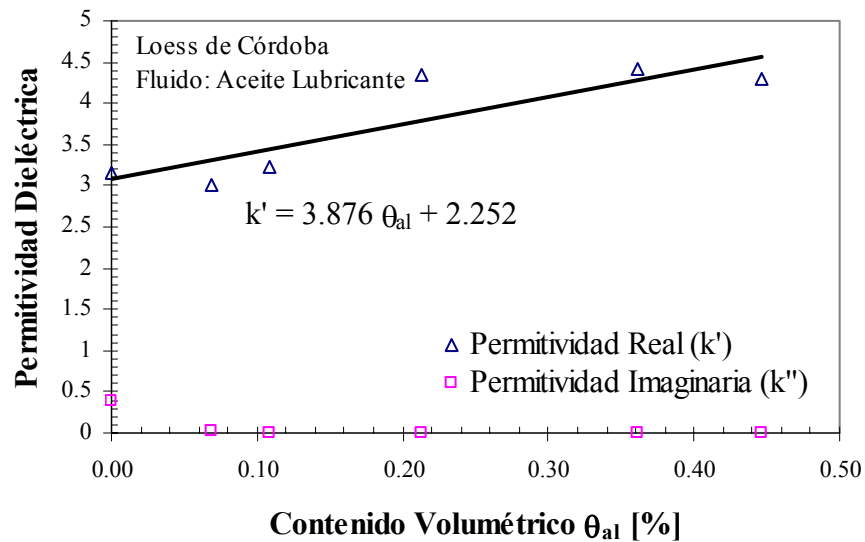
**Figura 9.29:** Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medida en muestras de arena silícea. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.



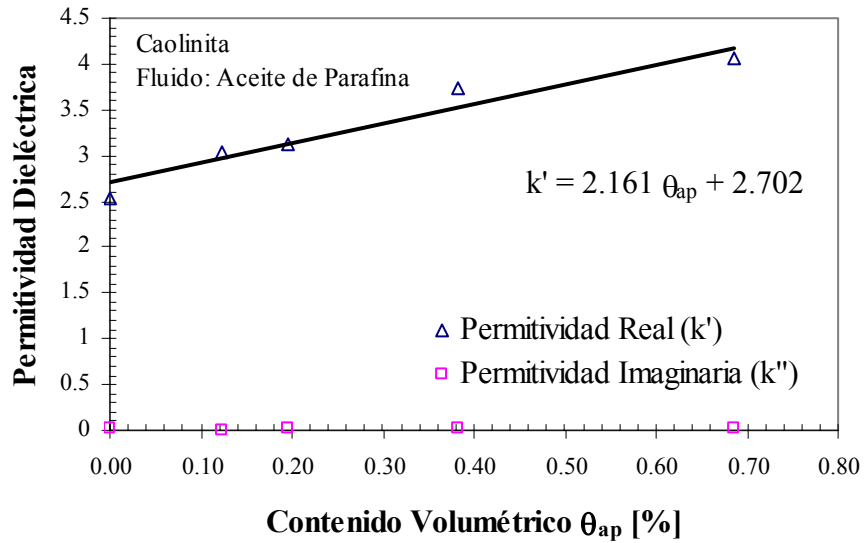
**Figura 9.30:** Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medida en muestras de arena silícea. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.



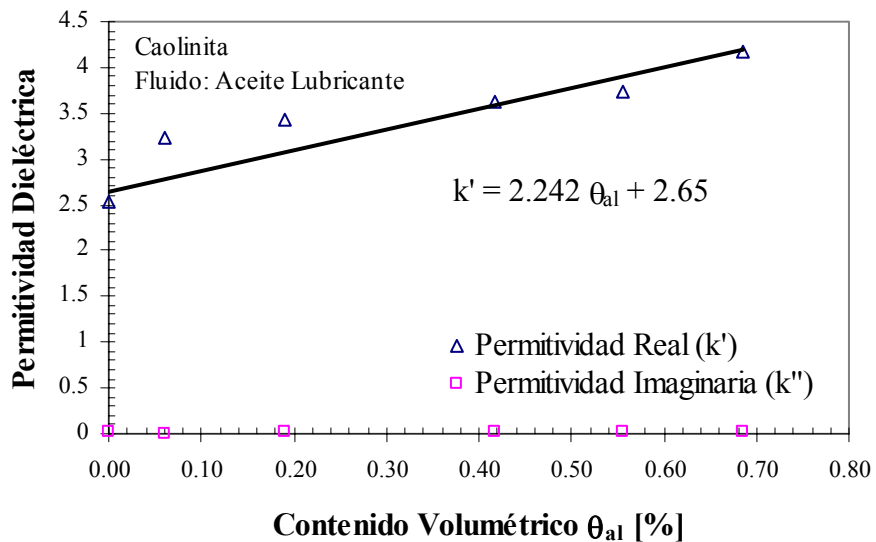
**Figura 9.31:** Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de loess. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.



**Figura 9.32:** Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de loess. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.



**Figura 9.33:** Influencia del contenido volumétrico de aceite de parafina en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de caolinita. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.



**Figura 9.34:** Influencia del contenido volumétrico de aceite lubricante en la permitividad dieléctrica real  $k'$  e imaginaria  $k''$  medidas en muestras de caolinita. Aproximación de los resultados mediante una regresión lineal.

A partir de las Figuras 9.29 a 9.34 puede notarse que la permitividad real medida en las mezclas de caolinita y loess con el aceite de parafina y lubricante resultó mayor que en el caso de las muestras de arena. Sin embargo, las muestras de loess y caolinita tuvieron más alta porosidad, lo que significaría que para similares contenidos volumétricos de contaminante las mismas tienen mayor cantidad de aire, por lo que en estos casos  $k'$  debería ser inferior. Una explicación para este comportamiento puede atribuirse a los efectos de la mineralogía de las partículas. En las muestras de arena, en general la permitividad real se encuentra entre 4,80 y 5,60 (Capítulo 5). Por otro lado, Rinaldi y Francisca (1999b) determinaron que para el loess de Córdoba la permitividad dieléctrica real de las partículas se encuentra entre 5,26 y 6,58. En este tipo de suelo, los componentes principales que favorecen el incremento de  $k'$  son las fracciones arcillosas y el carbonato de calcio  $\text{CO}_3\text{Ca}$  ( $k' = 7,40 - 8,70$ ) que es el cementante natural de este tipo de suelo. Parkhomenko (1967) determinó que las partículas de caolinita  $k'$  puede alcanzar valores de hasta 9,10.

### ***9.5.1 Evaluación de los Modelos de Mezclas para Suelos con Fluidos Orgánicos***

Para predecir la permitividad dieléctrica de los suelos contaminados con fluidos orgánicos utilizando las formulas de mezcla presentadas en la Tabla 9.1, fue necesario extender los modelos para mezclas de tres fases (partículas, contaminante y aire). Este procedimiento fue similar al adoptado para los suelos húmedos no saturados. Es decir, se asumió en primer lugar que el aire se encontraba disperso en el contaminante, y posteriormente que las partículas de suelo se encontraban dispersas en la mezcla aire-contaminante obtenida previamente. La Tabla 9.4 resume los valores de permitividad dieléctrica adoptados para cada una de las fases. La componente imaginaria de la permitividad dieléctrica se asumió como  $k'' = 0$ . Además, se utilizaron en el cómputo de la respuesta de los modelos la porosidad ( $n$ ) y el contenido volumétrico del contaminante ( $\theta$ ) determinados en forma experimental. En las Tablas 9.5 a 9.7 se compara la permitividad real calculada y medida para la arena silícea, loess y caolinita utilizando los distintos modelos de la Tabla 9.1.

**Tabla 9.4:** Permitividad real ( $k'$ ) de las distintas fases del suelo contaminado utilizadas en la evaluación de los modelos de mezcla para simular los resultados experimentales.

Componente	$k'$	Referencia
Aire	1	-
Partículas de arena	4,5	Parkhomenko (1967)
Partículas de caolinita	9,1	Parkhomenko (1967)
Partículas de loess	6,5	Rinaldi y Francisca (1999b)
Aceite de parafina	2,01	Figura 9.5
Aceite lubricante	2,46	Figura 9.6

**Tabla 9.5:** Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en arena silíceica con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.

Fluido	$\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	n cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Permitividad Real [ $k'$ ]								
			Medido	SM	CRIM	LY	Log	WR	R	BHS	DL
Aire	-	0,415	2,23	3,63	3,19	3,03	2,71	2,62	2,62	2,70	2,93
Aceite de Parafina	0,039	0,485	2,33	3,36	2,92	2,77	2,47	2,44	2,40	2,77	2,57
	0,065	0,494	2,51	3,34	2,92	2,77	2,48	2,46	2,41	2,82	2,56
	0,092	0,513	2,35	3,28	2,87	2,73	2,45	2,44	2,38	2,87	2,49
	0,146	0,430	2,61	3,71	3,34	3,20	2,93	2,94	2,83	3,01	3,10
	0,225	0,406	2,66	3,90	3,58	3,47	3,22	3,26	3,11	3,21	3,38
	0,275	0,457	2,59	3,72	3,41	3,29	3,06	3,11	2,96	3,25	3,16
	0,323	0,441	3,00	3,84	3,56	3,46	3,25	3,30	3,14	3,38	3,34
	0,447	0,447	3,25	3,94	3,73	3,65	3,51	3,54	3,40	3,62	3,52
Aceite Lubricante	0,033	0,446	2,48	3,54	3,11	2,96	2,65	2,61	2,57	2,40	2,82
	0,057	0,425	2,49	3,67	3,26	3,11	2,81	2,79	2,71	2,47	3,01
	0,085	0,435	2,53	3,67	3,27	3,13	2,83	2,84	2,74	2,55	3,02
	0,160	0,470	2,52	3,62	3,25	3,12	2,85	2,92	2,77	2,75	2,99
	0,198	0,505	3,31	3,52	3,16	3,04	2,78	2,86	2,70	2,83	2,86
	0,255	0,515	2,88	3,56	3,23	3,11	2,88	2,98	2,80	3,44	2,94
	0,335	0,522	3,91	3,64	3,36	3,26	3,05	3,16	2,97	3,62	3,10
	0,477	0,477	3,78	4,05	3,90	3,85	3,75	3,79	3,66	3,82	3,72
Error relativo (%)			-	17.8	10.8	8.8	7.6	7.3	8.0	5.9	8.5

**Tabla 9.6:** Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en caolinita con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.

Fluido	$\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	n cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Permitividad Real [ $k'$ ]								
			Medido	SM	CRIM	LY	Log	WR	R	BHS	DL
Aire	-	0,415	2,54	5,74	4,75	4,38	3,64	3,24	3,24	2,03	4,32
Aceite de Parafina	0,123	0,734	3,05	3,28	2,52	2,39	1,96	1,93	1,87	2,23	0,89
	0,195	0,740	3,13	3,30	2,58	2,37	2,04	2,03	1,94	2,36	0,96
	0,382	0,747	3,73	3,44	2,79	2,60	2,28	2,31	2,17	2,67	1,24
	0,691	0,691	4,05	4,20	3,66	3,49	3,21	3,22	3,00	3,32	2,48
Aceite Lubricante	0,061	0,798	3,22	2,73	2,08	1,91	1,65	1,64	1,60	2,18	0,08
	0,191	0,682	3,44	3,83	3,06	2,82	2,40	2,42	2,25	2,52	1,77
	0,418	0,653	3,62	4,42	3,75	3,54	3,14	3,22	2,92	3,16	2,73
	0,557	0,691	3,73	4,32	3,76	3,59	3,27	3,35	3,07	3,47	2,67
	0,686	0,686	4,17	4,55	4,09	3,96	3,71	3,75	3,49	3,83	3,08
Error Relativo (%)			-	22.5	20.9	23.4	28.9	26.8	31.0	20.5	54.1

**Tabla 9.7:** Aproximación de los modelos de mezcla (Tabla 9.1) a la permitividad real medida, en loess con diferentes contenidos volumétricos de aceite de parafina y aceite lubricante.

Fluido	$\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	n cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Permitividad Real [ $k'$ ]								
			Medido	SM	CRIM	LY	Log	WR	R	BHS	DL
Aire	-	0,415	3,15	3,63	3,19	3,03	2,71	2,62	2,62	2,17	2,93
Aceite de Parafina	0,078	0,588	3,22	2,93	2,52	2,38	2,13	2,13	2,09	2,29	2,00
	0,137	0,637	3,21	2,77	2,39	2,27	2,04	2,07	2,01	2,38	1,80
	0,276	0,571	4,48	3,21	2,86	2,75	2,52	2,58	2,46	2,66	2,45
	0,385	0,592	4,36	3,23	2,92	2,82	2,62	2,69	2,56	2,81	2,52
	0,565	0,565	4,05	3,53	3,32	3,25	3,11	3,15	3,03	3,20	3,00
Aceite Lubricante	0,068	0,641	3,01	2,72	2,32	2,19	1,96	1,99	1,94	2,30	1,70
	0,109	0,638	3,24	2,79	2,40	2,28	2,05	2,09	2,02	2,43	1,82
	0,213	0,583	4,35	3,19	2,83	2,71	2,47	2,56	2,41	2,65	2,42
	0,361	0,520	4,41	3,69	3,43	3,33	3,14	3,24	3,05	3,11	3,17
	0,576	0,576	4,29	3,75	3,60	3,55	3,46	3,50	3,39	3,53	3,35
Error Relativo (%)			-	9.8	17.8	20.8	27.1	26.9	29.9	22.5	31.3



A los fines de evaluar la precisión con que cada uno de los modelos aproxima los valores medidos, se definió una función error (*RE*) como el promedio de los valores absolutos del error relativo de cada medición. En la arena silícea, el menor *RE* se obtuvo con los modelos *BHS* y *WR* (5,9 % y 7,3 %) mientras que las mayores dispersiones se obtuvieron con el modelo *SM* (17,8 %). Para el caso de la caolinita, los modelos *BHS* (*RE* = 20,5 %) y *CRIM* (*RE* = 20,9 %) fueron los que mejor aproximaciones obtuvieron. Finalmente, el mejor ajuste en loess se obtuvo con los modelos *SM* y *CRIM* (*RE* = 9,8 % y *RE* = 17,8 % respectivamente). Si se consideran todas las muestras ensayadas, los modelos que mejor aproximan los resultados son el *BHS* con *RE* = 14,6 % y el *CRIM* con *RE* = 15,5 %. Sin embargo, ya que la diferencia entre el ajuste de ambos modelos no es significativa (Capítulo 5), es preferible utilizar el modelo *CRIM* debido a su mayor simplicidad.

**Tabla 9.8:** Influencia del contenido volumétrico, porosidad, mineralogía de las partículas, y tipo de fluido orgánico en la permitividad real de la arena silícea, loess y caolinita mezclada con fluidos no polares (expresado en porcentaje %) de acuerdo al modelo *CRIM*.

Parámetro	Rango de Variación	Variación de $k'$ (%)
Contenido Volumétrico	0 a 0,70 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	27
Porosidad	Arena silícea	0,41 a 0,54 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
	Loess	0,45 a 0,64 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
	Caolinita	0,45 a 0,80 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
$k'$ de los Minerales	4,5 a 9,1	36
$k'$ de los Fluidos Orgánicos	2,01 a 2,46	7

La Tabla 9.8 presenta un análisis de sensibilidad respecto de la influencia del contenido volumétrico, del tipo de contaminante, de la porosidad del suelo, y de la composición mineralógica en la permitividad dieléctrica real de suelos contaminados. Los resultados obtenidos muestran que la mineralogía y la porosidad de las muestras son los parámetros más relevantes. Asimismo, resulta evidente que es muy difícil diferenciar el tipo de orgánico presente en el suelo a partir de mediciones dieléctricas debido a que  $k'$  muestra menor dependencia de este parámetro respecto del resto. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, la potencial aplicación de las mediciones dieléctricas para estudiar suelos contaminados se encontraría restringida a monitorear el derrame de contaminantes o procesos

de decontaminación, debido al mayor contraste de entre la permitividad de un suelo limpio y contaminado.

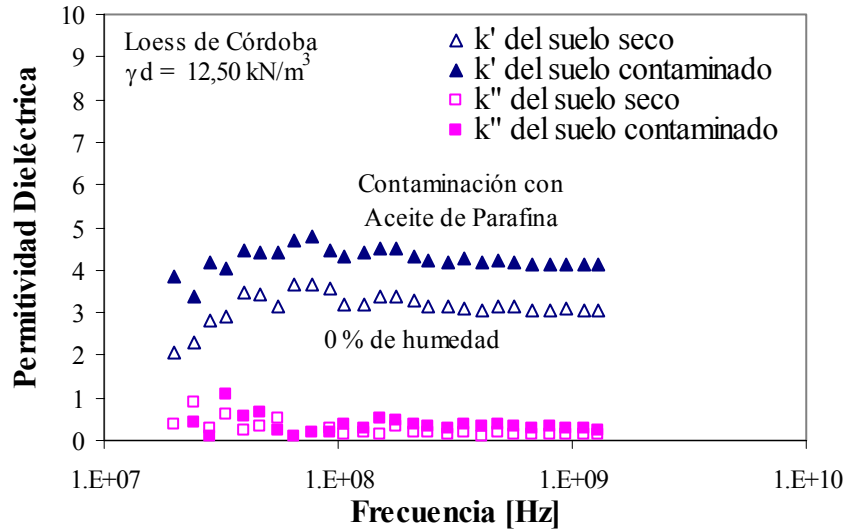
## **9.6 INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN EN LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA DE LOS SUELOS SECOS Y PARCIALMENTE SATURADOS**

Si se introduce un contaminante orgánico en un suelo, el mismo se aloja en los vacíos, produciendo un cambio en las propiedades dieléctricas. Este cambio en  $k^*$  se produce en los suelos no saturados debido al desplazamiento del aire de los poros y consecuente saturación del suelo con el contaminante (Capítulo 6). También se obtendrían cambios en  $k^*$  si en suelos saturados se produce un reemplazo del agua de los poros por el contaminante. Para determinar si es posible medir ese cambio en  $k^*$  se ensayaron muestras de loess inalteradas mientras se producía la contaminación del suelo. Para ello, se tallaron muestras aproximadamente cúbicas de loess de 3 cm de lado, y mientras se medía  $k^*$  mediante el procedimiento descrito en el Capítulo 7, se introdujo el contaminante en la parte inferior de la muestra. De esta forma, se determinó el cambio en la permitividad del suelo en función del tiempo a medida que aumentaba la saturación del mismo con el contaminante orgánico.

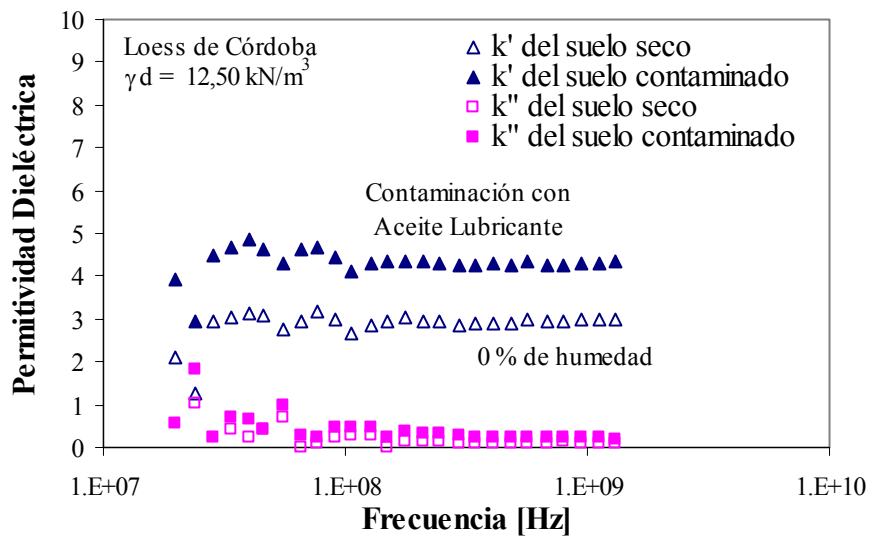
El desplazamiento del aire de los poros del suelo por el contaminante se debió a efectos capilares. En el Capítulo 8 se estudió el desplazamiento de fluidos no miscibles mediante acción capilar, se analizaron los factores que afectan la saturación residual y se mostró el efecto de la distribución espacial de poros en la formación de ganglias. La presencia de ganglias o contaminación residual se produce durante el desplazamiento del contaminante. En estos casos, la distribución de fases (aire, contaminante y agua) no es homogénea en toda la muestra lo cual podría afectar las propiedades dieléctricas de la misma (Endres y Knight, 1991; Endres y Redman, 1993, Nguyen, 1999).

En la Figura 9.35 se muestra el resultado obtenido en la medición de la permitividad dieléctrica antes y después de la contaminación con aceite de parafina en una muestra inalterada de loess, a la cual se le extrajo previamente la humedad natural mediante secado en estufa. En la Figura 9.36 se presentan los mismos resultados utilizando como contaminante el aceite lubricante. El grado de saturación que se alcanzó en ambos caso se encuentra muy próximo al 100%. Observe que el efecto de la contaminación produjo un incremento en  $k'$  y

muy leves modificaciones en  $k''$ . El incremento en la componente real con la saturación para el loess seco fue tratado en el Apartado 9.5 de este Capítulo.



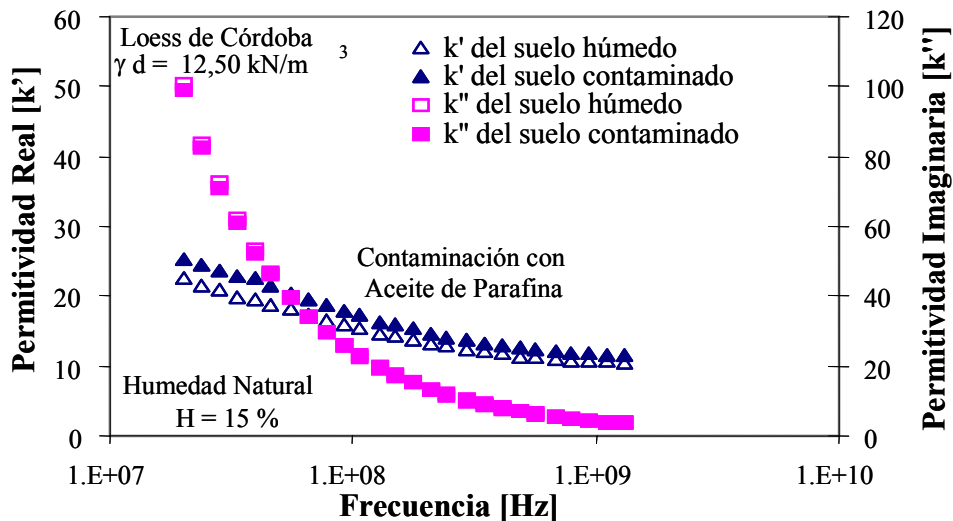
**Figura 9.35:** Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess seco en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite de parafina.



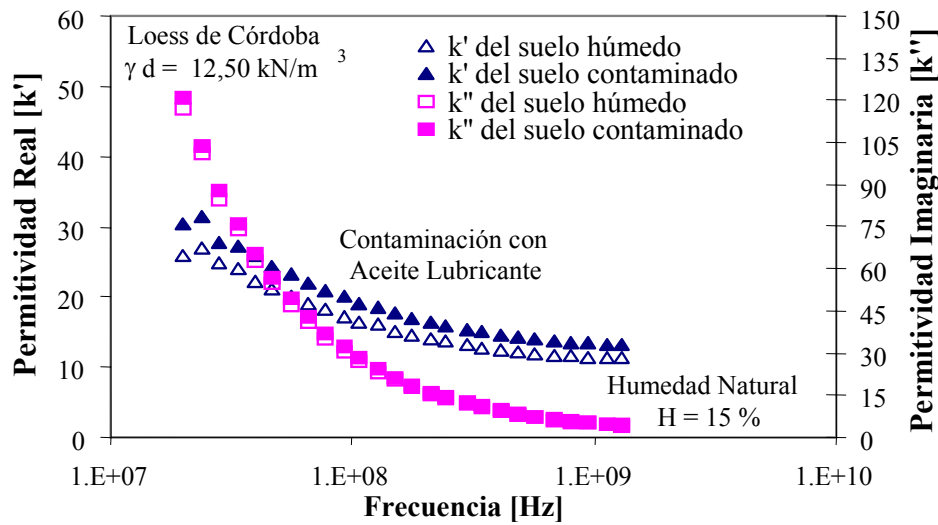
**Figura 9.36:** Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess seco en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite lubricante.

En las Figuras 9.37 y 9.38 se presentan los resultados obtenidos cuando los aceites de parafina y lubricante respectivamente fueron introducidos en muestras de loess inalteradas en estado de humedad natural. En ambos casos se observó un leve incremento en el valor medido de  $k'$ , lo cual es producido por el reemplazo del aire ( $k' = 1$ ) por el contaminante ( $k' = 2,01$  y  $2,43$  respectivamente). El efecto de la contaminación en  $k''$  también parece ser despreciable cuando el suelo se encuentra húmedo. Esto se debe a que los iones presentes en el suelo no tienen posibilidad de aumentar su movilidad por causa del contaminante (lo cual ocurriría si en lugar de adicionar un fluido no polar se hubiera introducido agua). Por esta causa, no se producen variaciones en la conductividad de la mezcla resultando en cambios muy poco significativos en la componente imaginaria  $k''$ .

Los cambios observados en  $k^*$  podrían posibilitar en suelo semisaturados la detección de fluidos orgánicos mediante ondas electromagnéticas (por ejemplo con el georadar). En el Capítulo 11 se presenta un estudio de la factibilidad de detectar orgánicos en el suelo utilizando métodos geofísicos basados en ondas electromagnéticas, y se discuten los límites de detección en estudios in situ.

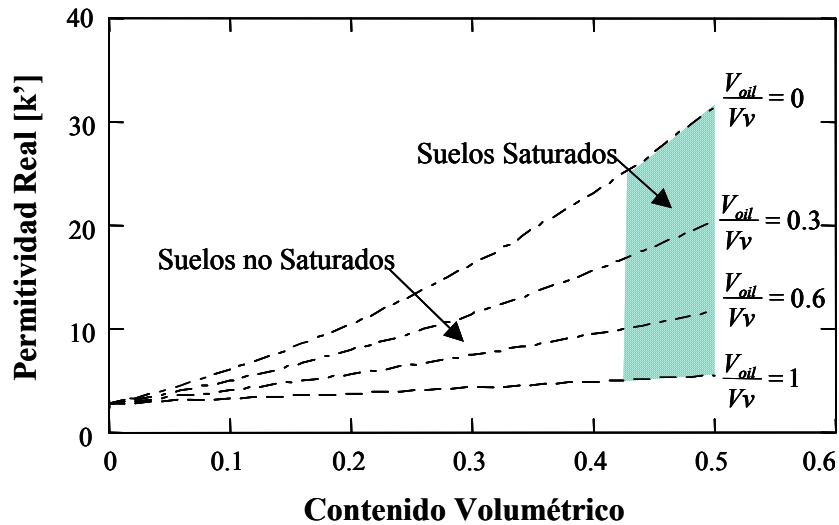


**Figura 9.37:** Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess con humedad natural en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite de parafina.



**Figura 9.38:** Variación de la permitividad dieléctrica real e imaginaria de una muestra inalterada de loess con humedad natural en función de la frecuencia, antes y después de la contaminación con aceite lubricante.

En la Figura 9.39 se muestra la variación de la permitividad dieléctrica de un suelo típico (ej. arena) en función del contenido volumétrico de agua y aceite de parafina calculada mediante el modelo CRIM. Se utilizó este modelo con el objeto de mostrar el comportamiento genérico que se observa en suelos a frecuencias superiores a los 200 MHz, y porque permite aproximar correctamente los valores de permitividad calculados a los determinados en forma experimental tal como fue demostrado en los Apartados 9.4.1 y 9.5.1. Para la evaluación del modelo se utilizaron los mismos parámetros adoptados en el Apartado 9.4.1. Se extendió el modelo CRIM para mezclas compuestas por cuatro fases (partícula, aire, agua y contaminante), y se calculó  $k'$  en función del contenido volumétrico para el 0, 30, 60 y 100% del volumen de los poros ocupados por el aceite de parafina. Se observa que  $k'$  aumenta con el contenido volumétrico y que las más altas permitividades se obtienen en mezclas de arena-agua mientras que las más bajas se obtienen para las mezclas arena-aceite de parafina. Observe que para una muestra de suelo con un determinado contenido volumétrico de fluido intersticial, permitividades dieléctricas inferiores a las determinadas en mezclas suelo agua indican la presencia de contaminantes orgánicos.



**Figura 9.39:** Variación de la permitividad dieléctrica real de la arena en función del contenido volumétrico del fluido intersticial. Valores calculados con el modelo de CRIM extendido para cuatro fases considerando distintos niveles de contaminación.

## 9.7 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se presentaron los resultados experimentales de mediciones de permitividad dieléctrica en fluidos, suelos secos, y suelos con distintos contenidos de agua y de contaminantes orgánicos. Se evaluaron y analizaron los resultados obtenidos mediante modelos de mezclas. Finalmente, se determinó la influencia de la contaminación del suelo en la permitividad dieléctrica del mismo. De los resultados obtenidos se concluye:

- La componente real  $k'$  de los contaminantes orgánicos presenta valores bajos ( $k' = 2,01$  para el aceite de parafina y  $k' = 2,46$  para el aceite lubricante) y la componente imaginaria  $k''$  resulta próxima a cero. La frecuencia, desde el megahertz hasta el gigahertz, no tiene ningún efecto en las propiedades dieléctricas de los mismos (Figuras 9.5 y 9.6). Por lo tanto, no es posible observar ningún mecanismo de relajación en el intervalo de frecuencias estudiado.
- En los suelos secos, tampoco es posible observar ningún mecanismo de relajación. Las propiedades dieléctricas de la mezcla dependen de la composición volumétrica de cada

una de las fases (porosidad o densidad del suelo) y de la permitividad de las partículas de suelo y del aire.

- En los suelos húmedos, se distinguen dos comportamientos diferentes. En las muestras de arena, las cuales no tienen posibilidad de desarrollar dobles capas de espesores significativos, las propiedades dieléctricas se mantienen constantes en el intervalo de frecuencias estudiado. Además, las muestras de arena con mayores contenidos de agua muestran permitividades reales más altas. En las muestras de loess y caolinita, en donde la presencia de la fracción arcillosa del suelo posibilita el desarrollo de dobles capas, la permitividad dieléctrica de las mismas varían en función de la frecuencia. La polarización de la doble capa, se explica mediante un mecanismo del tipo Maxwell-Wagner. En estos suelos también se produce un aumento de  $k'$  y  $k''$  con el contenido volumétrico de agua.
- La permitividad dieléctrica de suelos húmedos puede simularse utilizando distintos modelos de mezclas. Para la modelación de los resultados es necesario extender los modelos para mezclas de tres fases (partículas, agua y aire). A partir del estudio realizado, se obtuvo que no es posible encontrar un único modelo de mezclas para representar la respuesta dieléctrica de los suelos. Para muestras de arena con bajos contenidos de humedad los modelos CRIM, Looyenga y BHS son los que mejor aproximan las mediciones. Para altos contenidos volumétricos de agua, el modelo que mejor representan los datos experimentales es el modelo lineal. Para las muestras de loess, el modelo lineal fue el que mejor aproximó las mediciones realizadas. En las muestras de caolinita el modelo CRIM, Looyenga y el propuesto por De Looer fueron los que presentaron menores dispersiones respecto a los valores experimentales. Para los tres tipos de suelos estudiados el modelo propuesto por Wang y Schmutge representó muy bien las mediciones, sin embargo, esto se debe a que el modelo posee un parámetro adicional que permite aproximar los valores calculados a las mediciones realizadas. La modelación de suelos finos en estado de saturación parcial resulta difícil, ya que es extremadamente complejo representar en forma adecuada la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en forma simultánea.

- Las propiedades dieléctricas de las mezclas de suelos secos y fluidos orgánicos resultan independientes de la frecuencia (desde el megahertz al gigahertz). En todos los suelos  $k'$  aumentó con el contenido volumétrico de contaminantes. Este incremento resultó dependiente de las propiedades dieléctricas del contaminante ya que el incremento fue más importante en las mezclas con aceite lubricante ( $k' = 2,46$ ) que en las mezclas con aceite de parafina ( $k' = 2,01$ ). Este resultado mostró la posibilidad de diferenciar distintos tipos de fluidos orgánicos mediante mediciones dieléctricas. Sin embargo, a los fines prácticos las variaciones en  $k'$  son más sensibles a cambios en la porosidad del suelo y a la influencia de la mineralogía de las partículas que a las propiedades dieléctricas de los contaminantes (Tabla 9.8). La permitividad real de muestras de arena contaminadas resultó inferior que la del loess y caolinita contaminadas (para similares contenidos volumétricos del fluido intersticial). Este comportamiento es producido por el efecto de la mineralogía de las partículas, ya que las partículas de loess y caolinita estudiadas presentan componentes  $k'$  superiores a los de la arena. Para las muestras de arena contaminadas con orgánicos el modelo de mezcla lineal aproxima correctamente los datos experimentales cuando el contenido de contaminante es elevado. Por otro lado, los modelos BHS y CRIM son los que mejor predicen las propiedades dieléctricas de los suelos contaminados.
  
- Cuando se produce la contaminación de un suelo con un fluido orgánico, ocurre un cambio en las propiedades dieléctricas de la mezcla. Este cambio en  $k^*$  es producido por el reemplazo del aire o agua de los poros del suelo por el contaminante. En los suelos parcialmente saturados, se produce un reemplazo de aire por contaminante resultando en un aumento de  $k'$ . La componente imaginaria  $k''$  prácticamente no sufre modificaciones porque el contaminante no puede hidratar los iones del suelo, ni aumentar su movilidad.
  
- El aumento de  $k'$  en las mezclas de suelo con distintos contenidos volumétricos de contaminantes orgánicos es muy inferior al que se obtiene en el mismo suelo cuando se mezcla con agua. Por lo tanto, si se conoce el grado de saturación y porosidad del suelo mediante mediciones dieléctricas es posible detectar la presencia de contaminantes orgánicos. Para un determinado contenido volumétrico, valores de  $k'$



inferiores a los obtenidos en mezclas de suelo y agua indican la presencia de contaminantes orgánicos.

## CAPÍTULO 10

### EVALUACIÓN LA LIMPIEZA DE SUELOS CONTAMINADOS MEDIANTE MEDICIONES DIELECTRICAS

#### 10.1 INTRODUCCIÓN

Las más importantes técnicas utilizadas actualmente para la remediación de suelos contaminados con fluidos orgánicos son la bioremediación o biodegradación, la extracción mediante flujo de vapor, el lavado de suelos con surfactantes y alcoholes y la vitrificación in situ (ej. Arman, 1992; Grubb y Sitar, 1995).

Cuando se remueven contaminantes orgánicos del suelo se produce el desplazamiento del mismo por otro fluido o por vapor de agua. Debido a que los fluidos orgánicos son no miscibles con el agua, durante la extracción de los mismos es necesario que se desplacen las interfases entre ambos fluidos. El desplazamiento de interfases esta gobernado por fuerzas de origen capilar, las cuales dependen de las tensiones interfaciales y del ángulo de contacto entre los fluidos y la superficie sólida de las partículas de suelo (Capítulos 2 y 3). Disminuyendo las tensiones interfaciales puede favorecerse el desplazamiento y la recuperación de contaminantes durante la limpieza del suelo. En el Capítulo 8 se realizó un análisis numérico del desplazamiento de fluidos no miscibles en medios porosos. Mediante este estudio se demostró la importancia de considerar la distribución geométrica de los tamaños de los poros del suelo en el desplazamiento de un contaminante orgánico durante la limpieza.

Debido a los efectos perjudiciales de la contaminación del suelo y del ambiente en general, resulta de interés detectar y evaluar tanto la presencia de contaminantes como la remediación de los sitios contaminados. En el Apartado 9.4 se estudiaron las propiedades dieléctricas de los suelos contaminados con fluidos orgánicos, lo cual resulta de significativa importancia a los fines de evaluar la detección y limpieza de los componentes orgánicos en el suelo. En este aspecto se presentó el efecto de la contaminación sobre  $k'$  y  $k''$  para distintos tipos de suelos y

se utilizaron diferentes modelos de mezclas en el análisis de los resultados experimentales. A partir de ello, se demostró que conociendo la permitividad compleja del suelo y el contenido volumétrico del fluido intersticial es posible detectar la presencia de contaminantes orgánicos.

Los objetivos del presente estudio son: monitorear la limpieza de un suelo contaminado con fluidos orgánicos utilizando mediciones dieléctricas, verificar la posibilidad de cuantificar la variación del contenido volumétrico del contaminante en los poros del suelo durante la extracción del orgánico, determinar la potencial aplicación de las mediciones dieléctricas para comparar la eficiencia de los distintos métodos de extracción de contaminantes, y verificar la presencia de contaminante ocluido en el suelo durante la limpieza. Para la consecución de estos objetivos se prepararon mezclas de arena silíceo con aceite de parafina y aceite lubricante. Estas mezclas fueron colocadas en probetas de 160 ml modificadas para producir un flujo del agente de limpieza desde la parte inferior de las muestras. Las técnicas de limpieza utilizadas para la remoción de los contaminantes fueron el lavado mediante flujo de agua, de agua con detergente, de agua con detergente y alcohol, y flujo de vapor de agua. Durante la aplicación de cada una de las técnicas de remediación se realizaron mediciones dieléctricas en las muestras de suelo.

Asimismo, se utilizaron las curvas de variación de  $k'$  con el contenido volumétrico de cada uno de los fluidos utilizados, y mediante la ayuda de los modelos de mezclas volumétricos, se evaluó la limpieza del suelo. Para ello, se analizó y calculó para cada una de las muestras ensayadas la cantidad de contaminante que fue reemplazado por el agente limpiante durante la recuperación del hidrocarburo. De esta forma, a través del cálculo de la variación del contenido de orgánico en el suelo durante la limpieza, se estimó la eficiencia obtenida en la remoción del contaminante para cada una de las técnicas de limpieza utilizadas.

## **10.2 PERMITIVIDAD DIELECTRICA DEL SUELO Y LOS AGENTES DE LIMPIEZA**

La determinación de la permitividad dieléctrica del suelo con los agentes de limpieza resulta necesaria a los fines de evaluar la eficacia de la remediación del suelo mediante mediciones dieléctricas. El objetivo que se busca es poder determinar la variación de la permitividad dieléctrica del suelo con el contenido volumétrico de cada uno de los fluidos

utilizados en la limpieza. Estos resultados permitirán estimar más adelante, la eficiencia del desplazamiento del orgánico por cada uno de los agentes de limpieza.

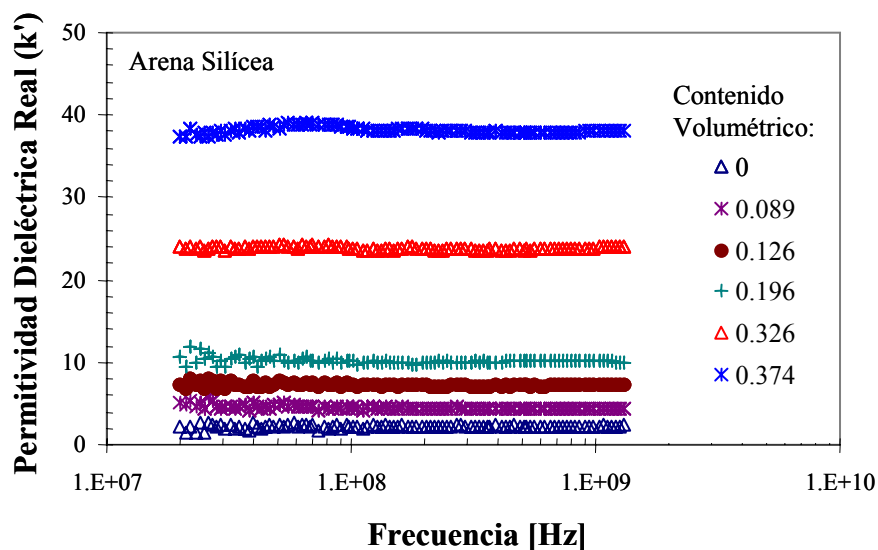
Para la limpieza del suelo se utilizaron agua deionizada, una solución de agua deionizada (96%) con detergente (4%), y una solución de agua deionizada (89,7%) con detergente (1,8%) e isopropil alcohol (8,5%). Estos fluidos fueron mezclados en proporciones volumétricas controladas con arena sílicea. Las mezclas obtenidas fueron homogeneizadas y compactadas en el molde de medición determinándose el contenido volumétrico del fluido utilizado mediante el procedimiento descrito en el Apartado 7.3.3. La permitividad dieléctrica compleja de las muestras se midió utilizando el equipo Analizador de Redes HP8752A y la metodología de ensayo descrita en el Capítulo 7. En la Tabla 10.1 se presentan el contenido volumétrico de los fluidos utilizados y la porosidad de cada una de las muestras ensayadas.

**Tabla 10.1:** Contenido volumétrico y porosidad de las muestras de suelos ensayadas con la solución agua-detergente y agua-detergente-alcohol.

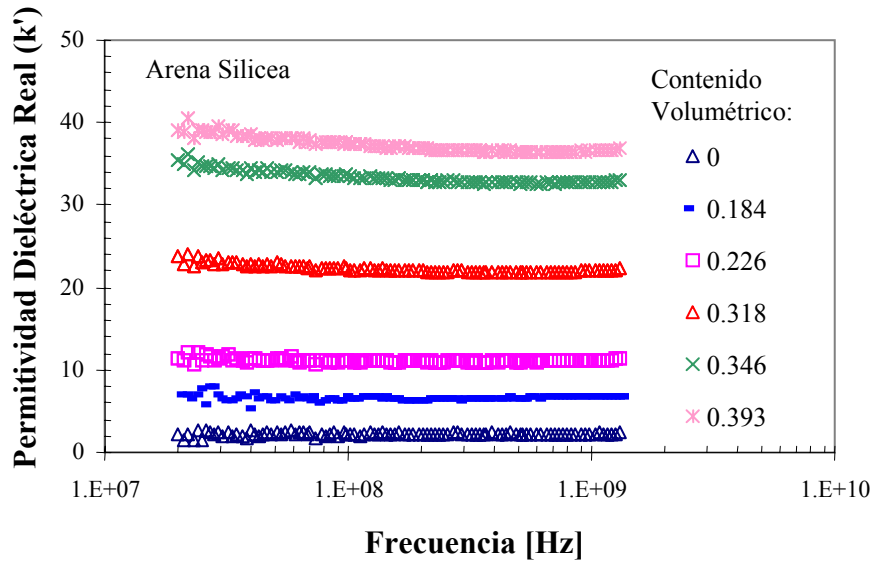
Suelo	Agua (96%) – Detergente(4%)		Agua (89,7%) – Detergente (1,8%) – Isopropil Alcohol (8,5%)	
	$\theta$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	n [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	$\theta$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	n [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
Arena	0,044	0,415	0,033	0,414
	0,049	0,514	0,047	0,435
	0,051	0,524	0,070	0,484
	0,092	0,565	0,087	0,505
	0,129	0,484	0,129	0,470
	0,201	0,557	0,184	0,462
	0,263	0,421	0,226	0,562
	0,334	0,460	0,318	0,491
	0,383	0,513	0,346	0,529
	0,390	0,390	0,397	0,400

En las Figuras 10.1 y 10.2 se presentan la variación de la permitividad dieléctrica con la frecuencia, para mezclas de arena sílicea con diferentes contenidos volumétricos de agua

(96%) - detergente (4%), y agua (89,7%) - detergente (1,8%) - isopropil alcohol (8,5%) respectivamente. Se observa que las permitividades dieléctricas mostraron una pequeña dispersión en función de la frecuencia. Este efecto se produce por el desplazamiento restringido, en los poros del suelo, de los iones que contiene el detergente (polarización interfacial de Maxwell-Wagner), y debido fundamentalmente al comienzo de la relajación de las moléculas del alcohol (Figura 9.3) (polarización por orientación). La dispersión observada fue más importante en las mezclas de arena silícea con agua-detergente-alcohol (Figura 10.2), ya que el efecto producido por los iones del detergente resultó menos importante que el producido por la polarización de las moléculas del isopropil alcohol. Note que en ambos casos, para frecuencias mayores a los 200 MHz, la permitividad dieléctrica permanece prácticamente constante.

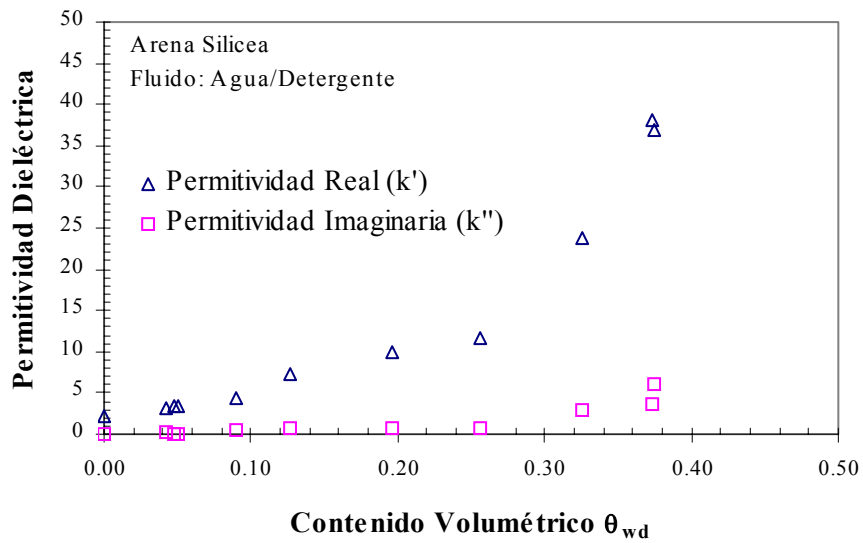


**Figura 10.1:** Influencia del contenido volumétrico de agua (96%)-detergente (4%) en la permitividad dieléctrica real de la arena silícea entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.

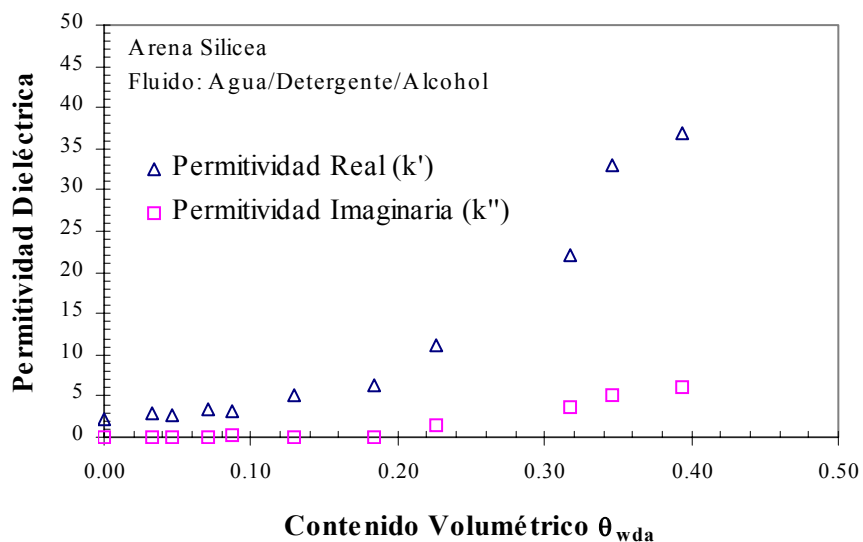


**Figura 10.2:** Influencia del contenido volumétrico de agua (89,7%)-detergente (1,8%)-isopropil alcohol (8,5%) en la permitividad dieléctrica real de la arena silicea entre las frecuencias de 20 MHz y 1,3 GHz.

En las Figuras 10.3.a y 10.3.b se muestra la variación de la permitividad dieléctrica en mezclas de arena silicea con diferentes contenidos volumétricos de agua-detergente y agua-detergente-alcohol respectivamente para una frecuencia de 200 MHz. En ambos casos la permitividad real aumenta con el contenido volumétrico del fluido siendo ligeramente más importante este aumento para el caso del agua con detergente respecto de las mezclas con la solución de alcohol. Este comportamiento se debe a la menor permitividad real del alcohol respecto del agua. Note que esta figura es sólo válida para la frecuencia de medición, debido a las dispersiones observadas en el espectro de frecuencias (Figuras 10.1 y 10.2). Sin embargo, para frecuencias superiores a los 200 MHz, las permitividades de las mezclas resultaron prácticamente constantes, por lo cual los resultados mostrados en la Figura 10.3 pueden extenderse para frecuencias entre 200 MHz y 1,3 GHz.



(a)



(b)

**Figura 10.3:** a) Permittividad dieléctrica de mezclas de arena silicea con diferentes contenidos volumétricos de una solución agua (96%)-detergente (4%); b) Permittividad dieléctrica de mezclas de arena silicea con diferentes contenidos volumétricos de una solución agua (89,7%)-detergente (1,8%)-isopropil alcohol (8,5%).

### 10.3 EVALUACIÓN DEL LAVADO DEL SUELO MEDIANTE FLUJO DE FLUIDOS LIMPIANTES

Durante el lavado de un suelo contaminado con orgánicos, dentro del mismo se produce el desplazamiento del contaminante por el fluido utilizado en la limpieza. El objetivo del

presente estudio es monitorear, mediante mediciones dieléctricas del suelo, el desplazamiento de contaminantes orgánicos y el reemplazo de los mismos por el fluido utilizado para la limpieza, a partir de la medición de la permitividad dieléctrica del suelo. Como la permitividad compleja depende de la composición volumétrica de las fases presentes en una mezcla (Capítulo 5), es necesario determinar los cambios de la permitividad de la mezcla para poder evaluar el desplazamiento del contaminante.

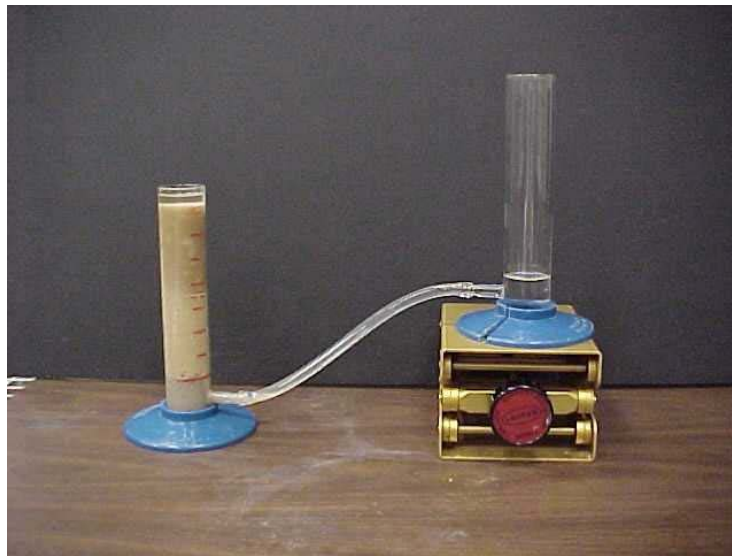
### **10.3.1 Procedimiento Experimental**

El suelo utilizado en este experimento fue la arena silícea, la cual se contaminó con el aceite de parafina y el aceite lubricante, cuyas principales propiedades físicas fueron presentadas en el Capítulo 7. Los fluidos utilizados para la limpieza fueron: agua deionizada, la solución agua-detergente y la solución agua-detergente-alcohol descritos en el Apartado 10.2. Se realizaron dos series de experimentos para evaluar el desplazamiento de los orgánicos en el suelo durante la limpieza. En la primer serie, se realizó la limpieza de muestras de arena silícea contaminadas de 35 mm de diámetro y 50 mm de altura. En estas muestras se evaluó la extracción del contaminante a partir de la variación de la permitividad dieléctrica del suelo en función del volumen de fluido limpiante que atravesaba las muestras. En la segunda serie, se realizó la limpieza de muestras de arena silícea contaminadas de 35 mm de diámetro y 120 mm de altura. En este caso, se midió la variación de la permitividad dieléctrica de la muestra a distintas alturas durante la limpieza del suelo.

Las muestras de arena silícea contaminadas con los aceites de parafina y lubricante fueron homogeneizadas y colocadas en probetas de 35 mm de diámetro (ver Figura 10.4). Estas probetas fueron especialmente diseñadas para permitir la incorporación de los fluidos de limpieza por la parte inferior de la misma. En la sección inferior de las probetas se colocaron 3 cm de arena de Ottawa gruesa, por encima de la misma la arena silícea contaminada, y sobre ésta se colocó una piedra porosa. La colocación de la arena contaminada se realizó mediante el vertido de la mezcla, la cual fue posteriormente acomodada con una varilla cuidando que no queden vacíos y sin ejercer esfuerzos de compactación. De esta forma se obtuvieron muestras con porosidades comprendidas entre  $n = 0,45$  y  $n = 0,48$ . La incorporación del agente de limpieza se hizo directamente en la arena de Ottawa, como si esta fuese una piedra



porosa, con el objeto de que el mismo ingrese en forma homogénea en la muestra contaminada. Mediante un gradiente hidráulico se produjo el flujo del agente de limpieza a través de la muestra de arena resultando en el desplazamiento del contaminante. En todos los casos el gradiente hidráulico medio utilizado fue igual a uno. El gradiente fue producido mediante una segunda probeta de vidrio, conectada en su sección inferior con la probeta con la arena contaminada a través de una manguera plástica (Figura 10.4). Note que el desplazamiento del orgánico se produjo en sentido favorable a las fuerzas de flotación, ya que tanto el aceite de parafina como el aceite lubricante son menos densos que el agua (Capítulo 7). Por último, el fluido desplazado de los poros del suelo fue recolectado en el extremo superior de la muestra mediante pipetas graduadas lo que permitió cuantificar el volumen del mismo.



**Figura 10.4:** Extracción del contaminante de los poros del suelo mediante flujo de agua, agua-detergente y agua-detergente-alcohol.

Luego de la limpieza de las muestras, las mismas fueron desarmadas, y con el suelo resultante se prepararon mezclas homogéneas para evitar efectos localizados que pudieran producirse por la existencia de contaminante ocluido. Posteriormente, se determinó la permitividad dieléctrica de las mezclas mediante el procedimiento descrito en el Capítulo 7. De esta manera se obtuvo como evoluciona la permitividad cuando distintos volúmenes de contaminante son extraídos del suelo. Al determinar la permitividad dieléctrica, las fases

presentes en las mezclas eran las partículas de arena silíceas, el contaminante orgánico residual, y el agente de limpieza. Por lo tanto, en todos los casos, las muestras se encontraban saturadas con lo cual el contenido volumétrico de la fase fluida (orgánico y agente de limpieza) resultó igual a la porosidad de la muestra ( $\theta = n$ ). Luego de determinar la permitividad dieléctrica de las muestras, se las colocó en una estufa a 150°C durante 24 horas. En el caso de las muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina la pérdida de peso durante el secado corresponde al contenido gravimétrico de la fase fluida (agente de limpieza y aceite de parafina). En las muestras inicialmente contaminadas con aceite lubricante, la pérdida de peso se atribuyó a la evaporación del agente de limpieza, ya que el aceite lubricante se volatiliza a mucho más altas temperaturas (ver Apartado 7.2). Debido a ello, se pudo calcular el contenido volumétrico del aceite lubricante residual en la muestra.

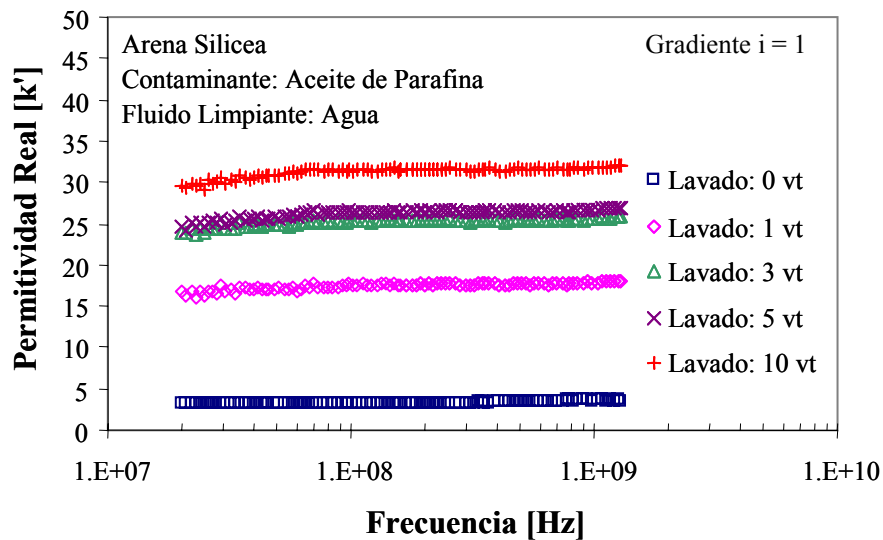
### 10.3.2 Descripción y Análisis de los Resultados; Serie Experimental 1

En la Tabla 10.2 se presenta el volumen de fluido limpiante ( $v_l$ ) que atravesó las muestras de 50 mm de altura durante la limpieza, el porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), la porosidad ( $n$ ) y el contenido volumétrico del contaminante ( $\theta$ ) de cada una de las muestras ensayadas, cuando se utilizaron como contaminantes al aceite de parafina y al aceite lubricante.

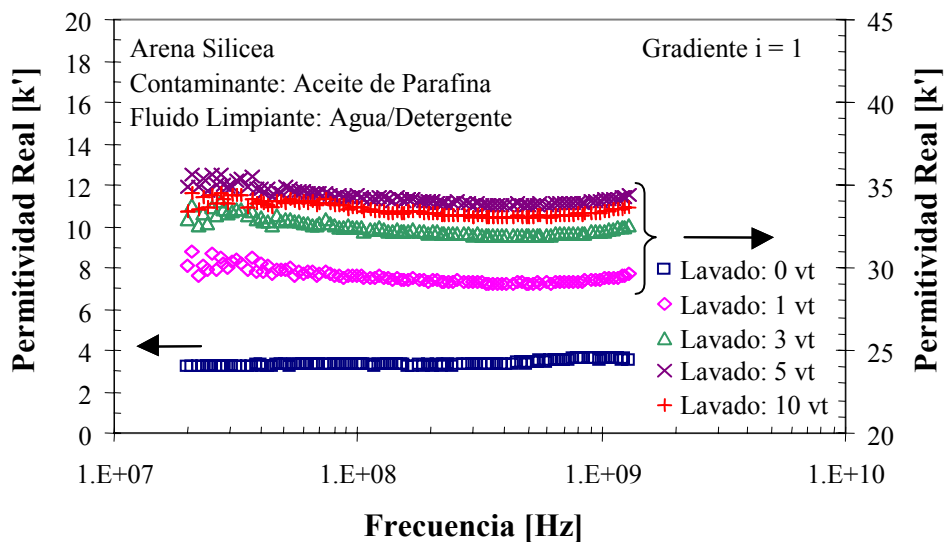
En las Figuras 10.5 a 10.7 se presentan mediciones de  $k'$  en función de la frecuencia en muestras de arena silícea contaminadas con aceite de parafina, en donde el contaminante fue extraído mediante flujo de agua, agua (96%) - detergente (4%) y agua (89,7%) - detergente (1,8%) - alcohol (8,5%) respectivamente. En las muestras lavadas mediante agua, la permitividad dieléctrica permaneció constante en todo el intervalo de frecuencias estudiado (Figura 10.5). Por otro lado, en las muestras lavadas con la solución de agua-detergente y agua-detergente-alcohol las permitividades dieléctricas mostraron una pequeña dispersión en función de la frecuencia. En todos los casos, se observa que a medida que el volumen del fluido limpiante que atraviesa las muestras es mayor, la permitividad del suelo que se midió fue más alta. Además, en los casos que se utilizó agua con detergente (Figura 10.6) y agua con detergente y alcohol (Figura 10.7) el aumento de  $k'$  resultó más importante y más rápido que en el caso del agua para similares volúmenes de los fluidos utilizados.

**Tabla 10.2:** Volumen de fluido limpiante ( $v_l$ ) que atravesó las muestras durante la limpieza, porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado del suelo ( $w$ ), porosidad ( $n$ ), y contenido volumétrico del orgánico ( $\theta$ ) luego de la limpieza de las muestras ensayadas.

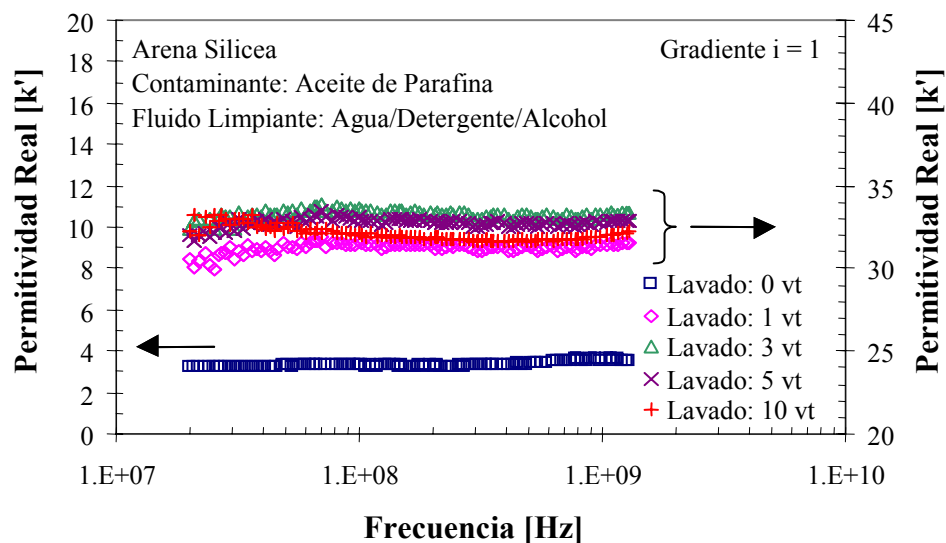
Contaminante	Fluido Limpiante	$v_l$	$w$	$n$	$\theta$
		$\left[ \frac{\text{vol. usado}}{\text{vol. muestra}} \right]$	[%]	[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
Aceite de Parafina	Agua	1	28,8	0,45	-
		3	28,5	0,43	-
		5	28,2	0,43	-
		10	28,0	0,43	-
	Agua-detergente	1	27,0	0,42	-
		3	25,5	0,41	-
		5	25,6	0,41	-
		10	26,3	0,41	-
	Agua-detergente-alcohol	1	25,5	0,41	-
		3	25,3	0,40	-
		5	25,6	0,41	-
		10	23,9	0,39	-
Aceite Lubricante	Agua	1	7,5	0,46	0,33
		3	6,7	0,59	0,49
		5	10,8	0,39	0,20
		10	10,4	0,46	0,28
		15	10,7	0,54	0,37
	Agua-detergente	1	9,3	0,39	0,22
		3	13,1	0,52	0,31
		5	13,5	0,53	0,32
		10	12,6	0,57	0,38
		15	18,7	0,62	0,36
	Agua-detergente-alcohol	1	13,3	0,44	0,22
		3	12,5	0,52	0,33
		5	15,4	0,51	0,27
		10	14,0	0,62	0,43
		15	14,1	0,61	0,41



**Figura 10.5:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silícea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua.

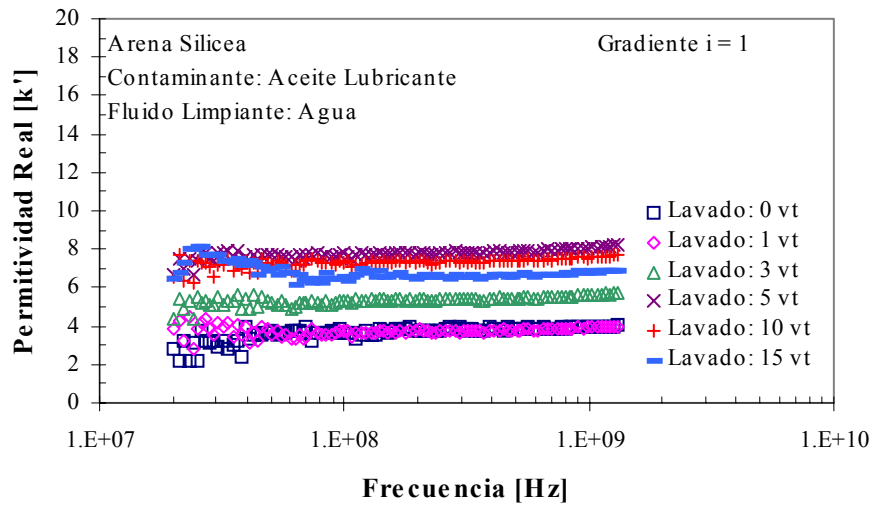


**Figura 10.6:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silícea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (96%) con detergente (4%).

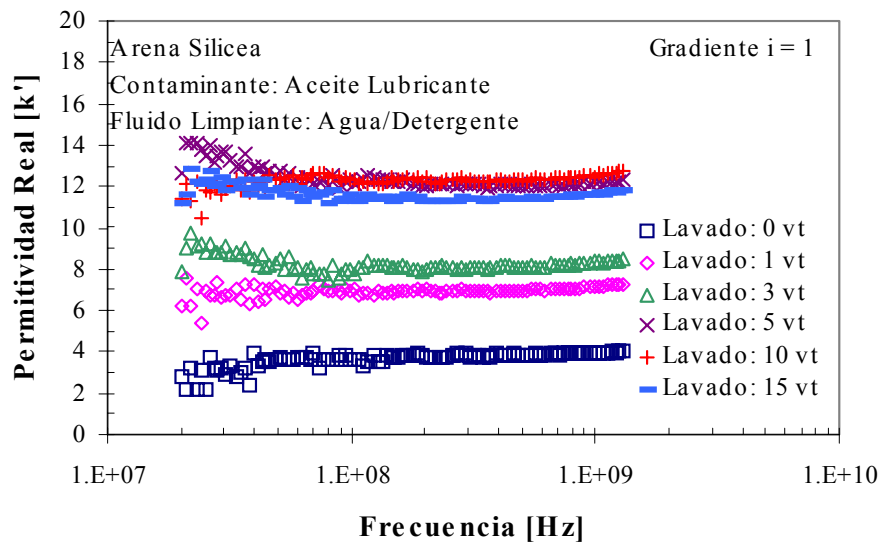


**Figura 10.7:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílicea y aceite de parafina para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (89,7%), detergente (1,8%) e isopropil alcohol (8,5%).

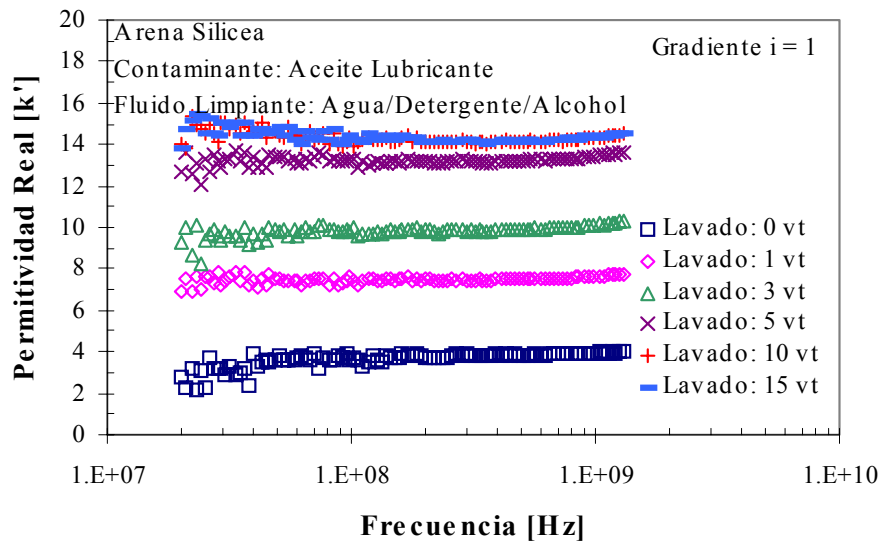
En las Figuras 10.8 a 10.10 se presentan mediciones de  $k'$  en función de la frecuencia en muestras de arena sílicea contaminadas con aceite lubricante, en donde el contaminante fue extraído mediante flujo de agua, agua (96%) - detergente (4%) y agua (89,7%) - detergente (1,8%) - alcohol (8,5%) respectivamente. El comportamiento observado es similar al de las muestras inicialmente saturadas con el aceite de parafina (Figuras 10.5 a 10.7). En las muestras lavadas con agua, la permitividad dieléctrica permanece constante en todo el intervalo de frecuencias estudiado (Figura 10.8), mientras que aquellas que fueron lavadas con agua-detergente y agua-detergente-alcohol mostraron permitividades dieléctricas con pequeñas dispersiones en función de la frecuencia (Figura 10.9 y 10.10). En todos los casos, a medida que el volumen del fluido que se utilizó para la limpieza del suelo fue mayor, la permitividad del mismo tiende a aumentar. En los casos en que se utilizó detergente y alcohol el aumento en  $k'$  fue mucho más importante. Sin embargo, el aumento en la permitividad real debido a la limpieza del suelo es muy inferior al obtenido en las muestras contaminadas con aceite de parafina utilizando la misma técnica de limpieza.



**Figura 10.8:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílice y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua.



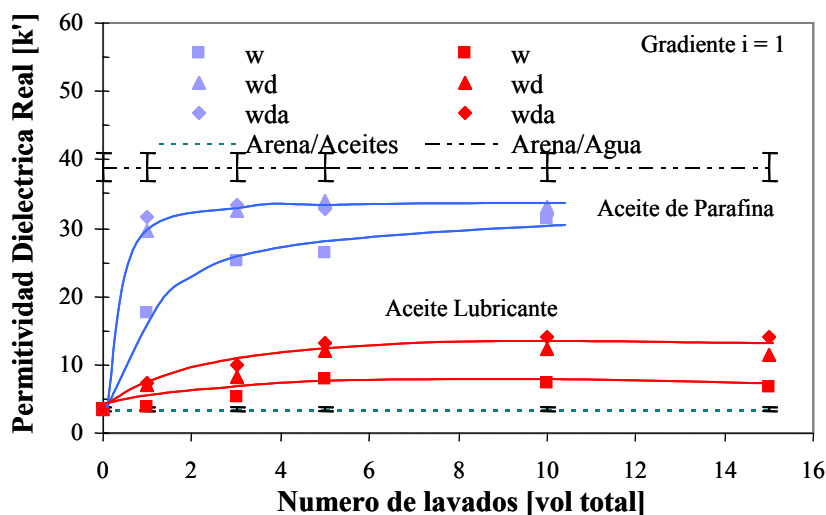
**Figura 10.9:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena sílice y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de una mezcla de agua (96%) con detergente (4%).



**Figura 10.10:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silícea y aceite lubricante para distintos volúmenes de lavado mediante flujo de agua (89,7%), detergente (1,8%) e isopropil alcohol (8,5%).

En la Figura 10.11 se presenta un resumen mostrando como evoluciona la permitividad dieléctrica real de la arena contaminada con el aceite de parafina y aceite lubricante, medida a una frecuencia de 200 MHz, para distintos volúmenes (vt) de flujo de agua, agua-detergente y agua-detergente-alcohol. En esta misma figura se presentan como comparación los valores de permitividad dieléctrica de muestras de la misma arena saturada con los fluidos orgánicos y con agua, indicando además el rango de dispersión de los resultados experimentales. Cuando se utilizó para la limpieza flujo de agua-detergente-alcohol, los resultados de permitividades dieléctricas obtenidos deben compararse con los medidos en el suelo limpio, saturado con la misma solución. Sin embargo, la variación entre la permitividad dieléctrica de la arena saturada con agua (Figura 9.11) y saturada con agua-detergente-alcohol (Figura 10.3) es muy pequeña y a los fines comparativos se presentan sólo los resultados medidos en muestras saturadas con agua. Note que  $k'$  muestra una clara tendencia a incrementar su valor a medida que el contaminante es desplazado de los poros del suelo tendiendo al valor obtenido en las muestras de arena limpia saturadas con agua (según Figura 9.11). También se observa claramente como este aumento en la permitividad real es mayor en las muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina que en las con aceite lubricante. En ambos casos el uso

de detergente e isopropil alcohol favoreció la limpieza del suelo obteniéndose valores de  $k'$  más próximos al correspondiente al de las muestras saturadas con agua.



**Figura 10.11:** Evolución de la permitividad real a la frecuencia de 200 MHz de la arena silíceica durante la extracción de contaminantes orgánicos. w: lavado con agua, wd: lavado con agua (96%) - detergente (4%), wda: lavado con agua (89,7%) - detergente (1,8%) - alcohol (8,5%).

El aumento de la permitividad dieléctrica de las muestras durante la limpieza se debe a que el aceite de parafina, o el aceite lubricante, es parcialmente desplazado de los poros del suelo por el fluido limpiante cuya permitividad dieléctrica es más alta. Por lo tanto, a medida que mayor cantidad de orgánico es extraído del suelo, mayor es la permitividad dieléctrica del mismo. Por otro lado, el incremento en la permitividad observado durante la limpieza de las muestras contaminadas con aceite lubricante es muy inferior al que se produjo durante la limpieza de las muestras contaminadas con el aceite de parafina. Esto significa que el aceite de parafina fue desplazado de los poros del suelo con mayor facilidad que el aceite lubricante. Una posible explicación de este comportamiento es la alta viscosidad de este último fluido, lo que dificulta su desplazamiento y favorece la generación de ganglias. Este comportamiento fue corroborado mediante observaciones visuales directas donde se constató la presencia de aceite lubricante en los poros del suelo. Además, cuando el contaminante tiene más alta viscosidad, se dificulta su extracción ya que aumenta el tiempo necesario para que se produzca la inestabilidad de películas contaminantes recubriendo la superficie mineral (Capítulo 8).



El aumento en la permitividad de la mezcla durante la limpieza, algunas veces resultó menor cuando el volumen de fluido utilizado fue mayor. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de ganglias y sectores con contaminante ocluido dentro de la muestra, lo que produce efectos locales que se manifiestan como valores anómalos (más bajos de lo esperado) en la permitividad del suelo. Por otro lado, las permitividades medidas en las muestras que fueron limpiadas con agua-detergente fueron semejantes a las obtenidas cuando la limpieza se realizó con agua-detergente-alcohol. Como la permitividad real de esta última solución es inferior a la del agua con detergente debido a la presencia del alcohol (Capítulo 9), esto indica que la extracción del contaminante fue más efectiva. Más adelante se justificará esta observación mediante una análisis con los modelos de mezclas.

**Tabla 10.3:** Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y porosidad ( $n$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silíceas, inicialmente contaminadas con aceite de parafina, luego del lavado con distintas soluciones.

<b>Contaminante</b>	<b>Fluido Limpiante</b>	<b>Altura de la Muestra</b>	<b><math>w</math> [%]</b>	<b><math>n</math> [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]</b>
Aceite de Parafina	Agua	0 cm – 2 cm	29,5	0,44
		2 cm – 4 cm	29,1	0,44
		4 cm – 6 cm	28,2	0,43
		6 cm – 8 cm	27,1	0,42
		8 cm – 10 cm	28,4	0,43
		10 cm – 12 cm	30,7	0,45
	Agua-detergente	0 cm – 2 cm	24,1	0,39
		2 cm – 4 cm	24,9	0,40
		4 cm – 6 cm	25,4	0,40
		6 cm – 8 cm	24,8	0,40
		8 cm – 10 cm	24,8	0,40
		10 cm – 12 cm	23,8	0,39
	Agua-detergente-alcohol	0 cm – 2 cm	25,2	0,40
		2 cm – 4 cm	25,3	0,40
		4 cm – 6 cm	24,4	0,39
		6 cm – 8 cm	25,0	0,40
		8 cm – 10 cm	24,5	0,40
		10 cm – 12 cm	24,3	0,39

### 10.3.3 Descripción y Análisis de los Resultados; Serie Experimental 2

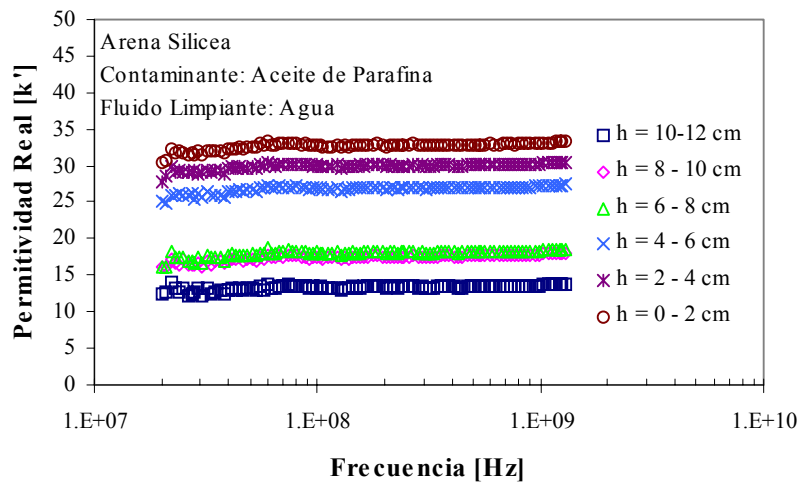
Las muestras de 12 cm de altura fueron desarmadas y seccionadas cada 2 cm, cuando el frente de avance del fluido utilizado para la limpieza (agua, agua-detergente, o agua-detergente-alcohol) llegaba al extremo superior de la muestra. En cada una de estas fracciones de las muestras se midió la permitividad dieléctrica. En las Tablas 10.3 y 10.4 se presentan el porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y la porosidad ( $n$ ) de cada una de las fracciones de muestras ensayadas, cuando se utilizaron como contaminantes al aceite de parafina y al aceite lubricante respectivamente. Para las muestras contaminadas con aceite lubricante (Tabla 10.4), se presenta además el contenido volumétrico del orgánico ( $\theta_{al}$ ) luego de la limpieza.

**Tabla 10.4:** Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), porosidad ( $n$ ) y contenido volumétrico del aceite lubricante ( $\theta_{al}$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silíceas, inicialmente contaminadas con aceite lubricante, luego del lavado con distintas soluciones.

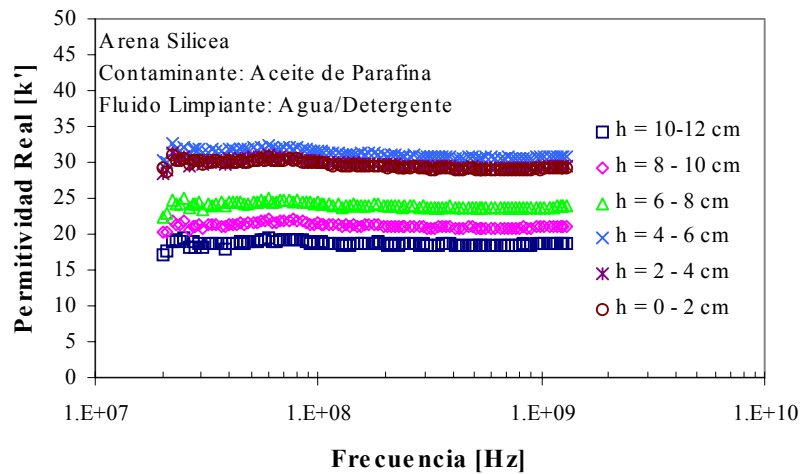
Contaminante	Fluido Limpiante	Altura de la Muestra	$w$ [%]	$n$ [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	$\theta_{al}$ [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]
Aceite Lubricante	Agua	0 cm – 2 cm	17,4	0,48	0,21
		2 cm – 4 cm	17,8	0,57	0,31
		4 cm – 6 cm	15,0	0,49	0,25
		6 cm – 8 cm	14,0	0,50	0,28
		8 cm – 10 cm	12,1	0,52	0,33
		10 cm – 12 cm	3,5	0,55	0,49
	Agua-detergente	0 cm – 2 cm	17,2	0,53	0,27
		2 cm – 4 cm	17,7	0,49	0,22
		4 cm – 6 cm	17,2	0,49	0,22
		6 cm – 8 cm	17,8	0,50	0,22
		8 cm – 10 cm	16,2	0,52	0,28
		10 cm – 12 cm	11,9	0,55	0,37
	Agua-detergente-alcohol	0 cm – 2 cm	15,1	0,59	0,36
		2 cm – 4 cm	14,1	0,49	0,27
		4 cm – 6 cm	12,1	0,51	0,31
		6 cm – 8 cm	10,7	0,54	0,38
		8 cm – 10 cm	9,5	0,54	0,39
		10 cm – 12 cm	6,4	0,55	0,45

En las Figuras 10.12.a, 10.12.b y 10.12.c se muestran mediciones de  $k'$  en función de la frecuencia para distintas alturas de la muestra de arena silíceo contaminada con aceite de parafina y lavada con agua, agua (96%) - detergente (4%) y agua (89,7%) - detergente (1,8%) - alcohol (8,5%) respectivamente. Por otro lado, en las Figuras 10.13.a, 10.13.b, y 10.13.c se muestran los resultados obtenidos cuando se ensayaron las muestras inicialmente contaminadas con el aceite lubricante. Se observa que en todos los casos los sectores más bajos de las muestras mostraron permitividades más altas, y que en las secciones superiores se obtuvieron valores más bajos. Además, igual que en el caso anterior, para ambos contaminantes, las muestras que fueron limpiadas con agua no muestran dispersión (Figuras 10.12.a y 10.13.a), mientras que esto sí ocurre en las muestras en las que se utilizó el agua-detergente (Figuras 10.12.b y 10.13.b) y agua-detergente-alcohol (Figuras 10.12.c y 10.13.c) para la extracción del contaminante. Observe además, que tanto en las muestras inicialmente contaminadas con el aceite de parafina como las contaminadas con el lubricante, cuando se incorporó detergente y alcohol en el fluido limpiante, la permitividad dieléctrica alcanzó valores más altos que los obtenidos cuando se realizó la limpieza solamente con agua. Además, para cada uno de los fluidos limpiantes utilizados, los valores de permitividad dieléctrica alcanzados al extraer el aceite lubricante, fueron inferiores a los que se obtuvieron en la limpieza de las muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina (Figuras 10.12.a y 10.13.a; 10.12.b y 10.13.b; 10.12.c y 10.13.c).

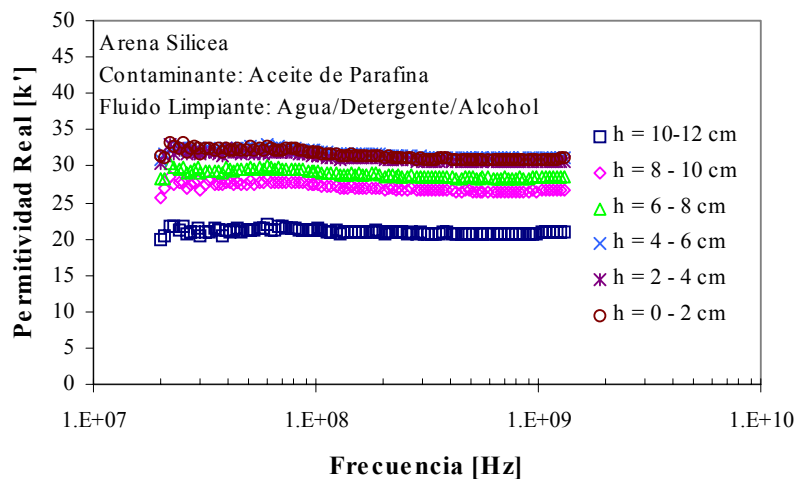
En la Figura 10.14 se muestra como varía con la altura de la muestra la permitividad real a una frecuencia de 200 MHz medida en la arena contaminada con el aceite de parafina y aceite lubricante luego de la limpieza. Observe que  $k'$  es mayor en la parte inferior de las muestras lo cual representa un mayor desplazamiento del contaminante, mientras que en las secciones superiores la limpieza fue menor. Sin embargo, la disminución de la permitividad real no es constante con la altura, y se distinguen secciones inferiores que mostraron valores de  $k'$  ligeramente inferiores a la sección inmediata superior. Tanto en las muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina (Figura 10.14.a) como en las contaminadas con aceite lubricante (Figura 10.14.b) se puede observar claramente que el desplazamiento del orgánico fue mayor cuando se utilizaron para la limpieza agua-detergente y agua-detergente-alcohol. En el caso del aceite lubricante, luego de la limpieza con ambas soluciones, las muestras mostraron similares permitividades dieléctricas en todas las alturas (Figura 10.14.b).



(a)

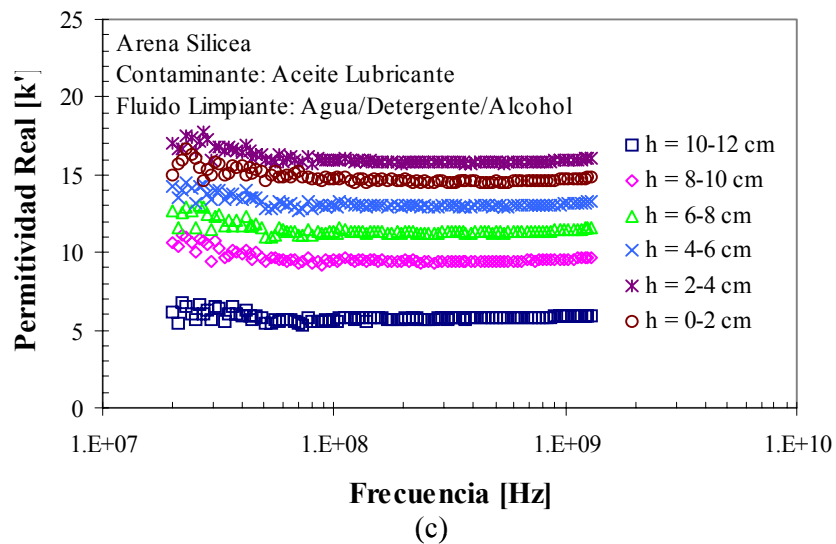
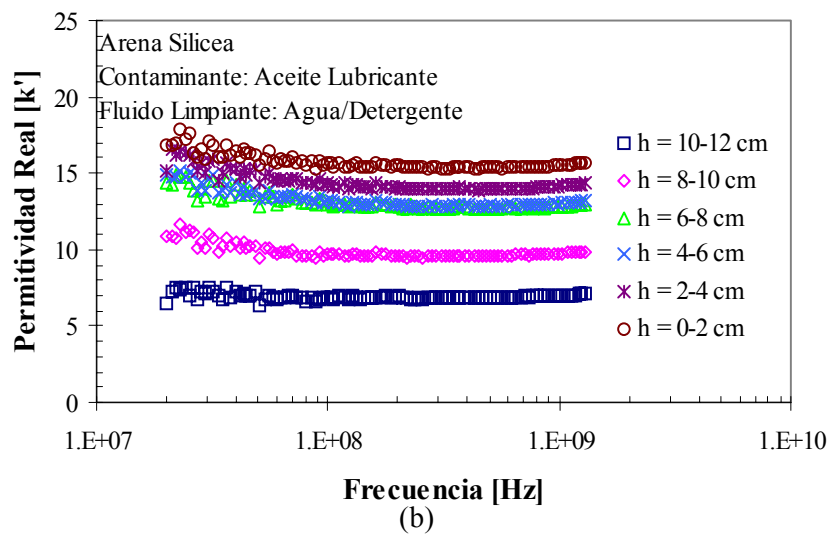
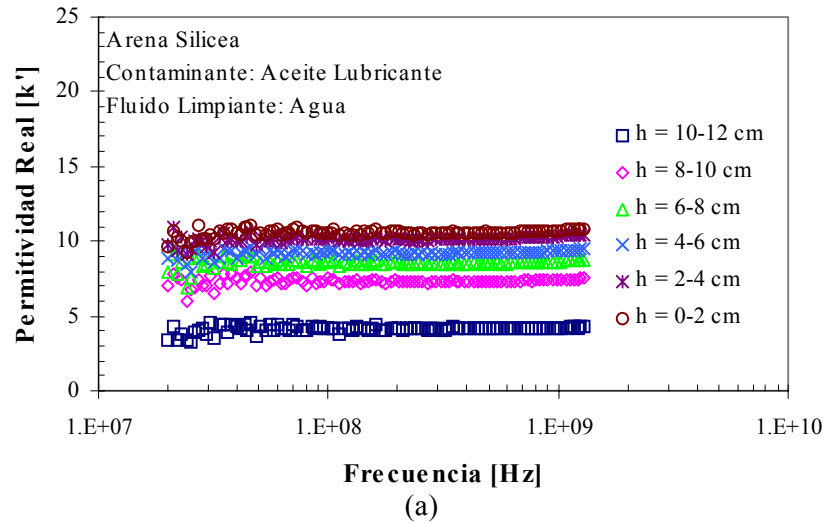


(b)

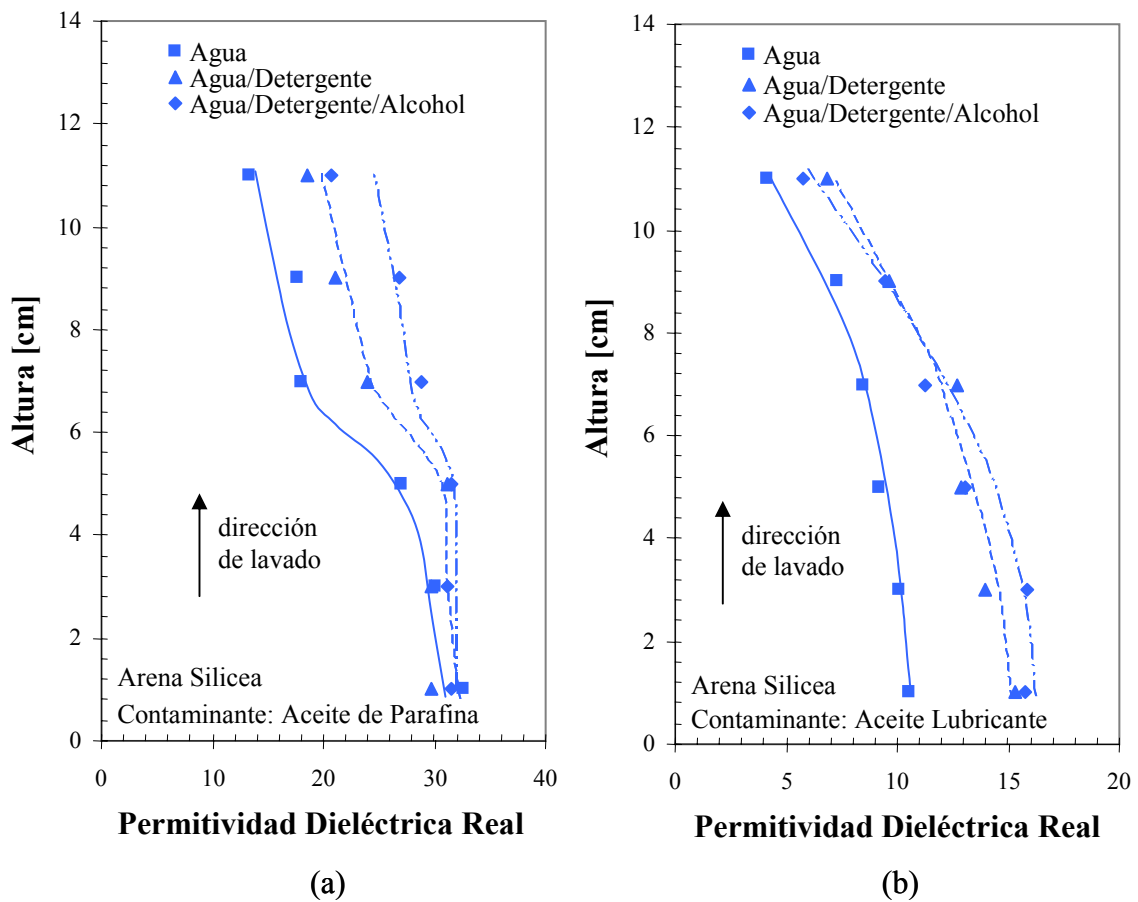


(c)

**Figura 10.12:** Variación de la permitividad real a distintas alturas de una muestra de arena sílicea contaminada inicialmente con aceite de parafina luego del lavado mediante flujo de agua (a), agua / detergente (b) y agua / detergente / alcohol (c).



**Figura 10.13:** Variación de la permitividad real a distintas alturas de una muestra de arena sílicea contaminada inicialmente con aceite lubricante luego del lavado mediante flujo de agua (a), agua / detergente (b) y agua / detergente / alcohol (c).



**Figura 10.14:** Permitividad real  $k'$  medida a una frecuencia de 200 MHz a distintas alturas en una muestra de arena silíceica contaminada inicialmente con aceite de parafina (a) y aceite lubricante (b) luego del desplazamiento del contaminante mediante distintos fluidos de limpieza.

Las mayores permitividades observadas en los sectores inferiores de las muestras pueden atribuirse a un mayor desplazamiento del orgánico. Este fenómeno se produce debido a que el contaminante que es extraído de la parte inferior es arrastrado hacia arriba por el fluido limpiante, disminuyendo la eficiencia de la limpieza en las secciones superiores de las muestras. Además, en las secciones inferiores la cantidad del fluido limpiante que atraviesa los poros del suelo es mayor, debido a que el proceso de limpieza se prolongó hasta que el fluido desplazante atravesara la muestra apareciendo en el extremo superior de la misma.

Observando las variaciones en  $k'$  durante la limpieza de la arena contaminada, puede notarse que en todos los casos el detergente y el alcohol favorecieron el desplazamiento de los contaminantes orgánicos. El claro aumento en  $k'$  cuando se utilizaron estas soluciones se

traduce en una presencia menor de ganglias luego del proceso de limpieza. Es importante destacar que la presencia del detergente y del alcohol favoreció la limpieza del suelo debido a la capacidad de los mismos de modificar las tensiones interfaciales, tal como se discutiera en los Capítulos 2 y 8. Al disminuir las tensiones interfaciales, el contaminante fue desplazado y reemplazado por el fluido limpiante con mayor facilidad, aumentando la permitividad dieléctrica del suelo. Adicionalmente, en el Capítulo 8 se mostró como la incorporación de detergente en agua modifica las tensiones interfaciales disminuyendo el ángulo de contacto entre el fluido y una superficie sólida en presencia de una tercer fase no mojante. A partir de los resultados de las mediciones dieléctricas mostrados en el presente Capítulo es posible asegurar que en la limpieza de la arena contaminada hubo un mayor desplazamiento de los aceites de parafina y lubricante cuando se utilizó detergente. Esto se debe a que el detergente redujo el ángulo de contacto entre el agua y la superficie de las partículas en presencia de los contaminantes, con lo cual se favoreció el mojado de las partículas del suelo, y el orgánico fue recuperado con mayor facilidad. En el Capítulo 8 también se mostró que al disminuirse las tensiones interfaciales, los fluidos no mojantes en medios porosos pueden ser desplazados con mayor facilidad, debido a que la presión de la fase mojante necesaria para que se produzca el desplazamiento de la interfase es menor. De igual forma, si la presión se mantuviera constante, el desplazamiento de la fase no mojante sería mayor. Esto explica por que los aceites de parafina y lubricantes fueron desplazados por el fluido limpiante con mayor facilidad al utilizar detergente y alcohol.

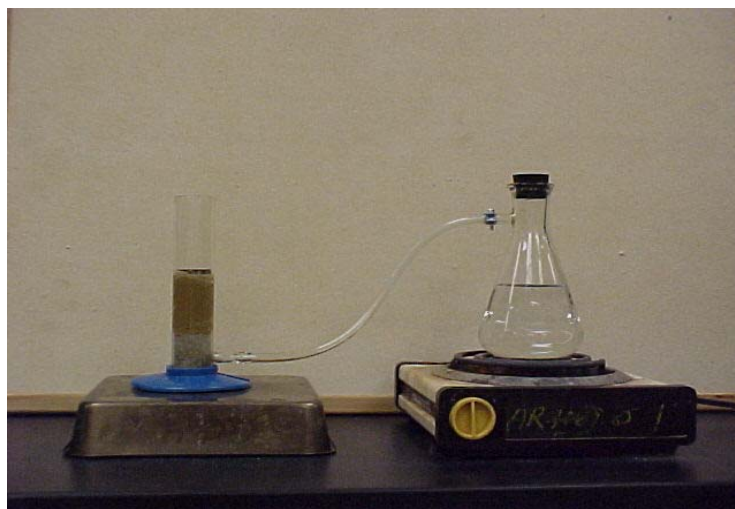
#### ***10.4 EVALUACIÓN DEL LAVADO DEL SUELO MEDIANTE FLUJO DE VAPOR DE AGUA***

El objeto del presente estudio es determinar la eficiencia de la extracción de contaminantes orgánicos en el suelo mediante flujo de vapor, a partir de cambios en la permitividad dieléctrica del suelo. Los resultados obtenidos permitirán por un lado evaluar el desplazamiento del orgánico dentro del suelo, y por otro se podrá comparar la eficiencia de esta técnica de limpieza respecto de las que utilizan flujo de fluidos limpiantes discutidas en el Apartado 10.3.

#### 10.4.1 Procedimiento Experimental

La extracción mediante flujo de vapor fue realizada en muestras de 12 cm de altura de arena silíceas contaminadas con aceite de parafina. La preparación y el armado de las muestras se realizó utilizando la metodología descrita en el Apartado 10.3.1. Con el objeto de extraer el contaminante del suelo, se hizo circular vapor a 95° C desde la parte inferior de la muestra. Para ello, se colocó agua deionizada en un matraz sobre una estufa eléctrica. Se generó vapor de agua, el cual fue conducido a través de una manguera plástica hasta la arena de Ottawa en la sección inferior de la probeta en estudio. En la Figura 10.15 se presenta una fotografía mostrando los dispositivos de ensayo desarrollados para realizar la limpieza del suelo.

Con el flujo de vapor, se produce en primer lugar un desplazamiento por presión del fluido de los poros. Todo el fluido desplazado se extrajo en el lapso de tiempo en que el frente de “secado” de la muestra llega hasta la piedra porosa superior. A partir de este momento se observa una condensación de humedad progresiva con el tiempo desde la parte superior de la muestra hacia abajo (frente de mojado en sentido opuesto al anterior). La limpieza se realizó en diversas muestras utilizando diferentes tiempos de extracción del contaminante. Las muestras en las que se utilizaron tiempos breves de limpieza no se encontraban con humedad suficiente para obtener una saturación completa, debido a la escasa condensación del vapor de agua. Una vez finalizada la extracción por vapor, se dejaron enfriar las muestras hasta temperatura ambiente, se desarmaron cuidadosamente en fracciones de 2 cm de altura y se les midió la permitividad dieléctrica con el procedimiento de ensayo descrito en el Capítulo 7.

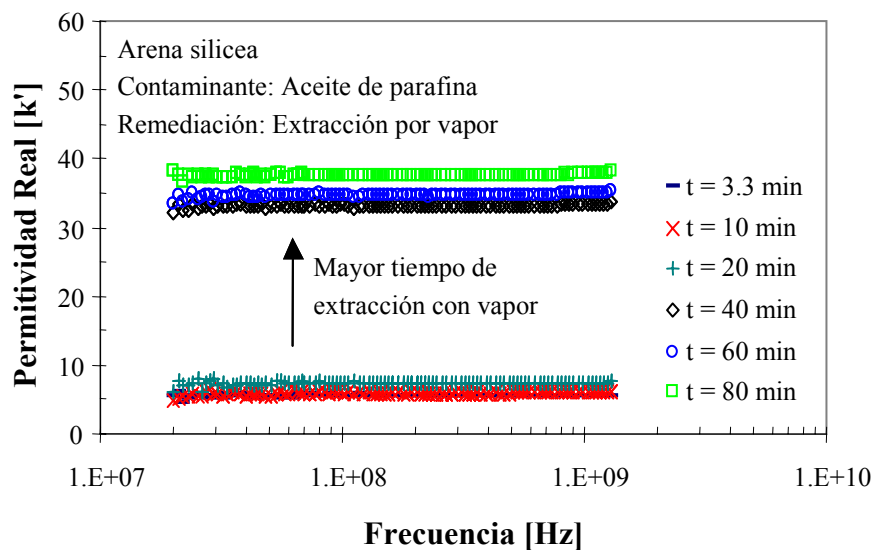


**Figura 10.15:** Extracción del contaminante de los poros del suelo mediante flujo de vapor de agua.



### 10.4.2 Descripción y Análisis de los Resultados

En la Tabla 10.5 se presenta el tiempo de limpieza (tiempo durante el cual se hizo circular vapor de agua) de las muestras, el porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y la porosidad ( $n$ ) de cada una de las muestras ensayadas. En la Figura 10.16 se presenta para las distintas muestras en las que se realizó la limpieza, el valor medio de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (sin considerar los extremos de las muestras). Observe que  $k'$  se mantuvo constante en todo el intervalo de frecuencias estudiado, indicando que no se produce ningún mecanismo de relajación y que su valor depende de las propiedades dieléctricas y la composición volumétrica de cada una de las fases presentes (Capítulo 5).



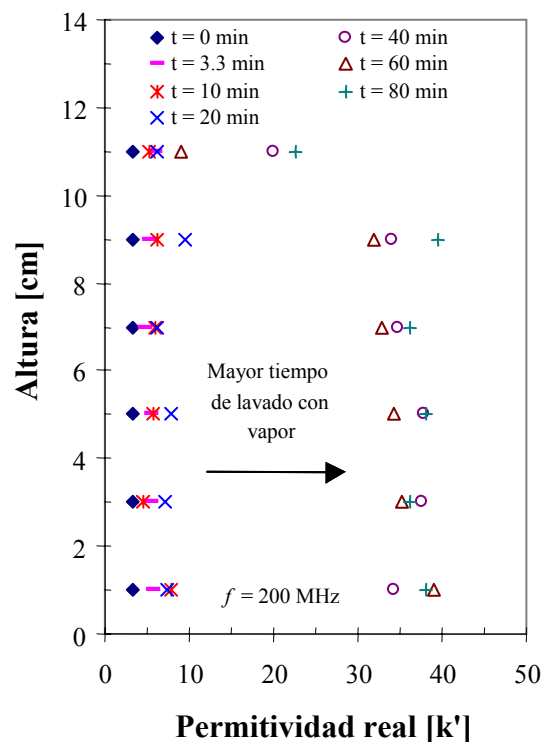
**Figura 10.16:** Variación de la permitividad real con la frecuencia de mezclas de arena silicea y aceite de parafina para distintos tiempos de lavado mediante flujo vapor de agua.

En la Figura 10.17 se presentan las permitividades reales medidas a diferentes alturas y para distintos tiempos de extracción del contaminante mediante flujo de vapor de agua para una frecuencia  $f = 200$  MHz. Observe que en general la variación de la permitividad  $k'$  en altura es poco significativa, excepto para el extremo superior de la muestra en donde la permitividad dieléctrica decae notablemente. Esta disminución en  $k'$  se debe a un mayor contenido de aceite

**Tabla 10.5:** Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), y porosidad ( $n$ ) de las mezclas obtenidas a distintas alturas en muestras de arena silícea, inicialmente contaminadas con aceite de parafina, luego del lavado mediante flujo de vapor de agua.

<b>Tiempo de Lavado</b>	<b>Altura de la Muestra</b>	<b><math>w</math> [%]</b>	<b><math>n</math> [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]</b>
3 min. 20 seg.	0 cm – 2 cm	16,3	0,47
	2 cm – 4 cm	13,0	0,44
	4 cm – 6 cm	11,8	0,46
	6 cm – 8 cm	10,6	0,48
	8 cm – 10 cm	10,5	0,45
	10 cm – 12 cm	10,8	0,46
10 min.	0 cm – 2 cm	16,1	0,44
	2 cm – 4 cm	13,7	0,47
	4 cm – 6 cm	13,3	0,52
	6 cm – 8 cm	12,6	0,44
	8 cm – 10 cm	12,8	0,47
	10 cm – 12 cm	11,6	0,47
20 min.	0 cm – 2 cm	14,6	0,47
	2 cm – 4 cm	16,5	0,47
	4 cm – 6 cm	17,4	0,44
	6 cm – 8 cm	16,7	0,47
	8 cm – 10 cm	16,5	0,44
	10 cm – 12 cm	13,2	0,47
40 min.	0 cm – 2 cm	23,0	0,49
	2 cm – 4 cm	26,0	0,49
	4 cm – 6 cm	25,8	0,47
	6 cm – 8 cm	26,9	0,48
	8 cm – 10 cm	26,5	0,50
	10 cm – 12 cm	21,1	0,42
60 min.	0 cm – 2 cm	24,9	0,49
	2 cm – 4 cm	24,8	0,48
	4 cm – 6 cm	23,2	0,46
	6 cm – 8 cm	24,7	0,49
	8 cm – 10 cm	24,5	0,48
	10 cm – 12 cm	18,2	0,47
80 min.	0 cm – 2 cm	25,3	0,44
	2 cm – 4 cm	24,8	0,43
	4 cm – 6 cm	24,6	0,45
	6 cm – 8 cm	24,0	0,45
	8 cm – 10 cm	24,8	0,48
	10 cm – 12 cm	20,2	0,44

de parafina el cual no pudo ser desplazado ni volatilizado completamente durante la limpieza. Es importante destacar que en todos los casos, cuando la duración del proceso de limpieza fue mayor  $k'$  mostró valores superiores indicando por un lado una mayor limpieza del suelo y por otro que para tiempos de extracción por vapor menores que 20 minutos las muestras no se encontraban saturadas, mientras que cuando la limpieza superó los 40 minutos la condensación del vapor produjo la saturación de las mismas. Ya que la permitividad dieléctrica de las muestras ensayadas resulta independiente de la frecuencia de medición, los valores mostrados en la Figura 10.17 resultan válidos en todo el intervalo de frecuencias estudiado (desde 20 MHz hasta 1,3 GHz).



**Figura 10.17:** Variación de la permitividad real a distintas alturas de muestras de arena contaminadas con aceite de parafina para distintos tiempos de limpieza mediante flujo de vapor. Frecuencia de medición  $f=200$  MHz.

Para evitar la influencia de la saturación parcial, a cada una de las fracciones de las muestras que fueron limpiadas menos de 20 minutos se les agregó agua deionizada hasta que las mismas se encontraron completamente saturadas. En la Tabla 10.6 se presenta para cada uno de los tiempos de limpieza, el porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), la

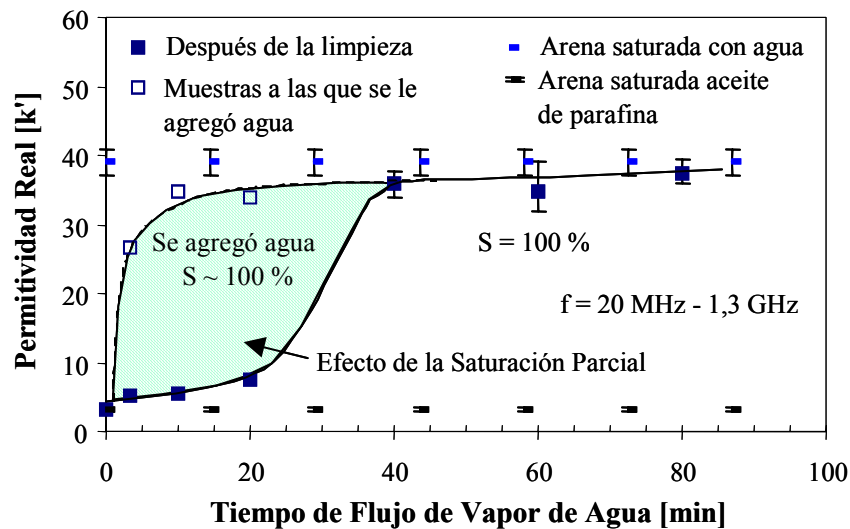
porosidad ( $n$ ), y la permitividad dieléctrica real ( $k'$ ) de cada una de las muestras. En todos los casos se observa que la permitividad medida es mayor a la determinada en las mismas muestras parcialmente saturadas (Figura 10.17).

**Tabla 10.6:** Porcentaje de fluido que se evaporó durante el secado ( $w$ ), porosidad ( $n$ ), y permitividad real ( $k'$ ) de muestras de arena silícea inicialmente contaminadas con aceite de parafina. Las mismas fueron lavadas mediante flujo de vapor de agua, y se les agregó agua deionizada hasta obtener una saturación completa ( $S = 1$ ).

Tiempo de Lavado	Altura de la Muestra	$w$ [%]	$n$ [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	$k'$ (20 MHz – 1,3 GHz)
3 min. 20 seg.	0 cm – 2 cm	27,9	0,49	28,5
	2 cm – 4 cm	27,2	0,44	30,4
	4 cm – 6 cm	25,4	0,44	28,5
	6 cm – 8 cm	27,3	0,46	25,4
	8 cm – 10 cm	22,5	0,48	22,6
	10 cm – 12 cm	22,9	0,48	16,7
10 min.	0 cm – 2 cm	28,2	0,53	30,6
	2 cm – 4 cm	26,0	0,51	33,0
	4 cm – 6 cm	25,5	0,50	36,1
	6 cm – 8 cm	27,8	0,50	35,8
	8 cm – 10 cm	26,7	0,49	35,0
	10 cm – 12 cm	28,3	0,52	38,9
20 min.	0 cm – 2 cm	25,5	0,50	34,8
	2 cm – 4 cm	27,4	0,47	34,7
	4 cm – 6 cm	27,4	0,48	34,7
	6 cm – 8 cm	27,4	0,47	28,8
	8 cm – 10 cm	26,1	0,47	37,6
	10 cm – 12 cm	28,1	0,49	30,7

En la Figura 10.18 se presenta la variación de la permitividad dieléctrica de la arena silícea en función del tiempo durante la extracción del contaminante. Las permitividades dieléctricas graficadas corresponden a las propiedades medias de las muestras sin considerar los extremos (para evitar efectos de borde), para frecuencias entre 20 MHz y 1,3 GHz. En esta misma figura se muestran también los entornos de  $k'$  medidos para mezclas de arena saturadas con contaminante y con agua. Para tiempos inferiores a los 20 minutos se presentan las permitividades medidas en las muestras en su estado de saturación parcial y las medidas luego de adicionarle suficiente agua para alcanzar la saturación completa. Note que se observa un

claro aumento de la permitividad real del suelo con el tiempo de limpieza. En primer lugar hay un rápido aumento en  $k'$ , y a partir de los 10 minutos de flujo de vapor, la misma continúa aumentando lentamente tendiendo al valor medido en la arena saturada limpia ( $k' = 39 \pm 2$ ). Para los 80 minutos de flujo de vapor de agua los valores de  $k'$  medidos se encuentran dentro del entorno de los medidos para las muestras de arena limpias.



**Figura 10.18:** Evolución de la permitividad dieléctrica real de las muestras de arena sílicea contaminadas con aceite de parafina cuando se realiza la limpieza mediante flujo de vapor de agua. Se indican además los rangos de variación de  $k'$  en la arena saturada con agua y aceite de parafina.

Note que durante los primeros 20 minutos de la limpieza el orgánico fue desplazado por presión, y reemplazado por aire. Este efecto, como se dijo anteriormente, provoca la saturación parcial del suelo lo que dificulta evaluar la eficiencia del desplazamiento del contaminante mediante mediciones dieléctricas (Figura 10.18), sin embargo, al adicionarle agua y saturar las muestras se observó un rápido incremento de la permitividad durante la limpieza a tiempos menores a los 10 minutos. Este aumento en  $k'$  se debe al reemplazo parcial del aire y orgánico por agua cuya permitividad dieléctrica es mayor. El leve aumento de la permitividad para tiempos mayores a los 20 minutos se debe a la condensación del vapor y un mayor desplazamiento del orgánico residual que no fue desplazado por presión. Esta extracción se produce por efecto de la temperatura, ya que el orgánico comienza a

volatilizarse, y además, las más altas temperaturas producen una disminución de la viscosidad y tensiones interfaciales favoreciéndose el desplazamiento del contaminante.

Cuando se utilizó flujo de agua, agua-detergente y agua-detergente-alcohol para la limpieza de la arena silíceo contaminada con el aceite de parafina (Apartado 10.4), en ninguno de los casos se alcanzaron permitividades tan próximas a los de las muestras limpias como las obtenidas al utilizar flujo de vapor de agua. Una posible explicación de esta tendencia observada, es la capacidad de las altas temperaturas de disminuir la viscosidad del orgánico y arrastrarlo. Debido a ello, la extracción con vapor parece ser el método más efectivo para eliminar contaminantes volátiles de la masa de suelo. Sin embargo, esta afirmación no puede generalizarse ya que la técnica de remediación adecuada para cada caso particular debe seleccionarse en función de criterios técnico-económicos que permitan optimizar la recuperación del contaminante.

### **10.5 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ORGÁNICOS EN EL SUELO MEDIANTE MODELOS DE MEZCLAS**

Cuando se estudian suelos contaminados, ya sea para evaluar el nivel de contaminación como para monitorear la extracción de orgánicos durante la limpieza, resulta necesario conocer o estimar el volumen de contaminante presente en el suelo. El objetivo del presente análisis es determinar en forma cuantitativa el contenido de fluidos orgánicos en los poros del suelo de una manera no convencional, utilizando mediciones dieléctricas y analizando los resultados experimentales a través de modelos de mezclas.

Los resultados experimentales obtenidos en este Capítulo y en los anteriores permiten disponer para cada contenido volumétrico de los fluidos utilizados valores de  $k^*$  correspondientes a muestras de arena silíceo limpias y contaminadas. En el presente análisis se utilizan los resultados experimentales de permitividad dieléctrica obtenidos en la arena silíceo a una frecuencia de 200 MHz. Se utilizan como curvas de referencia los resultados de la variación de la permitividad dieléctrica con el contenido volumétrico de agua (Figura 9.11), de fluidos orgánicos (Figuras 9.29 y 9.30), y de fluidos limpiantes (Figura 10.3.a y b). De esta forma, conociendo las propiedades dieléctricas de muestras limpias y contaminadas, y con la

permitividad de la muestra que se desea estudiar, es posible estimar el contenido volumétrico de cada una de las fases presentes a partir modelos de mezclas de fases. En el Capítulo 9 se implementaron algunos de los modelos de mezclas más utilizados en la literatura para estudiar las propiedades dieléctricas de suelos con orgánicos. La utilización de los modelos volumétricos resulta conveniente debido a su simplicidad y a la versatilidad de los mismos para representar la respuesta dieléctrica de mezclas compuestas por más de dos fases. En mezclas de arena, en donde, para la frecuencia de estudio puede despreciarse la influencia de  $k''$  estos modelos pueden ser escritos en forma genérica como (ver Capítulo 5):

$$k^{ic} = \sum_i \frac{v_i}{v_T} k_i'^c \quad (10.1)$$

siendo  $k'$  y  $k'_i$  la permitividad dieléctrica real de la mezcla y del componente  $i$  respectivamente,  $v_T$  y  $v_i$  el volumen total y el volumen del componente  $i$  y  $c$  una constante que permite aproximar la respuesta del modelo a los valores medidos. En el caso de suelos contaminados saturados el volumen de aire es nulo, y las fases restantes son las partículas de suelo, el agua y el fluido orgánico. Para los casos extremos de mezclas de partículas con agua (volumen del orgánico  $v_o = 0$  y volumen de aire  $v_a = 0$ ) la ecuación (10.1) resulta de la siguiente forma:

$$k_{pw}^{ic} = (1-n) k_p'^c + n k_w'^c \quad (10.2)$$

mientras que para partículas con fluidos orgánicos (volumen de agua  $v_w = 0$  y volumen de aire  $v_a = 0$ ) se obtiene:

$$k_{po}^{ic} = (1-n) k_p'^c + n k_o'^c \quad (10.3)$$

en donde  $n$  es la porosidad del suelo,  $k_{po}'$  y  $k_{pw}'$  son las permitividades de las mezclas de partículas con agua y el orgánico respectivamente,  $k_p'$ ,  $k_w'$  y  $k_o'$  son las permitividades reales de las partículas, del agua y del fluido orgánico respectivamente. Para el caso de una mezcla formada por partículas, contaminante y agua, podría suponerse que la misma se encuentra

compuesta por la mezcla de partículas y agua (ecuación (10.2)), y partículas y contaminante (ecuación (10.3)), resultando:

$$k_s'^c = (1-\alpha) k_{po}'^c + \alpha k_{pw}'^c \quad (10.4)$$

o de otro modo en forma extendida:

$$k_s'^c = (1-n) k_p'^c + (1-\alpha) n k_p'^c + \alpha n k_w'^c \quad (10.5)$$

en donde  $k_s'$  es la permitividad real del suelo, y  $\alpha$  resulta igual al volumen de vacíos ocupados por el agua ( $\alpha = v_w / v_v$ ). Observe que la ecuación (10.5) resulta idéntica a la que se obtendría para una mezcla de partículas, agua y un fluido orgánico utilizando la ecuación (10.1). La diferencia radica que esta ecuación fue derivada a partir de las mezclas obtenidas con las ecuaciones (10.2) y (10.3). Debido a ello, conociendo el contenido volumétrico de una muestra y las propiedades dieléctricas de la misma, a partir de la ecuación (10.4) es posible determinar la cantidad agua ( $v_w$ )

$$\frac{v_w}{v_v} = \alpha = \frac{k_s'^c - k_{po}'^c}{k_{pw}'^c - k_{po}'^c} \quad (10.6)$$

y de fluidos orgánicos ( $v_o$ )

$$\frac{v_o}{v_v} = 1 - \alpha \quad (10.7)$$

en los poros del suelo. En las ecuaciones 10.6 y 10.7  $k_s'$  es la permitividad real del suelo en estudio,  $k_{pw}'$  es la permitividad de las partículas con agua y  $k_{po}'$  es las permitividad de las partículas el orgánico. Estos valores son conocidos o pueden determinarse previamente a partir de curvas de referencia de  $k'$  en función del contenido volumétrico del fluido considerado. Las ecuaciones (10.6) y (10.7) son sólo válidas para frecuencia y contenido volumétrico constantes. El parámetro  $c$  puede determinarse a partir del análisis de los resultados experimentales al momento de obtener las curvas de calibración. La propia



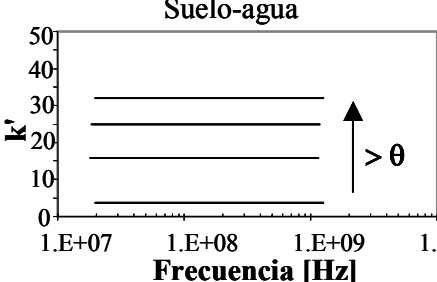
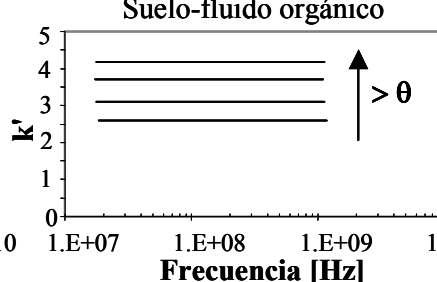
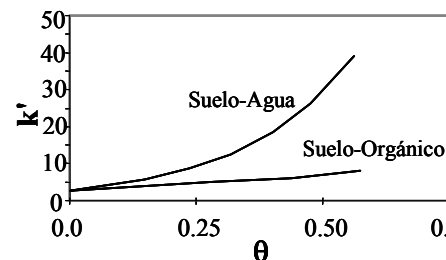
experiencia indica que el modelo es poco sensible a la variación de la constante  $c$  especialmente para bajos niveles de contaminación que es donde se requiere mayor confianza en los resultados obtenidos. En el Apéndice B se presenta un análisis de sensibilidad en donde se muestra la influencia de  $c$  para distintos niveles de contaminación de suelos.

Realizando un análisis similar al presentado en los párrafos superiores, puede demostrarse que la ecuación (10.4) resulta igualmente válida en el caso de suelos parcialmente saturados. En este caso, para que el método propuesto proporcione resultados adecuados, es necesario que las muestras ensayadas tengan una porosidad ( $n$ ) aproximadamente constante, ya que el contenido volumétrico relativo de cada una de las fases presentes depende de la porosidad del suelo. El contenido volumétrico de aire interviene en la ecuación (10.4) en forma indirecta a través de la permitividad de las mezclas de partículas y agua ( $k_{pw}$ ) y de partículas con el orgánico ( $k_{po}$ ). Note que en este caso, “ $\alpha$ ” resulta igual a la fracción de agua respecto de la fase fluida, ya que una parte de los vacíos se encuentran ocupados por el aire.

En la Tabla 10.7 se presenta un algoritmo mostrando los pasos sugeridos para obtener información cuantitativa de la presencia de contaminantes en suelos a partir de mediciones dieléctricas. El procedimiento descrito en la Tabla 10.7 fue aplicado para calcular la variación del contenido del aceite de parafina y aceite lubricante durante la limpieza de la arena silícea (Apartados 10.3 y 10.4). En este análisis se adoptó  $c = 1$  debido a que en el Capítulo 9 se mostró que para las mezclas de arena con agua y con los contaminantes utilizados el modelo simple de mezclas representa en forma adecuado los valores experimentales cuando los contenidos volumétricos de los fluidos son altos. Más adelante se mostrará la sensibilidad del modelo en caso de considerarse  $c = \frac{1}{2}$  (Modelo CRIM). Adicionalmente, se asumió que todas las muestras se encontraban saturadas y se adoptó un valor representativo para el contenido volumétrico de la fase fluida  $\theta = 0,4$ . Con este contenido volumétrico se ingresó a las curvas de referencia (Figuras 9.11, 9.29, 9.30 y 10.3.a y b), y se obtuvo la permitividad dieléctrica de la arena mezclada con los diferentes fluidos: agua, agua-detergente, agua-detergente-alcohol, aceite de parafina, y aceite lubricante. En la Tabla 10.8 se presentan las permitividades a la frecuencia de 200 MHz en cada una de las mezclas para el contenido volumétrico adoptado ( $\theta = 0,4$ ). Por último, utilizando los parámetros presentados en la Tabla 10.8, y la permitividad dieléctrica  $k_s'$  de cada una de las

muestras que se desea conocer el contenido de orgánicos, con las ecuaciones (10.6) y (10.7) se calcularon respectivamente el volumen de contaminante y de agua en los vacíos del suelo.

**Tabla 10.7:** Procedimiento analítico y experimental para determinar el contenido de fluidos orgánicos en suelos a partir de mediciones dieléctricas.

<p>1. Determinar las propiedades dieléctricas del suelo en estudio para distintos contenidos volumétricos de agua y del fluido orgánico contaminante:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Suelo-agua</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Suelo-fluido orgánico</p>  </div> </div>
<p>2. Determinar la variación de <math>k'</math> y <math>k''</math> con el contenido volumétrico de agua y del fluido orgánico a la frecuencia de interés:</p> <div style="text-align: center;">  </div>
<p>3. Comparar los datos experimentales con los valores simulados mediante modelos de mezclas y determinar el modelo que mejor representa las permitividades medidas. En caso de utilizarse modelos volumétricos determinar mediante mínimos cuadrados el parámetro “c” que mejor ajusta la respuesta del modelo a los valores medidos.</p>
<p>4. Para la muestra que se desea conocer el contenido de orgánico, medir la permitividad dieléctrica de la misma (<math>k_s'</math>) y el contenido volumétrico del fluido intersticial <math>\theta</math>. Este último parámetro puede determinarse mediante el secado de la muestra en estufa.</p>
<p>5. Con <math>\theta</math> ingresar a la figura obtenida en el “paso 2” y determinar en las ordenadas el valor de <math>k_{pw}'</math> utilizando la curva suelo-agua y el de <math>k_{po}'</math> utilizando la curva suelo-orgánico.</p>
<p>6. Calcular la cantidad de agua de los vacíos como:</p> $\alpha = \frac{k_s'^c - k_{po}'^c}{k_{pw}'^c - k_{po}'^c}$
<p>7. Fracción de los poros del suelo ocupados por el fluido orgánico:</p> $\frac{v_o}{v_v} = 1 - \alpha$

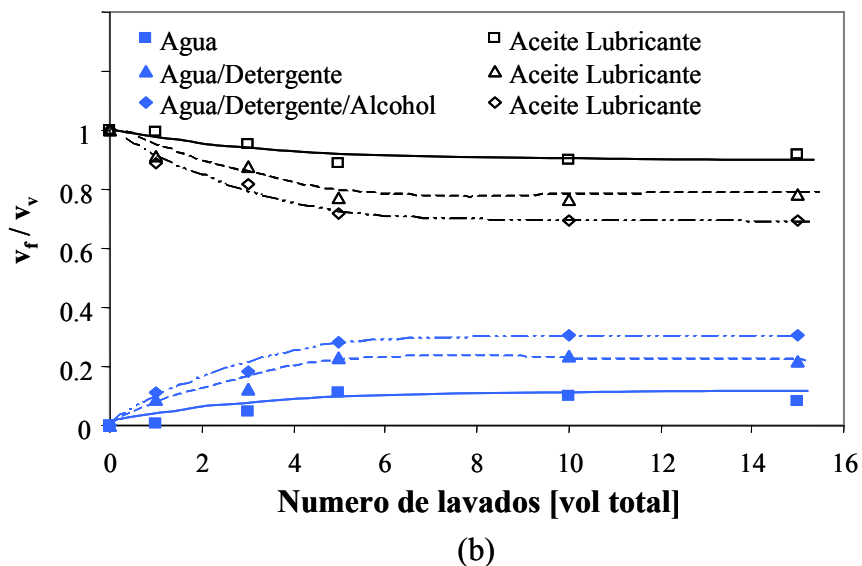
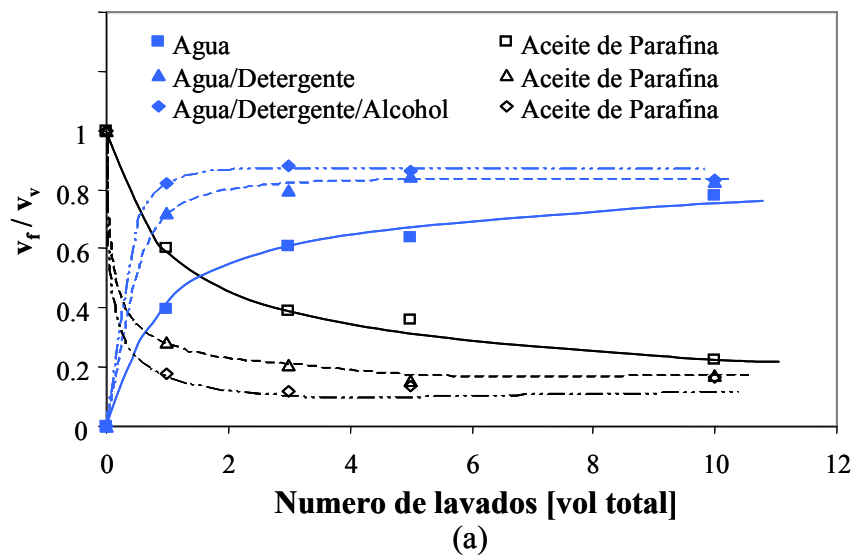
**Tabla 10.8:** Permitividad dieléctrica a la frecuencia de 200 MHz de las mezclas de arena silíceas con agua, agua-detergente, agua-detergente-alcohol, aceite de parafina, y aceite lubricante, para un contenido volumétrico de la fase fluida de  $\theta = 0,4$ . Datos obtenidos a partir de las Figuras 9.11, 9.29, 9.30 y 10.3.a y b.

Mezcla	Permitividad	
	Nombre	Valor
Arena con agua	$k_w'$	39,6
Arena con agua (96%) – detergente (4%)	$k_{wd}'$	39,6
Arena con agua (89,7%) – detergente (1,8%) – alcohol (8,5%)	$k_{wda}'$	37,6
Arena con aceite de parafina	$k_{ap}'$	3,1
Arena con aceite lubricante	$k_{al}'$	3,7

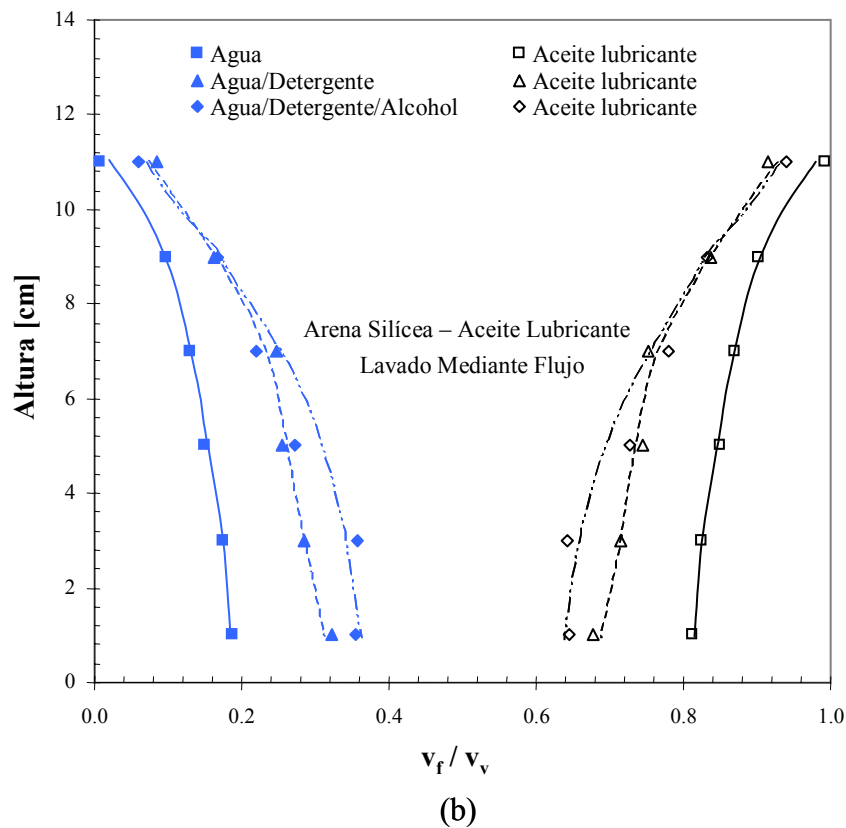
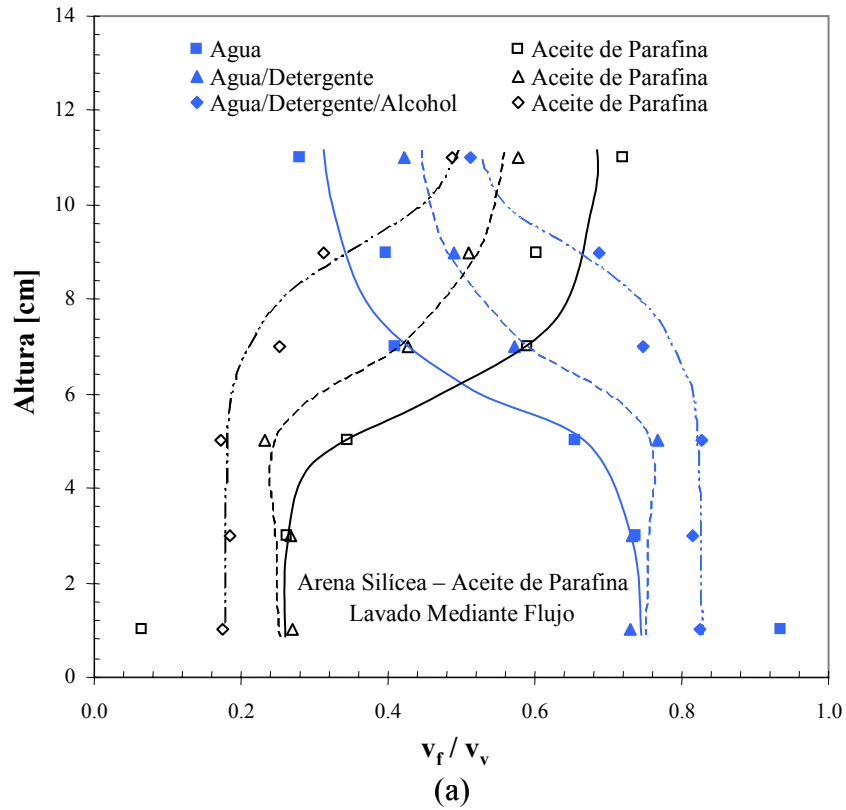
A partir de los resultados de la Figura 10.11, con la metodología descrita se determinó el contenido de orgánicos y de los agentes de limpieza en los vacíos del suelo. En la Figura 10.19.a se presentan los resultados obtenidos cuando se realizó la limpieza de las muestras contaminadas con aceite de parafina mientras que en la Figura 10.19.b se presentan los resultados obtenidos para la extracción del aceite lubricante. Las líneas indican las tendencias de los resultados obtenidos, los símbolos llenos indican el contenido de orgánico, y los correspondientes símbolos vacíos el volumen de fluido limpiante. En ambos casos puede notarse claramente que el contenido de agente de limpieza aumenta a medida que el contaminante es removido en el proceso. También se observa que el detergente y el alcohol favorecieron la recuperación del contaminante, obteniéndose un mayor desplazamiento del orgánico cuando se utilizó la solución de agua-detergente-alcohol para la limpieza. Por otro lado, observe que para un determinado lavado de las muestras, con todas las técnicas de remediación la recuperación del aceite de parafina (Figura 10.19.a) fue mayor que la del aceite lubricante (Figura 10.19.b).

Un análisis similar al expuesto anteriormente se realizó a partir de las permitividades dieléctricas determinadas a distintas alturas de las muestras de arena silícea con aceite de parafina y lubricante después del lavado mediante flujo de agua, agua-detergente y agua-detergente-alcohol (Figura 10.14). En las Figuras 10.20 se presentan los resultados obtenidos, y las líneas de tendencias correspondientes. Los símbolos llenos indican el contenido de

orgánico, y los correspondientes símbolos vacíos el volumen de fluido limpiante. Puede observarse que el contenido de aceite de parafina y de aceite lubricante es menor en los sectores inferiores de las muestras. Los resultados obtenidos corroboran el mayor desplazamiento del contaminante en los casos que se utilizó detergente y alcohol para la limpieza.



**Figura 10.19:** Variación del contenido de fluido limpiante y del contaminante orgánico en los poros de la arena durante el proceso de limpieza según la Figura 10.11: a) muestras inicialmente contaminadas con aceite de parafina, b) muestras inicialmente contaminadas con aceite lubricante.  $v_f$ : volumen de fluido considerado,  $v_v$ : volumen de vacíos.



**Figura 10.20:** Variación del contenido de fluido limpiante y del contaminante orgánico a distintas alturas en la arena silícea durante el proceso de limpieza según la Figura 10.14: a) muestras contaminadas con aceite de parafina, b) muestras contaminadas con aceite lubricante.  $v_f$ : volumen de fluido considerado,  $v_v$ : volumen de vacíos.

Finalmente, a los fines de estudiar la sensibilidad del modelo de mezcla se calcularon los contenidos volumétricos de orgánico a partir de mediciones de la permitividad dieléctrica de las muestras de la arena silíceas contaminada con aceite de parafina al finalizar el procedimiento de extracción del contaminante con las distintas técnicas de remediación: lavado con agua, agua-detergente, agua-detergente-alcohol, y flujo de vapor. Para el cálculo se utilizaron dos valores distintos del exponente  $c$  ( $c = 1$  y  $c = 1/2$ ). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 10.9. Observe que la extracción del contaminante mediante flujo de vapor produjo un mayor desplazamiento y recuperación del orgánico. En todos los casos, la diferencia entre los valores obtenidos para el volumen de agua en los poros del suelo al considerar  $c = 1$  y  $c = 1/2$  fue inferior al 8,6 %. Los mayores volúmenes de contaminante orgánico se obtuvieron para  $c = 1$ , por lo cual en este caso se asegura que se está reportando el mayor nivel de contaminante posible ya que los valores se encuentran del lado de la seguridad (Apéndice B). Los resultados obtenidos muestran la simplicidad de la metodología propuesta para evaluar la eficiencia de distintas técnicas para la recuperación de suelos contaminados.

**Tabla 10.9:** Volumen residual de aceite de parafina en los poros de la arena al finalizar la extracción del contaminante utilizando distintas técnicas de remediación. Valores calculados a partir de mediciones dieléctricas.

<b>Técnica de Remediación y Fluido Limpiante</b>	$k_s'$	$v_{fl}/v_v$ $c = 1$	$v_{ap}/v_v$ $c = 1$	$v_{fl}/v_v$ $c = 1/2$	$v_{ap}/v_v$ $c = 1/2$	$\Delta$ [%]
Flujo de agua	31,4	0,78	0,22	0,85	0,15	8,6
Flujo de agua-detergente	34,0	0,85	0,15	0,90	0,10	5,7
Flujo de agua-detergente-alcohol	33,5	0,88	0,12	0,92	0,08	4,3
Flujo de vapor de agua	37,4	0,94	0,06	0,96	0,04	2,2

$k_s'$  = permitividad real medida,  $v_{fl}$  = volumen del fluido utilizado para la limpieza del suelo,  $v_{ap}$  = volumen de aceite de parafina en la muestra,  $v_v$  = volumen de vacíos,  $\Delta$  [%] error relativo obtenido al calcular  $v_{fl}/v_v$  con  $c = 1/2$  y  $c = 1$ .

## 10.6 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluó el desplazamiento de contaminantes orgánicos en el suelo a partir de mediciones dieléctricas. En primer lugar se determinó la permitividad dieléctrica de mezclas de arena silíceas con diferentes contenidos volumétricos de los fluidos utilizados en la limpieza del suelo. Luego, se realizaron mediciones de permitividad

dieléctrica en muestras de arena silíceas contaminadas con aceite de parafina y lubricante a medida que se extraían los orgánicos con diferentes técnicas de limpieza (flujo de agua, agua-detergente, agua-detergente-alcohol y vapor de agua). Con los resultados obtenidos, y con la ayuda de los modelos de mezclas volumétricos, se calculó la variación del contenido de orgánicos en el suelo durante la limpieza del mismo. Finalmente, utilizando esta técnica de análisis, se comparó la eficiencia de las distintas técnicas de limpieza de arena silícea contaminada con un orgánico de bajo punto de fusión. De este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La permitividad dieléctrica de la arena silícea aumenta con el contenido volumétrico de las soluciones de agua-detergente y agua-detergente-alcohol. Adicionalmente, a diferencia de las mezclas de arena con agua, en estos casos se observaron dispersiones de la permitividad en función de la frecuencia. Las mismas son producidas por efecto de los iones que contienen los detergentes que aumentan la conductividad del fluido y producen ligeras polarizaciones interfaciales. Además, las moléculas del alcohol son de naturaleza polar, y para el caso del isopropil alcohol, la relajación de las mismas comienza en el intervalo de frecuencias del megahertz y altera la permitividad de las mezclas (polarización orientacional).
- Se evaluó el desplazamiento de fluidos orgánicos dentro del suelo a partir de la medición de la permitividad dieléctrica del mismo. Los cambios en la permitividad indican la variación de la composición volumétrica de las fases presentes en el suelo. A medida que se lavaban las muestras de arena contaminadas, la permitividad dieléctrica de las mismas fue aumentando sucesivamente indicando el reemplazo del contaminante por el fluido limpiante. La permitividad aumentó desde valores próximos a los correspondientes a muestras saturadas con orgánicos, hasta alcanzar valores cercanos a los determinados en muestras limpias saturadas con agua.
- Cuando se utilizó para la limpieza soluciones con detergente y alcohol, el aumento de la permitividad dieléctrica fue mayor para similares volúmenes permeados de fluidos limpiantes respecto del agua. Esto indica que el detergente y el alcohol favorecieron el desplazamiento y extracción de los fluidos orgánicos. Una

explicación de ello fue atribuida a la capacidad de los mismos de disminuir las tensiones interfaciales fluido limpiante-mineral.

- Durante la aplicación de las distintas técnicas de limpieza utilizadas, el aumento en la permitividad dieléctrica de las muestras de arena contaminadas inicialmente con aceite de parafina fue mayor que el observado en las muestras inicialmente contaminadas con aceite lubricante. Este fenómeno se atribuyó a la mayor viscosidad del aceite lubricante.
  
- Cuando se evaluó el desplazamiento de los fluidos orgánicos a distintas alturas de las muestras de arena, en algunos sectores de las mismas se determinaron valores de permitividades más bajos que los esperados. En ocasiones estos valores fueron inferiores a los determinados a mayores alturas de las muestras en donde la limpieza debió ser menos efectiva. Estos valores anómalos, inferiores a los esperados, fueron atribuidos a la presencia de contaminante (ganglias) que permanece ocluido o atrapado en distintos sectores de las muestras de suelo.
  
- Cuando se utilizó el flujo de vapor de agua para la extracción del aceite de parafina, se observó que en tiempos de limpieza breves el vapor desplaza por presión al contaminante y luego con el tiempo el efecto de la temperatura ayuda a extraer el contenido residual del mismo. Las altas temperaturas disminuyen las tensiones interfaciales y viscosidad del fluido, al mismo tiempo que parte del mismo se volatiliza. Este fenómeno se manifestó a través de un aumento de la permitividad dieléctrica del suelo con el tiempo de lavado mediante flujo de vapor de agua. En las muestras ensayadas, para tiempos de 80 minutos se obtuvieron permitividades dieléctricas similares a las obtenidas en la arena limpia. La extracción por vapor de agua fue el método de limpieza más efectivo para extraer orgánicos volátiles del suelo. Esto se debe a que el vapor de agua favorece el arrastre del orgánico.
  
- Finalmente, se desarrolló una metodología que permite cuantificar la presencia de fluidos orgánicos en el suelo a partir de mediciones dieléctricas. El método requiere caracterizar previamente el suelo y utilizar modelos de mezclas que representen en forma adecuada los datos experimentales. De esta manera, la cantidad de orgánico



en los vacíos del suelo se determina a partir del contenido volumétrico de la fase fluida, la permitividad de suelo medida ( $k_s'$ ), y la permitividad del suelo con igual contenido volumétrico de agua ( $k_{pw}'$ ) y de orgánico ( $k_{po}'$ ). La mayor limitación del método es que requiere que la porosidad y contenido volumétrico de las muestras sean constantes. Con esta metodología fue posible cuantificar el volumen de orgánico desplazado durante la limpieza del suelo para cada una de las técnicas de limpieza. De esta forma se comparó la eficiencia de los distintos métodos de limpieza y se cuantificó el volumen de orgánico que fue desplazado y extraído de los poros del suelo.

## **CAPÍTULO 11**

### **SEGUIMIENTO DE UN PROCESO DE CONTAMINACIÓN DE SUELO MEDIANTE GEORADAR**

#### ***11.1 INTRODUCCIÓN***

En el Capítulo 4 se mostró que la permitividad dieléctrica gobierna el fenómeno de propagación de ondas electromagnéticas en el suelo. Por otro lado, a partir de los estudios realizados en el Capítulo 8 se mostró que a través de mediciones en laboratorio de la permitividad dieléctrica del suelo es posible detectar la presencia de fluidos orgánicos. Más aún, mediante la caracterización previa de las propiedades dieléctricas de un suelo con distintos contenidos volumétricos de agua y orgánicos, y utilizando modelos de mezclas fue posible cuantificar el volumen de contaminantes en los poros del suelo (Capítulo 9). A partir de estos estudios, surgió la necesidad de determinar si es posible realizar estudios similares in-situ utilizando técnicas geofísicas basadas en la propagación de ondas electromagnéticas.

En este Capítulo se utilizan las propiedades dieléctricas de las mezclas de arena - agua y arena - aceite de parafina revisadas en el Capítulo 9, para obtener las limitaciones del GPR en la detección de contaminantes orgánicos in-situ. Se analizan los límites de detección y se evalúan los cambios en las propiedades dieléctricas del suelo que son necesarios para que sectores contaminados puedan ser detectados con el GPR. Finalmente, a modo de ejemplo, se realizó un estudio con GPR en un prototipo de laboratorio en donde se utilizó el georadar para monitorear un derrame controlado de contaminante. Los resultados obtenidos permiten confirmar las limitaciones del GPR para esta aplicación.

#### ***11.2 DETECCIÓN DE ANOMALÍAS EN EL SUELO MEDIANTE GEORADAR***

El principio de funcionamiento del GPR se basa en la reflexión de ondas electromagnéticas. El GPR envía una onda electromagnética al suelo mediante una antena emisora. Cuando esta onda, que se encuentra viajando por un determinado medio, encuentra

una interfase u otro material con diferentes propiedades dieléctricas, parte de la misma se refleja y parte se transmite al nuevo medio (Capítulo 4). La parte de la onda que se refleja es capturada y almacenada por el GPR. Sucesivos puntos de medición permiten generar una imagen de las reflexiones obtenidas mostrando las anomalías o sectores con diferentes propiedades dieléctricas del suelo en estudio.

La relación entre la magnitud de la onda reflejada respecto de la onda incidente se denomina coeficiente de reflexión  $R$ . Este parámetro es un número complejo ya que depende de la permitividad dieléctrica del medio por el cual viaja la onda ( $k_1^*$ ) y la del material con que esta se encuentra ( $k_2^*$ ). Sin embargo, para materiales pocos conductivos, cuando la onda incidente es normal a la interfase el coeficiente de reflexión puede expresarse como (ver Capítulo 4):

$$R = \frac{\sqrt{k_1'} - \sqrt{k_2'}}{\sqrt{k_1'} + \sqrt{k_2'}} \quad (11.1)$$

en donde  $k_1'$  y  $k_2'$  son la permitividad dieléctrica real del medio por el cual viaja la onda y la del material con que esta se encuentra.

En las prospecciones con GPR resulta de interés realizar consideraciones energéticas. A través de la energía transmitida por una onda es posible estimar cuando una interfase generará una respuesta detectable por el GPR. Para ello se utiliza el coeficiente de reflexión de energía  $R_e$ , el cual fue definido en el Capítulo 4 (Ecuación (4.69)) considerando los efectos conductivos y el ángulo de incidencia de la onda electromagnética en la interfase o anomalía. Para materiales poco conductivos y cuando la onda incidente es normal a la interfase el coeficiente de reflexión de energía resulta igual a:

$$R_e = R^2 = \left( \frac{\sqrt{k_1'} - \sqrt{k_2'}}{\sqrt{k_1'} + \sqrt{k_2'}} \right)^2 \quad (11.2)$$

Una regla comúnmente utilizada para determinar cuando se tendrá éxito en la detección de objetos con el GPR es que el coeficiente de reflexión de energía sea al menos igual a 0,01 y además, que la relación entre la profundidad y la menor dimensión del material en el cual se

refleja la onda no sea superior a 10:1 (Annan, 1992). Estas consideraciones proporcionan información orientativa que permiten establecer con confianza en que casos se tendrá éxito en las exploraciones con el georadar. En casos especiales, puede ser necesario considerar la performance del radar disponible, la capacidad de penetración de una onda en el medio (función de la atenuación de la onda), la resolución deseada (función de la longitud de onda), las reflexiones en múltiples estratos, etc. Finalmente, debe tenerse en cuenta que con mayores frecuencias se obtiene mayor resolución pero menor es la profundidad que la onda penetra en el medio. La menor resolución que es posible obtener en mediciones con GPR es igual a un cuarto de la longitud de la onda electromagnética. En materiales poco conductivos esta relación puede escribirse como:

$$h = \frac{1}{4} \frac{v}{f} = \frac{1}{4} \frac{c}{f \sqrt{k'}} \quad (11.3)$$

en donde  $c$  y  $v$  son respectivamente la velocidad de propagación de ondas en el vacío ( $c = 3 \cdot 10^8$  m/seg) y en el medio considerado, y  $f$  la frecuencia de medición. Observe que las ecuaciones (11.2) y (11.3) dependen de las propiedades dieléctricas el medio en estudio, las cuales se modifican con el contenido volumétrico de las fases presentes (partículas, aire, agua y contaminante).

### **11.3 ANÁLISIS DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN**

Debido a que  $k'$  del suelo depende del contenido volumétrico del fluido ocupando los vacíos o poros, utilizando mediciones dieléctricas es posible identificar la presencia de contaminantes orgánicos (Capítulo 10). Resulta de interés determinar cuando las diferencias de permitividad de la arena producidos por la presencia de contaminantes pueden ser detectadas con el GPR. Para ello, se analizaron distintas hipótesis de interfases posibles y para cada una de ellas se calculó el coeficiente de reflexión (ecuación (11.1)). En la Tabla 11.1 se presenta el coeficiente de reflexión calculado para algunas interfases comunes observadas en suelos arenosos contaminados. Observe que los más altos valores de  $R$  fueron obtenidos para la interfase formada por al aire y la arena saturada con agua. El más bajo  $R$  fue obtenido para la interfase formada por la arena parcialmente saturada y la arena-agua-contaminante

orgánico. Este bajo valor de  $R$  hace difícil detectar la presencia de fluidos orgánicos en suelos parcialmente saturados (Ej. Barber y Morey, 1994; Santamarina y Fam, 1994).

**Tabla 11.1:** Coeficiente de reflexión calculado para diferentes posibles interfases en suelos arenosos contaminados para frecuencias entre 20 MHz y 1,3 GHz.

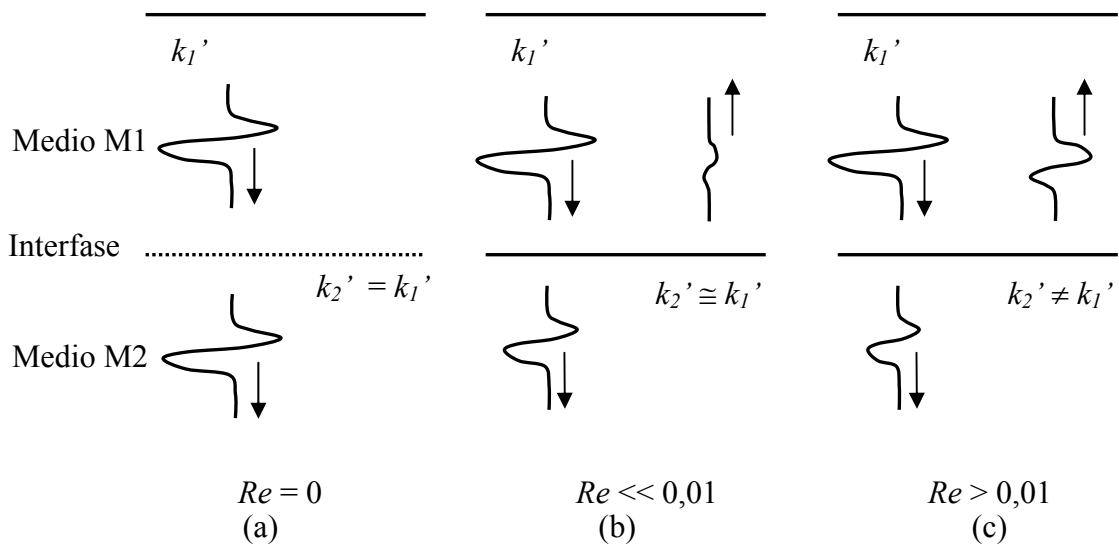
Material Dieléctrico	$k'$ (*)	A	S-A	S-A-W	S-W	S-O	S-W-O
Aire (A)	1,0	-	0,23	0,63	0,72	0,30	0,65
Arena-aire (S-A)	2,5	-0,23	-	0,48	0,59	0,10	0,50
Arena-aire-agua (S-A-W)	20,0	-0,63	-0,48	-	0,16	-0,41	0,03
Arena-agua (S-W)	38,0	-0,72	-0,59	-0,16	-	-0,53	-0,12
Arena-orgánico (S-O)	3,6	-0,30	-0,10	0,41	0,53	-	0,44
Arena-agua-orgánico (S-W-O)	23,0	-0,65	-0,50	-0,03	0,12	-0,44	-

(\*) datos calculados a partir de las mediciones dieléctricas presentadas en los Capítulos 9 y 10 del presente trabajo.

Para las mismas interfases presentadas en la Tabla 11.1 es posible obtener el coeficiente de reflexión de energía elevando al cuadrado los valores calculados para el coeficiente de reflexión (Ecuación (11.2)). Note que para las interfases entre arena-agua-orgánico (S-W-O) y arena-aire-agua (S-A-W), el coeficiente de reflexión de energía resulta  $R_e = 0,03^2 < 0,01$ . De acuerdo con las recomendaciones de Annan (1992) esta interfase podría no ser detectada con el GPR.

En los casos presentados en la Tabla 11.1 se analizaron interfases entre materiales con determinadas propiedades dieléctricas. En el caso de los suelos, estratos con diferentes contenidos volumétricos de cada una de las fases tienen permitividades dieléctricas diferentes. Debido a ello, resulta de interés establecer los valores mínimos de contraste de permitividades entre los estratos para que la interfase pueda detectarse con el GPR. En la Figura 11.1 se presenta esquemáticamente un análisis de una interfase entre un medio M1 con una permitividad real  $k_1'$  y un segundo medio M2 con permitividad  $k_2'$ . Si la onda electromagnética enviada por el georadar no encuentra cambios en la permitividad dieléctrica del medio en el cual se propaga, no se producen reflexiones (Figura 11.1.a). Cuando se encuentra con una interfase entre dos medios M1-M2 con permitividades diferentes, parte de la onda se refleja nuevamente hacia el medio M1 (Figuras 11.1.a y b). A medida que la

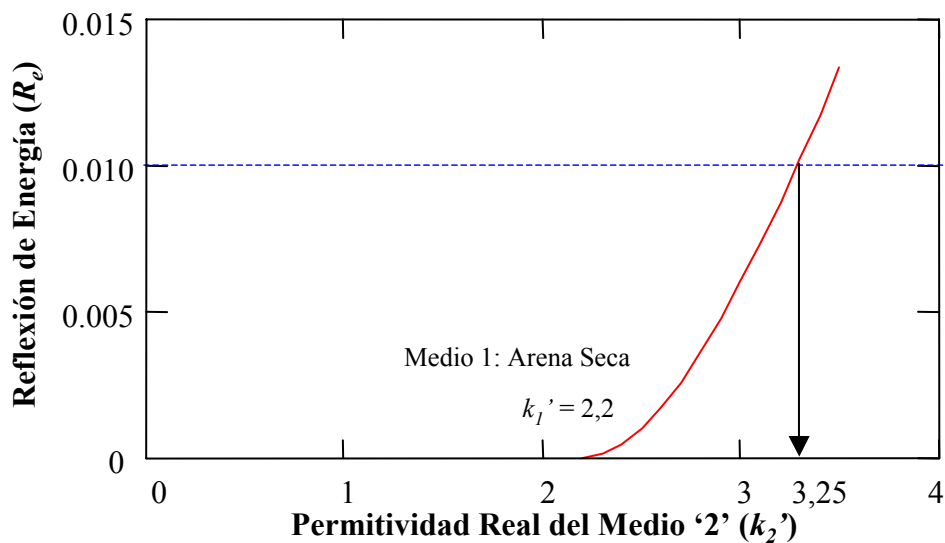
diferencia de permitividades entre  $k_1'$  y  $k_2'$  es mayor, la amplitud de la onda reflejada es más alta, mayor es el coeficiente de reflexión de energía (ecuación (11.2)) y más altas son las posibilidades de detectar la interfase con el georadar (Figura 11.1.c).



**Figura 11.1:** Representación esquemática de la reflexión de ondas electromagnéticas en interfaces. a) Propagación en un medio continuo (no hay interfaces) sin cambios en la permitividad dieléctrica, b) Reflexión en una interfase entre dos medios cuyas permitividades son muy parecidas, c) Reflexión en una interfase entre dos medios de permitividades diferentes.

En cada interfase resulta de interés determinar para que valores de  $k_2'$  se obtienen coeficientes de reflexión de energía  $Re > 0,01$  para que las reflexiones sean detectadas por el georadar (Annan, 1992). Para las reflexiones producidas por una interfase, entre medios con permitividades  $k_1'$  y  $k_2'$ , se calculó el coeficiente de reflexión de energía (ecuación (11.2)) y se lo comparó con  $Re = 0,01$ . Para ello se asumió  $k_1'$  constante y se calculó la variación de  $Re$  en función de la permitividad  $k_2'$ . Se analizó una interfase entre la arena seca ( $k' = 2,2$ ) y un segundo medio con mayor permitividad (Ej. arena con agua o contaminada con un orgánico). En la Figura 11.2 se muestra la variación del coeficiente de reflexión de energía en función de la permitividad dieléctrica del medio M2 ( $k_2'$ ). De esta forma se determinó el valor mínimo necesario de  $k_2'$  para asegurar de manera conservadora que la reflexión que se producirá en la

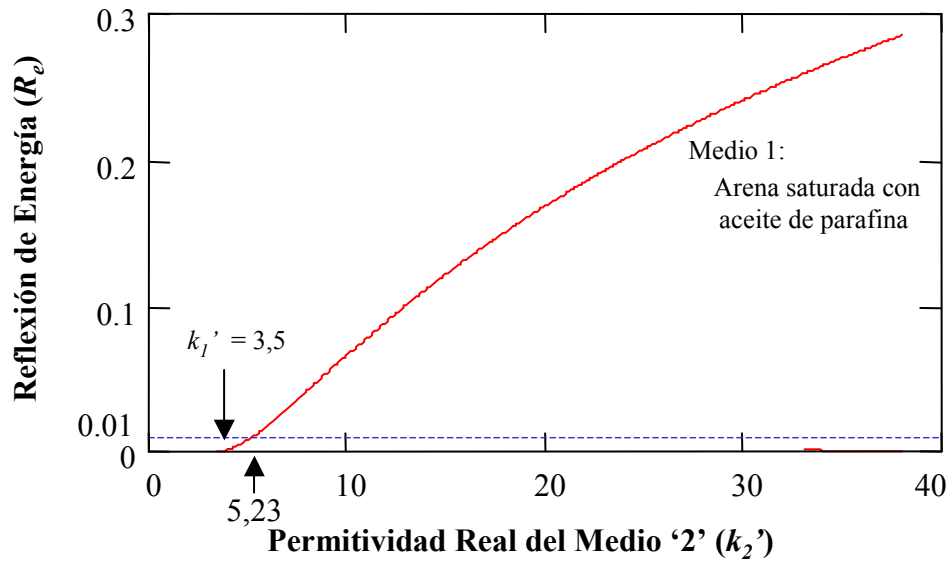
interfase será detectada por el georadar. Observe que  $k_2'$  del suelo en el cual incide la onda debe ser superior a 3,25. A partir de las curvas de variación de la permitividad dieléctrica con el contenido volumétrico de fluidos orgánicos y agua mostradas en el Capítulo 9 es posible determinar, para cada uno de los fluidos, el contenido volumétrico necesario para que la reflexión sea detectable. En el caso que el medio M2 sea arena parcialmente saturada con agua, a partir de la Figura 9.11, puede observarse que la permitividad dieléctrica es mayor a 3,25 cuando el contenido volumétrico de agua es  $\theta_w > 0,07$ . En el caso de que el medio M2 sea arena contaminada con aceite de parafina a partir de la Figura 9.29 se obtuvo que permitividades mayores a 3,25 se producen para contenidos volumétricos del aceite de parafina  $\theta_{ap} > 0,46$ . Esto indica que cuando una onda que viaje por arena seca encuentre algún sector con aceite de parafina, la interfase podría ser detectada con el GPR sólo cuando el contenido volumétrico de este contaminante sea mayor a 0,46.



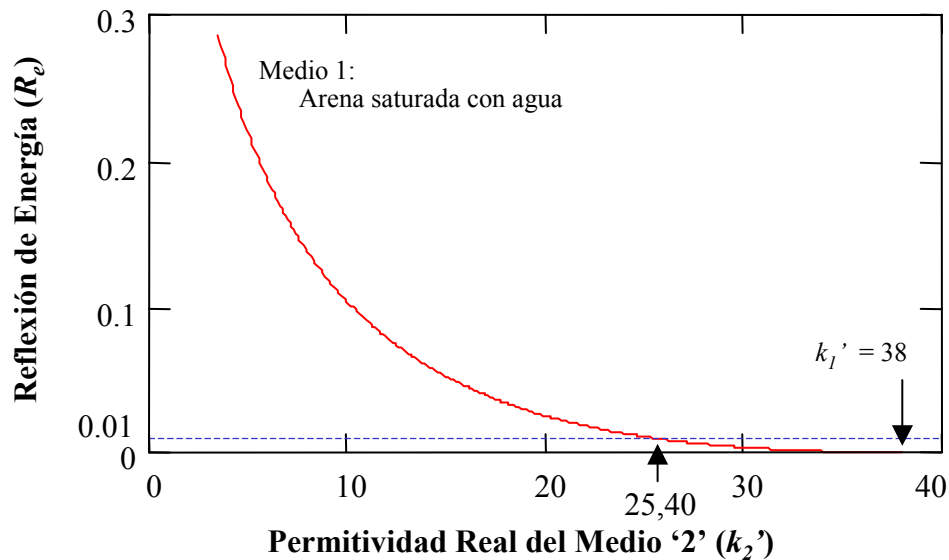
**Figura 11.2:** Coeficiente de reflexión de energía entre la arena seca y un suelo con mayor permitividad dieléctrica real  $k'$

En otro supuesto se asumió un suelo arenoso completamente saturado con aceite de parafina ( $k_1' = 3,5$ ) y una interfase con un segundo material compuesto por la misma arena pero con permitividad real mayor (ocasionada por ejemplo por la presencia de agua). En la Figura 11.3.a se presenta la variación del coeficiente de reflexión de energía en función de la permitividad dieléctrica del medio en el cual se refleja la onda ( $k_2'$ ). En este caso se determinó

que para que  $R_e$  sea mayor a 0,01 la permitividad del segundo medio debe ser superior a 5,23. Debido a ello las reflexiones que se producen en interfases entre la arena saturada con aceite de parafina y la misma saturada con agua, son suficientemente importantes como para ser detectadas con el GPR. En la Figura 11.3.b se presenta el caso opuesto, en donde la onda viaja inicialmente por la arena saturada con agua ( $k' = 38$ ) y se encuentra con un medio de menor permitividad dieléctrica debido a la presencia de contaminantes orgánicos. En este caso, para que la reflexión pueda ser detectada el valor de  $k_2'$  de la arena debe ser inferior a 25,4.



(a)



(b)

**Figura 11.3:** Coeficiente de reflexión de energía entre: a) arena saturada con aceite de parafina y un suelo con  $k'$  superior, b) arena saturada con agua y un suelo con  $k'$  inferior.



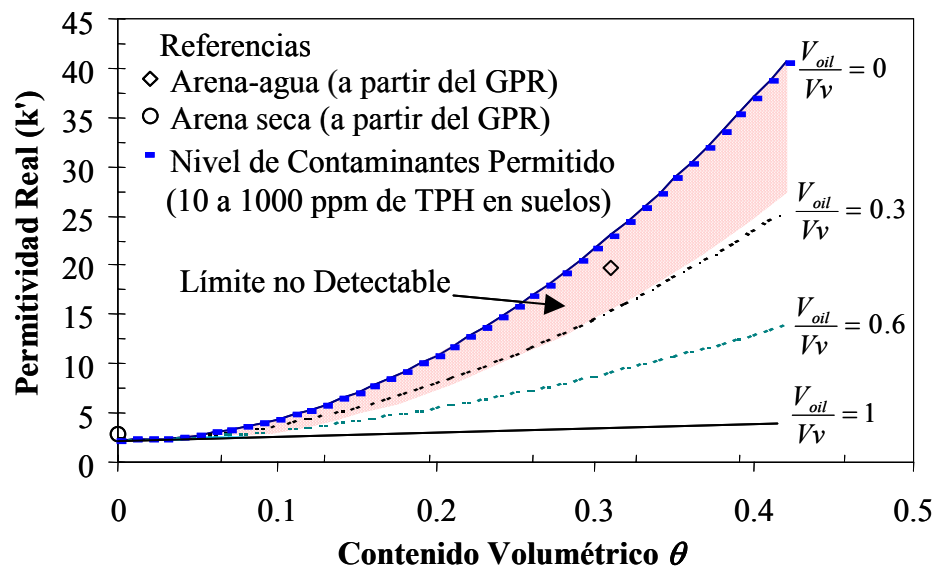
En la Figura 11.4 se presenta la influencia del contenido volumétrico de agua y aceite de parafina en la permitividad real de la arena silíceo, ya presentada en el Capítulo 9 y repetida aquí por conveniencia. Se observa que  $k'$  aumenta con el contenido volumétrico. Las más altas permitividades corresponden a las mezclas de arena-agua (volumen de parafina en los vacíos  $V_{oil}/V_v = 0$ ). La curva que se presenta para  $V_{oil}/V_v = 0$  corresponde a la tendencia de los resultados experimentales presentados en la Figura 9.11. Las más bajas permitividades se obtienen para las mezclas arena-aceite de parafina (volumen de parafina en los vacíos  $V_{oil}/V_v = 1$ ). La línea recta que se presenta para  $V_{oil}/V_v = 1$  corresponde a la tendencia de los resultados experimentales presentados en la Figura 9.29. Las curvas correspondientes a  $V_{oil}/V_v = 0,3$  y  $V_{oil}/V_v = 0,6$  fueron obtenidas a partir de las curvas extremas ( $V_{oil}/V_v = 0$  y  $V_{oil}/V_v = 1$ ) utilizando el modelo de CRIM (ver Apartado 10.5) resultando:

$$k_s^{1/2} = \frac{V_{oil}}{V_v} k_{po}'^{1/2} + \left(1 - \frac{V_{oil}}{V_v}\right) k_{pw}'^{1/2} \quad (11.4)$$

donde  $k_{po}'$  y  $k_{pw}'$  son las permitividades de las mezclas de arena con agua ( $V_{oil}/V_v = 0$ ) y arena con aceite de parafina ( $V_{oil}/V_v = 1$ ) respectivamente. Finalmente, utilizando la ecuación (11.4) se calculó la permitividad que tendría la arena silíceo cuando se encuentre con el máximo nivel de contaminación del suelo admisible (10 a 1000 ppm de hidrocarburos de petróleo totales TPH en suelo) según Irwin et al. (1997). En la Figura 11.4 se presenta este límite junto con los demás resultados.

Asumiendo una interfase entre la arena limpia ( $k_1'$ ) y la arena contaminada ( $k_2'$ ), y considerando la ecuación (11.2) se determinó cual debe ser la permitividad dieléctrica del medio M2 ( $k_2'$ ) para que el coeficiente de reflexión de energía sea mayor a 0,01. Este cálculo se realizó repetidas veces para contenidos volumétricos del fluido intersticial entre 0 y 0,42. De esta forma se obtuvo una zona para la cual no es posible diferenciar con el georadar entre un suelo limpio y un suelo contaminado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.4. Observe que el límite de detección prácticamente coincide con la permitividad de la arena para  $V_{oil}/V_v = 0,3$ . Debido a ello, no es posible asegurar que podrán detectarse con el georadar interfases entre suelos limpios y suelos contaminados cuando en éste último el  $V_{oil}/V_v < 0,3$ . El límite permisible de hidrocarburos prácticamente no puede diferenciarse de los valores determinados en las muestras limpias (sin orgánicos) ( $V_{oil}/V_v = 0$ ), y se encuentra

dentro de la zona no detectable por el GPR. Por lo tanto, mediante esta técnica geofísica no es posible asegurar que en un suelo no se encuentran presentes hidrocarburos debiendo utilizarse para ello los métodos tradicionales como por ejemplo la cromatografía gaseosa (CG), espectrometría de masa (SM) o hidrocarburos totales TPH. Debido a ello, las aplicaciones del GPR en estudios de contaminación deben limitarse a la determinación de la extensión de zonas altamente contaminadas y al seguimiento de contaminantes desplazándose en el suelo.



**Figura 11.4:** Permittividad dieléctrica real de la arena en función del contenido volumétrico del fluido intersticial.  $V_{oil}/V_v = 0$  y  $V_{oil}/V_v = 1$ : líneas de tendencia de resultados experimentales según Figuras 9.11 y 9.29.  $V_{oil}/V_v = 0,3$  y  $V_{oil}/V_v = 0,6$ : permittividades calculadas con el modelo de CRIM. Respuesta del modelo para cuando el suelo se encuentra con el máximo nivel de contaminación admisible.

#### 11.4 DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE GPR

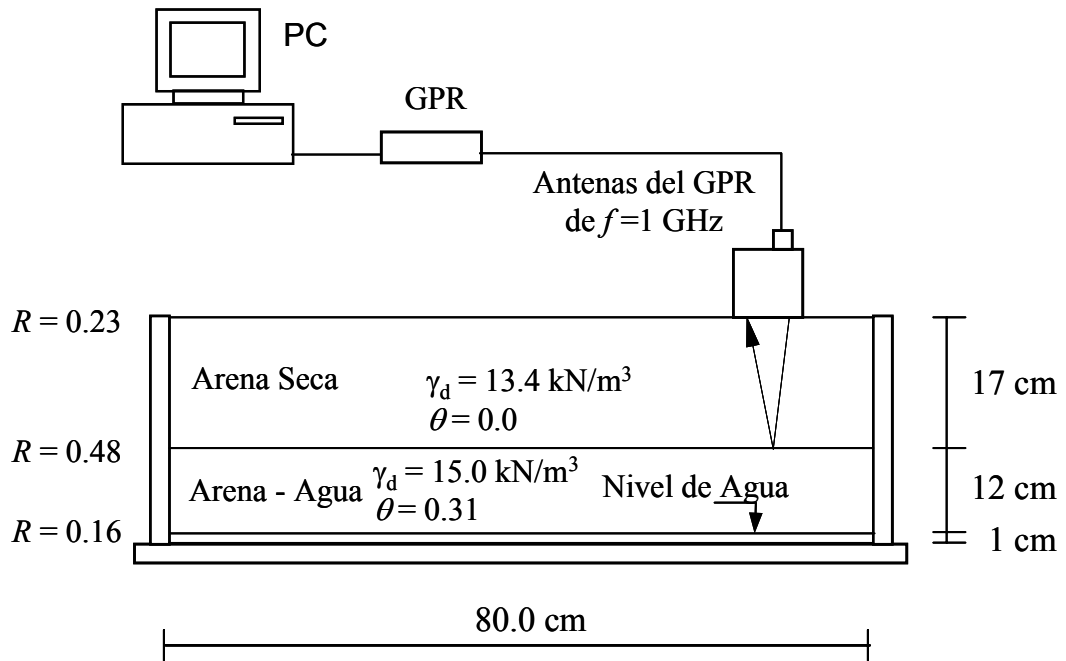
El equipo utilizado en este estudio es un GPR fabricado por la firma MALÅ GeoScience designado con la marca comercial RAMAC/GPR. Con este equipo se realizaron estudios no destructivos durante un proceso de contaminación del suelo. Los objetivos del presente estudio son: detectar la presencia de fluidos orgánicos, y monitorear el desplazamiento del contaminante a medida que éste se va infiltrando en el suelo.

#### **11.4.1 Procedimiento Experimental**

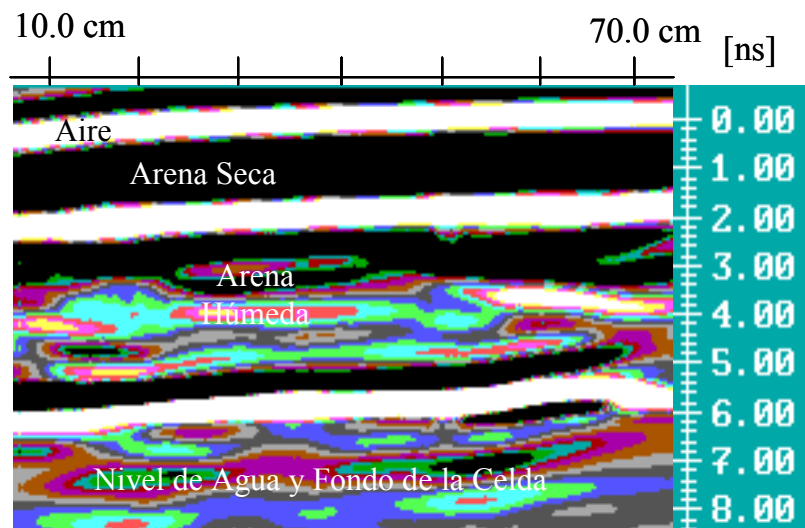
Las mediciones fueron realizadas sobre la superficie de una celda de vidrio mostrada en la Figura 11.5. La celda utilizada tenía las siguientes dimensiones: altura 30 cm, profundidad 22 cm y largo 80 cm. La misma fue llenada con arena silíceas mediante pluviación, y se introdujo agua desde la parte inferior, hasta que el nivel de agua se estabilizó a una profundidad de - 29 cm. En esta condición de equilibrio se produjo un ascenso de agua por efectos capilares hasta una profundidad de -17 cm desde la superficie, permaneciendo seca la zona por encima de la misma. Las mediciones de peso unitario y contenido de agua de las diferentes capas de arena, y los coeficientes de reflexión calculados en la Tabla 11.1 para cada una de las interfases se muestran en la Figura 11.5. En la celda descrita fueron realizadas sucesivas mediciones con el georadar a medida que se derramaban volúmenes conocidos de kerosene en la superficie del suelo. La adquisición, procesamiento e interpretación de la información obtenida se realizó mediante un software especializado provisto por el fabricante del georadar. Para este estudio, se seleccionó la antena con frecuencia central de 1GHz. La separación entre cada medición fue de 0,25 cm, mientras que la distancia entre la antena receptora y transmisora fue de 11,0 cm. La antena transmisora envía un pulso eléctrico cuya amplitud es de 370V en la frecuencia seleccionada. Esta onda penetra en el medio en estudio, cuando encuentra un cambio de impedancia parte de la misma se refleja y es captada en la superficie por la antena receptora.

#### **11.4.2 Descripción y Análisis de los Resultados**

En la Figura 11.6 se presenta la imagen longitudinal de la celda obtenida con el radar en condición de equilibrio. La misma muestra el estado inicial antes de que se produzca el derrame del kerosene. La adquisición de las señales se realizó adoptando una longitud del registro de ocho nanosegundos (8 ns) y un promedio de 256 señales para cada punto de medición. Tres claras reflexiones pueden ser observadas en la Figura 11.6. La primer reflexión fuerte fue producida en la superficie de la arena seca (interfase aire-arena seca). La segunda reflexión fue producida en la interfase entre la arena seca y la arena húmeda, y la tercera reflexión importante se produjo en el nivel de agua próximo al fondo del recipiente. Otras reflexiones menos importantes pueden ser observadas en la zona capilar de la celda, y pueden ser atribuidas a heterogeneidades del suelo.



**Figura 11.5:** Representación esquemática del prototipo de laboratorio utilizado para realizar estudios no destructivos con GPR al contaminar una arena con kerosene. Se indican los coeficientes de reflexión entre en las interfases según la Tabla 11.1.



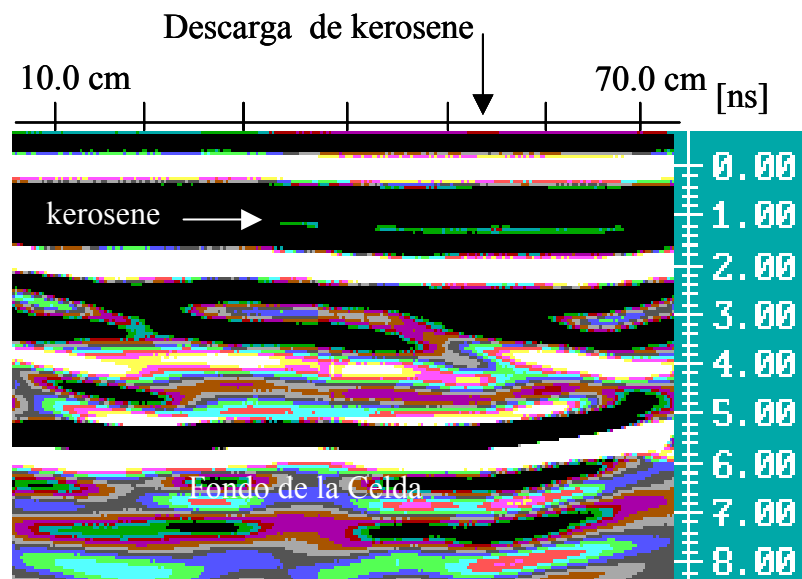
**Figura 11.6:** Imagen obtenida con el radar antes del derrame de kerosene.

La permitividad real ( $k'$ ) de los estratos de arena seca y húmeda fueron calculadas a partir de los tiempos de viaje de las ondas ( $t$ ) medidos con el GPR y de los espesores de cada una de las capas ( $h$ ):

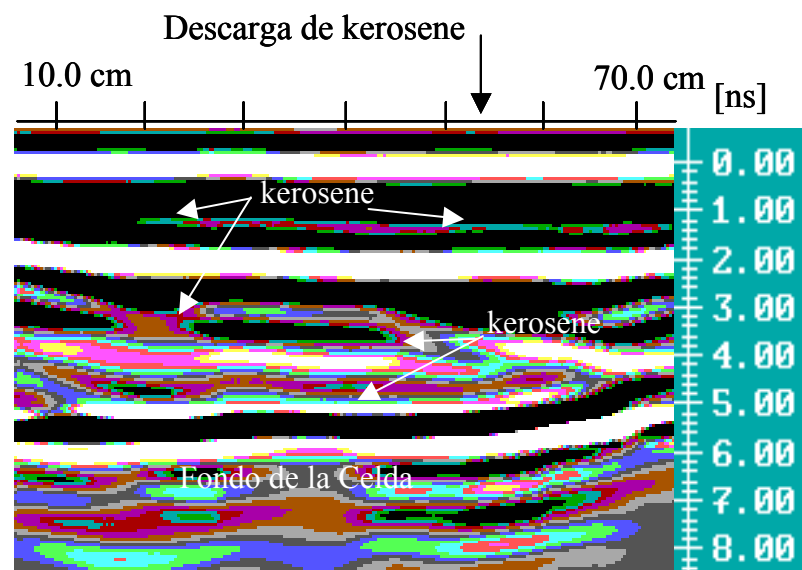
$$k' = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = \left(\frac{c t}{2 h}\right)^2 \quad (11.5)$$

La ecuación (11.4) asume que ambas capas de suelo pueden ser consideradas como materiales con bajas pérdidas ( $\tan \delta = k'' / k' \ll 1$ ). Las permitividades calculadas fueron:  $k' = 2,81$  para el estrato de arena seca y  $k' = 19,71$  para el de arena húmeda. Estos valores se corresponden muy bien con las permitividades medidas en laboratorio usando el analizador de redes (ver Figura 11.4). La diferencia entre los valores medidos en laboratorio y los determinados con el georadar puede atribuirse a efectos producidos por la porosidad del suelo y a la distribución vertical de la humedad no homogénea en el estrato de arena. Este efecto se manifiesta en las reflexiones débiles observadas en el estrato de arena húmeda no saturada (Figura 11.6).

Después de la medición con el GPR de la condición inicial previamente descrita se realizó una descarga de kerosene en la parte derecha de la celda. El derrame fue efectuado a las 2/3 partes de la dimensión longitudinal del recipiente. La cantidad de kerosene incorporado en la arena fue de 9 litros a razón de 1 litro cada 10 minutos. Cada vez que se introducía 1 litro de kerosene en la muestra se obtuvo una imagen con el georadar. Se observó a través de la pared de vidrio de la celda que el kerosene tiende a extenderse sobre la interfase de la arena seca con la zona capilar y poca cantidad del mismo penetra más allá. En la Figura 11.7 se presentan las imágenes obtenidas con el georadar cuando se descargaron cuatro y nueve litros de kerosene en la arena. El mismo procesamiento fue realizado en todas las imágenes obtenidas con el GPR. Observe que en ambos casos aparecen nuevas reflexiones indicando la presencia del contaminante. Una nueva reflexión es observada en el estrato originalmente formado por la arena seca, la cual resultó más importante cuando más kerosene fue introducido en la arena. (Figura 11.7.b). En el estrato de arena parcialmente saturada, la detección del kerosene fue mucho más difícil, no pudiendo determinarse con certeza la posición del mismo.



(a)



(b)

**Figura 11.7:** Imágenes obtenidas con el GPR al introducir en la arena: a) 4 litros de kerosene y b) nueve litros de kerosene.

Durante la contaminación, en la capa de arena seca el kerosene desplaza el aire de los poros y moja la superficie de las partículas. Esto es posible debido a que las partículas de arena prefieren estar en contacto con el orgánico en lugar de con el aire, por lo cual este último es desplazado de la superficie de las partículas. Este comportamiento indica que el ángulo de

contacto entre la superficie de la arena y el kerosene en presencia de aire es inferior a  $75^\circ$  (Capítulos 2 y 8). Por otro lado, cuando el kerosene ingresa en el suelo debido a la fuerza de la gravedad y encuentra la zona capilar su desplazamiento es parcialmente restringido. El kerosene que penetra en el estrato de arena parcialmente saturada desplaza el aire y algo del agua de los poros. Sin embargo, las superficies de las partículas permanecen mojadas por el agua, mientras que el kerosene y aire se sitúan en los poros del suelo como fases dispersas.

Siguiendo con el análisis realizado en el Apartado 11.3, el contenido volumétrico de kerosene en la arena se retrocalculó como  $\theta \approx 0,46$ . Observe que en el estudio realizado en el apartado 11.3 se consideró al aceite de parafina como fluido orgánico, y en este caso se utilizan las conclusiones obtenidas para el caso de kerosene. Esto es posible debido a la poca variación de la permitividad dieléctrica de los diferentes orgánicos en la frecuencia de estudio (Capítulo 6), y debido a que la parafina es uno de los principales grupos de hidrocarburos del kerosene (ver por ej. Irwin, et al., 1997). En el caso de la detección en la zona con arena que inicialmente se encontraba parcialmente saturada con agua, fue mucho más complicado ubicar el kerosene. Una posible explicación de ello es que menos del 30% del volumen de los poros fueron ocupados por el kerosene (Figura 11.4). Los resultados obtenidos corroboran la dificultad de detectar fluidos orgánicos en estratos de suelo no saturados.

En todos los casos, las imágenes obtenidas con el GPR se correlacionaron muy bien con las observaciones realizadas a simple vista a través de la pared del recipiente. Sin embargo, en algunos casos, la extensión del kerosene fue ligeramente superior a la detectada con el GPR. Esto indica que la cantidad de kerosene en los poros del suelo es muy baja por lo cual el contraste entre las propiedades dieléctricas es también pequeño y la contaminación no puede ser detectada. Este problema fue observado tanto en el estrato de arena inicialmente seca como en la zona capilar. En ambos casos, la extensión de la zona contaminada parece ser unos centímetros mayor que la detectada con el GPR. Estas observaciones pueden atribuirse a que en los frentes de avance del contaminante, el contenido de orgánico en los vacíos del suelo es inferior a 30 % del volumen de poros (Figura 11.4).

## 11.5 CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se evaluó la factibilidad de estudiar suelos arenosos contaminados con fluidos orgánicos mediante mediciones realizadas con GPR. En primer lugar, a partir de las mediciones de permitividad dieléctrica presentadas en el Capítulos 9, se estudió en que casos puede detectarse la contaminación del suelo. Luego se determinaron los límites de detección de hidrocarburos en arena. Con los resultados obtenidos se precisó cual es el menor volumen de contaminante que puede detectarse en el suelo con el GPR. Finalmente, se utilizó el georadar para monitorear un derrame y desplazamiento de kerosene en arena silícea. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- El georadar detecta cambios de permitividad dieléctrica. Mientras mayores son las diferencias de permitividad, las cuales se computan a través del coeficiente de reflexión, más altas son las posibilidades de detectar la interfase. Se evaluó el coeficiente de reflexión para las diferentes posibles interfases en suelos arenosos contaminados. El valor más alto se obtuvo para la interfase arena saturada con agua-aire ( $R = 0,72$ ), y el menor para la interfase arena parcialmente saturada con agua y la arena-aire-contaminante orgánico ( $R = 0,03$ ). Este valor bajo del coeficiente de reflexión explica la dificultad de detectar orgánicos en suelos parcialmente saturados.
- Se evaluó, mediante el coeficiente de reflexión de energía  $R_e$ , en qué casos la reflexión de una onda electromagnética en una interfase tiene suficiente energía para ser detectada con el GPR ( $R_e > 0,01$ ). Se determinó que cuando una onda viaja por arena seca ( $k_1' = 2,2$ ), y se encuentra con un segundo medio con mayor permitividad,  $R_e$  es mayor a 0,01 para permitividades  $k_2'$  mayores a 3,25. Si el segundo medio es arena parcialmente saturada con agua, este último valor se alcanza para contenidos volumétricos de agua  $\theta > 0,07$ , mientras que si se tratara de arena con aceite de parafina, el contenido volumétrico necesario es  $\theta_{ap} > 0,46$ .
- Se evaluó, a través del coeficiente de reflexión de energía, cual es la variación de permitividad dieléctrica necesaria para diferenciar un suelo contaminado de un suelo limpio. Se determinó que, para un determinado contenido volumétrico de fluido intersticial, la presencia de fluidos orgánicos en arena podría ser detectada con el GPR



cuando aproximadamente el 30% del volumen de los poros se encuentran ocupados por el contaminante (Figura 11.4).

- Se determinó que con el georadar no es posible diferenciar entre un suelo limpio y un suelo contaminado con la máxima cantidad de hidrocarburos permisible (10 a 1000 ppm de TPH en suelos). Por lo tanto, mediante esta técnica geofísica no es posible asegurar que en un suelo no se encuentran presentes hidrocarburos. Las aplicaciones del GPR deben limitarse a determinar la extensión de zonas con elevados contenidos volumétricos de contaminantes y a monitorear el desplazamiento de fluidos no miscibles en suelos.
- En un estudio de laboratorio se utilizó el georadar para detectar en una celda llena de arena las siguientes interfases: aire-arena seca, arena seca-arena parcialmente saturada, y arena parcialmente saturada-arena saturada. Los resultados obtenidos mostraron reflexiones claras concordantes con las predicciones realizadas mediante el cálculo del coeficiente de reflexión  $R$  y de reflexión de energía  $R_e$ .
- Cuando se incorporó kerosene en la arena, realizando sucesivas mediciones con el radar se identificó la presencia y el movimiento del orgánico en el suelo. Los sectores con arena contaminada se delimitaron mediante la comparación de la imagen obtenida con el GPR antes de la descarga del kerosene y las obtenidas cuando distintos volúmenes de kerosene fueron incorporados en la arena. En el estrato de arena inicialmente seca se detectó fácilmente la extensión de la zona contaminada, mientras que en zonas con arena parcialmente saturadas la localización del contaminante resultó más compleja. Estos resultados también se condicen perfectamente con los obtenidos al evaluar el coeficiente de reflexión  $R$  y de reflexión de energía  $R_e$ .
- Finalmente se determinó que las aplicaciones del georadar en medios contaminados resultan más apropiadas para monitorear el desplazamiento de contaminantes en el suelo (ej. para monitorear el derrame de contaminantes y procesos de remediación o limpieza de suelos) que para la detección en sí misma.

## CAPÍTULO 12

### CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS

#### 12.1 CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han estudiado los suelos contaminados con fluidos orgánicos. Los estudios realizados comprenden:

- La revisión de la interacción entre los contaminantes orgánicos y los suelos, determinando todos aquellos factores que intervienen en la extracción de los mismos durante los procesos de limpieza.
- El estudio de las propiedades dieléctricas de los suelos con el objeto de determinar la posible aplicación de las técnicas geofísicas basadas en la propagación de ondas electromagnéticas.
- La utilización de las propiedades dieléctricas para monitorear la extracción de contaminantes orgánicos del suelo.
- La evaluación de los posibles límites de detección de orgánicos in situ utilizando métodos geofísicos.

La interacción entre los fluidos orgánicos y los suelos, es un problema de escalas múltiples, ya que es necesario considerar efectos “fluido orgánico – superficie mineral” y “fluido orgánico – medio poroso”. La remoción de contaminantes orgánicos o eliminación de la suciedad, se denomina mecanismo de detergencia. En el mismo, se busca favorecer el mojado de la superficie mineral, separar el contaminante de la misma, y eliminar la suciedad para evitar que se vuelva a depositar sobre la superficie limpia. La extracción del contaminante depende del ángulo de contacto, que es una medida de la facilidad con la que el fluido moja la superficie mineral. Cuando el ángulo de contacto entre un fluido y una superficie es inferior a  $65^\circ$  el fluido se denomina mojante, para ángulos de contacto entre  $65^\circ$  y  $120^\circ$  la mojabilidad es neutra, y para ángulos de contacto superiores a  $120^\circ$  el líquido se denomina no mojante.

Debido a la importancia del ángulo de contacto en el mojado de una superficie sólida, se realizaron determinaciones experimentales que permitieron verificar que en el caso de los minerales, diferentes fluidos presentan distintos ángulos de contactos sobre una misma superficie sólida, y que el mismo fluido presenta diferentes ángulos de contacto en distintos minerales. Se observó además, que la presencia de una pequeña cantidad de detergente es capaz de reducir el ángulo de contacto entre minerales y agua de una manera significativa, favoreciendo así el mojado del mineral y el desplazamiento de la fase no mojanante.

Durante la extracción de películas de fluidos orgánicos sobre superficies minerales en primer lugar se produce la generación de orificios en la película contaminante. Seguidamente, la densidad de orificios aumenta, hasta que se forman gotas de contaminante (que quedan adheridas a la superficie mineral), y finalmente el ángulo de contacto entre el contaminante y la superficie aumenta hasta que las gotas se desprenden del mineral y son removidas. En minerales hidrofílicos, como la mayoría de los suelos y rocas, la generación de orificios en películas de contaminantes orgánicos en contacto con agua, se produce sin la necesidad de que actúen fuerzas adicionales. Esto no ocurre cuando el suelo o roca ha adsorbido agentes que repelen el agua, resultando en una mayor afinidad de las mismas por los fluidos orgánicos. Mediante el estudio de limpieza de superficies y ruptura de películas contaminantes en minerales abundantes en suelos y rocas, se determinó que el tiempo de ruptura de una película contaminante es diferente en distintos minerales y frente a diferentes fluidos mojanantes. Estos tiempos de ruptura diferentes pueden por lo tanto, ser tomados como una medida de la afinidad relativa entre los minerales y el agua (o la fase mojanante). Debido a ello, el tiempo para el cual se produce la ruptura de la película, puede ser utilizado para caracterizar en forma cualitativa la avidez de la superficie mineral por los fluidos en contacto. Además, estas determinaciones presentan la ventaja de incluir los efectos viscosos, y la posibilidad de utilizar muestras de minerales en estado natural.

El desplazamiento de fluidos no miscibles en el suelo ocurre como consecuencia de: la infiltración de agua en suelos no saturados, un derrame de contaminantes orgánicos, o la extracción de contaminantes en los procesos de remediación. El flujo de fluidos no miscibles en suelos está gobernado por efectos capilares, gravitacionales y viscosos. Sin embargo, entre los fluidos no miscibles se genera una interfase, la cual sólo puede desplazarse si se vencen los efectos producidos por las fuerzas interfaciales. En un medio poroso, la presión necesaria

para que se produzca el desplazamiento de una interfase es directamente proporcional a las tensiones interfaciales e inversamente proporcional al radio medio de los poros. Además, esta presión también depende de la facilidad con la cual los fluidos mojan la superficie mineral (ángulo de contacto). Estudios realizados por otros autores señalan que al extraer contaminantes orgánicos del suelo, la saturación residual del mismo depende de: las tensiones interfaciales, la saturación inicial del suelo con el contaminante, la posible solubilización del mismo durante la remediación del suelo, el tamaño de los poros y los efectos viscosos.

En este trabajo se desarrolló un modelo de redes bidimensional con el objeto de determinar los parámetros relevantes en el flujo de fluidos no miscibles en medios porosos cuando se encuentra gobernado por efectos capilares o interfaciales. A partir del estudio de sensibilidad de los parámetros del modelo, se determinó que en medios porosos con tamaños de poros uniformes, la presión para la cual el fluido es capaz de penetrar en el material es mayor que en medios con una distribución gradual de los tamaños de los poros. En este último caso, el ingreso del fluido mojante parece ser gradual a medida que se incrementa la presión en el mismo. Estas mismas simulaciones permitieron mostrar que, para una determinada tensión interfacial, a medida que aumenta la presión del fluido mojante o desplazante, mayor es el volumen de contaminante que puede ser movilizado de los poros del suelo. Por lo cual, si se logran disminuir las tensiones interfaciales (por ej. incorporando detergentes), el contaminante puede ser desplazado con mayor facilidad. Por otro lado, en la extracción de contaminantes orgánicos, la saturación residual del mismo aumenta a medida que la desviación normal estándar de los tamaños de poros es mayor. Finalmente, se determinó que la eficiencia del desplazamiento y recuperación de un fluido orgánico depende de la distribución geométrica de los poros y de la presencia de caminos de flujo preferenciales. Por lo tanto, en el desplazamiento de fluidos no miscibles en medios no homogéneos debe tenerse especial cuidado con este parámetro.

Los métodos de prospección geofísica, basados en ondas electromagnéticas, utilizan las propiedades dieléctricas, conductivas y magnéticas del suelo para localizar diferentes estratos geológicos, presencia de agua subterránea, presencia de contaminantes y/o presencia de objetos enterrados. En el intervalo de frecuencias de este trabajo (desde el MHz hasta el GHz), los métodos más utilizados son el GPR y el TDR. Los mismos detectan cambios de

impedancia electromagnética, que en los materiales no ferromagnéticos, como es el caso de la mayoría de los suelos, resulta igual al cambio en las propiedades dieléctricas del mismo.

La permitividad dieléctrica es un parámetro complejo, su componente real depende de la polarizabilidad del material, y la componente imaginaria de las pérdidas por conducción y polarización. La relación entre la permitividad imaginaria y real se denomina ángulo de pérdidas, y representa la cantidad de energía que se pierde en el proceso de propagación de una onda electromagnética en el medio. La velocidad con la que se propaga una onda y la profundidad de penetración nominal de la misma en un determinado medio, dependen de la permitividad dieléctrica compleja del mismo. Ambos parámetros disminuyen cuando la permitividad real y el ángulo de pérdidas aumentan.

Los suelos son materiales compuestos por más de una fase, por lo tanto la permitividad dieléctrica del mismo depende de la permitividad y composición volumétrica de cada una de las fases. Para frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz, en los suelos granulares (ej. arenas) las propiedades dieléctricas permanecen constantes, mientras que en los suelos finos las mismas varían, debido a que aparecen mecanismos de polarización interfacial del tipo Maxwell-Wagner originados por la presencia de la doble capa que se desarrolla alrededor de las partículas de arcilla del suelo. Trabajos reportados en la literatura muestran claramente que, suelos secos más densos tienen permitividades más altas, y que en suelos húmedos se observa un incremento de la permitividad con el contenido volumétrico de agua.

En el caso de los contaminantes orgánicos, trabajos reportados en la literatura muestran que las propiedades dieléctricas se mantienen constantes en el intervalo de frecuencias de interés de este estudio. La permitividad real  $k'$  presenta valores bajos, debido a la baja polarizabilidad de los orgánicos, y  $k''$  resulta prácticamente nula, ya que los orgánicos tienen baja conductividad y no son capaces de hidratar los iones presentes en el suelo. Debido a las diferentes propiedades dieléctricas de cada una de las fases del suelo, cuando se produce el reemplazo de algún elemento por otro, es posible observar cambios en la permitividad dieléctrica. Sin embargo, trabajos reportados en la literatura muestran la dificultad de interpretar los resultados y de obtener cambios significativos en las propiedades dieléctricas cuando el suelo se encuentra parcialmente saturado.

A partir de la revisión literaria realizada se verificó que muy pocas mediciones dieléctricas en suelos contaminados con orgánicos han sido reportadas, y que la mayoría han sido realizadas en intervalos de frecuencia diferentes al del presente estudio. Además, para frecuencias desde el megahertz hasta el gigahertz solo se pudo encontrar un único trabajo que reportara resultados experimentales utilizando consideraciones volumétricas. Debido a esto, en trabajos anteriores no se había tenido éxito en implementar modelos de mezclas para la simulación de la respuesta dieléctrica de suelos contaminados. Frente a este panorama, surgió la necesidad de estudiar: a) las propiedades dieléctricas de sistemas multifase, obteniendo resultados experimentales que muestren como se modifica  $k^*$  para distintos contenidos volumétricos de cada una de las fases, b) el efecto de la contaminación en  $k^*$  realizando consideraciones cuantitativas respecto a la presencia de contaminantes, y c) utilizar las mediciones dieléctricas para monitorear el proceso de extracción de contaminantes orgánicos del suelo.

Para la modelación de los resultados experimentales de permitividad dieléctrica, se extendieron modelos existentes para mezclas de tres y cuatro fases (partículas, aire, agua y/o contaminantes). No fue posible encontrar un único modelo de mezclas que representara en forma adecuada la permitividad dieléctrica de distintos tipos de suelos. El modelo de Wang y Schmugge es el que mejor aproxima los datos experimentales, sin embargo, el mismo posee un parámetro de ajuste sin una justificación física adecuada. Por otro lado, en suelos parcialmente saturados, el modelo CRIM representa en forma adecuada las mediciones realizadas para frecuencias próximas al gigahertz o cuando no se observan variaciones de  $k^*$  con la frecuencia. Cuando aparecen mecanismos de polarización (en limos y arcillas), resulta complicado representar con modelos de mezclas la permitividad dieléctrica compleja del suelo en función de la frecuencia para suelos no saturados.

Se observó que las propiedades dieléctricas de los suelos mezclados sólo con fluidos orgánicos resultan independientes de la frecuencia, y además,  $k'$  aumenta con el contenido volumétrico del contaminante, mientras que  $k''$  se mantiene constante y próxima a cero. Además, también se estudió el efecto de la mineralogía, permitividad dieléctrica del fluido orgánico y porosidad en la permitividad de un suelo contaminado. Los resultados mostraron que la permitividad del suelo depende del tipo contaminante, sin embargo, la influencia de la porosidad y de la mineralogía de las partículas es mucho más importante. Por lo tanto, resulta

muy difícil diferenciar el tipo de fluido orgánico que se encuentra en el suelo a partir de mediciones dieléctricas.

Se implementaron modelos de mezclas para estudiar la respuesta dieléctrica de suelos contaminados. En general, los modelos predicen correctamente los valores medidos ya que el rango de variación de  $k'$  en función del contenido de contaminantes es muy estrecho. Sin embargo, los modelos BHS y CRIM son los que mejor se aproximan a las permitividades medidas.

El aumento de  $k'$  del suelo con en contenido volumétrico del orgánico es muy inferior al que se observa en el mismo suelo cuando se mezcla con agua. Por lo tanto, conociendo el contenido volumétrico de la fase fluida en el suelo, mediante mediciones dieléctricas es posible detectar la presencia de contaminantes orgánicos. De esta forma, para un determinado contenido volumétrico, valores de  $k'$  inferiores a los obtenidos en mezclas de suelo y agua indican la presencia de contaminantes orgánicos. Adicionalmente, se observó claramente que cuando se produce la contaminación de un suelo con un fluido orgánico, se modifican las propiedades dieléctricas del mismo. En los suelos parcialmente saturados, el cambio se debe al reemplazo de aire por el contaminante, resultando en un aumento de  $k'$ , mientras que  $k''$  prácticamente no se modifica, debido a que el contaminante no puede hidratar los iones del suelo ni aumentar su movilidad.

Se mostró que las mediciones dieléctricas pueden ser utilizadas para monitorear diferentes técnicas de remediación de suelos contaminados. El desplazamiento del contaminante dentro del suelo puede ser detectado, ya que durante la limpieza cambia la composición volumétrica de las fases presentes. Para ello, es necesario conocer la permitividad dieléctrica del suelo con el contenido volumétrico de agua y del contaminante. De esta manera, durante la limpieza del suelo, la permitividad dieléctrica se va aproximando a los valores determinados para el suelo limpio. Al realizar sucesivas mediciones es posible observar el desplazamiento del orgánico, la movilización de ganglias y la efectividad de la limpieza. Los resultados permiten comparar la eficiencia de distintas técnicas de remediación de suelos. En este trabajo se comparó la extracción de orgánicos mediante flujo de agua, agua con detergente, agua con detergente y alcohol y flujo de vapor de agua. A partir de las mediciones dieléctricas se observó que el detergente y alcohol favorecen el desplazamiento y extracción de contaminantes orgánicos en

suelos, lo que se explica por la capacidad de los mismos de disminuir las tensiones interfaciales, favorecer el mojado del suelo por el agua y aumentar la solubilización y recuperación del orgánico. En la extracción por vapor de agua, las altas temperaturas disminuyen las tensiones interfaciales y viscosidad del fluido durante la extracción, por lo cual el orgánico puede ser desplazado con gran facilidad.

Con la ayuda de los modelos de mezclas se desarrolló una metodología que permite cuantificar la presencia de fluidos orgánicos en el suelo, a partir del contenido volumétrico de la fase fluida, la permitividad del suelo en estudio, y la permitividad del suelo con igual contenido volumétrico de agua y de orgánico. En este trabajo se utilizó la metodología propuesta para comparar la eficiencia de los distintos métodos de limpieza del suelo. Como la metodología es independiente del método de limpieza utilizado, se pudieron comparar en forma cuantitativa los distintos métodos de extracción de contaminantes orgánicos en suelos.

Se presentó un estudio tendiente a determinar las limitaciones del georadar para detectar contaminantes orgánicos en el suelo. Se verificó que con el GPR se puede identificar la presencia de sectores con diferente impedancia electromagnética, lo cual permite diferenciar la presencia de contaminantes orgánicos en el suelo. Se determinó que para un determinado contenido volumétrico de fluido intersticial, la presencia de fluidos orgánicos en suelos podría ser detectada con el GPR cuando aproximadamente el 30% del volumen de los poros se encuentra ocupado por el contaminante. Por lo tanto, con el geo-radar no es posible diferenciar entre un suelo limpio y un suelo contaminado con la máxima cantidad de hidrocarburos permisible (10 a 1000 ppm de TPH en suelos). De la misma manera, mediante el GPR no es posible asegurar que en un suelo no se encuentran presentes hidrocarburos. Sin embargo, realizando mediciones con el GPR en distintos tiempos durante el desplazamiento de un contaminante, se puede identificar la presencia y el movimiento del orgánico en el suelo. Las mayores dificultades se encuentran en los estratos no saturados ya que la localización del orgánico resulta más compleja debido a que el cambio en las propiedades dieléctricas del suelo es menor. A partir de estos estudios se pudo mostrar que el GPR tiene mayor eficacia en el control del desplazamiento de contaminantes en el suelo, que en la detección en sí misma.



## **12.2 RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS PARA FUTUROS ESTUDIOS**

A partir de la investigación realizada sobre la limpieza de superficies minerales contaminadas con fluidos orgánicos, se determinó que el tiempo de ruptura de una película contaminante depende de la afinidad entre el mineral y el fluido mojante. Esto permitirá en un futuro incursionar con mayor profundidad en los estudios de remoción de contaminantes, e incorporar información del tiempo de ruptura de las películas, para optimizar los métodos de extracción de contaminantes.

Una de las principales deficiencias de los modelos de mezclas existentes es no tienen en cuenta la distribución espacial de las fases dentro del suelo, ni efectos localizados. Esto probablemente introduce importantes dispersiones entre los valores calculados y los experimentales. En estudios de suelos contaminados con fluidos orgánicos, la aparición de sectores con contaminantes ocluidos, ganglias y anisotropía en la distribución de fases deberían tenerse en cuenta en futuros estudios. Una alternativa para ello sería incorporar las propiedades dieléctricas en los modelos de redes de poros utilizados para estudiar el desplazamiento de fluidos no miscibles en suelos.

Futuros estudios deberían considerar la utilización de la técnica de circuitos equivalentes (EIS) para estudiar las propiedades dieléctricas de los suelos contaminados. Su utilización permitiría obtener información de la mezcla, y capturar el efecto de las singularidades o fenómenos locales como propiedades medias del suelo en estudio. Una posibilidad sería estudiar la afinidad entre las partículas del suelo y distintos fluidos a partir de los espectros de permitividad dieléctrica determinados en mezclas de suelo-agua y orgánicos. En este caso resultaría de interés verificar si la permitividad dieléctrica permite predecir la afinidad entre las partículas del suelo y los fluidos (agua y orgánico). Para ello podrían realizarse determinaciones experimentales en muestras que hayan sido contaminadas y limpiadas repetidas veces para determinar el efecto de histéresis o de la oclusión de las distintas fases en los poros del suelo.

Respecto los estudios de suelos contaminados y remediación de suelos utilizando propiedades dieléctricas, se debería tener en cuenta la posibilidad de realizar mediciones continuas de impedancia eléctrica durante el desplazamiento del contaminante dentro del suelo. Esto

permitiría incorporar una escala de tiempo a las técnicas tradicionales de procesamiento de información.

En el caso de los estudios de campo, se debería profundizar sobre la factibilidad de detectar orgánicos en suelos no saturados y en suelos finos. Para ello, se sugiere que se realicen estudios cuantitativos que permitan simular las mediciones de campo con el GPR, considerando la propagación de los pulsos electromagnéticos en sistemas heterogéneos y anisótropos.

## **APÉNDICE A**

### **PROGRAMA DE CÁLCULO PARA LA SIMULACIÓN DEL DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS MEDIANTE ACCIÓN CAPILAR**

#### **A.1 INTRODUCCIÓN**

En este apéndice se presenta el listado del programa basado en el método numérico de redes de poros. Este programa fue desarrollado para estudiar el desplazamiento de un contaminante orgánico en un medio poroso mediante acción capilar. Se muestra en primer lugar el listado de un subprograma que permite realizar un preproceso. En el mismo se genera una malla bidimensional de nudos interconectados mediante poros, se asigna en forma aleatoria el tamaño de cada uno de ellos y se calcula la presión unitaria a vencer en los mismos para que se produzca el desplazamiento de la interfase entre el fluido mojante y el no mojante. Esta primera parte fue programada utilizando el software Mathcad versión 6.0.

En segundo lugar se presenta el listado del programa que resuelve el desplazamiento de los fluidos dentro de los poros. El mismo fue programado en el lenguaje Qbasic versión 4.5. El programa utiliza los datos geométricos generados en el preproceso y calcula paso a paso el desplazamiento del contaminante de los poros del suelo a medida que se aumenta la presión del fluido mojante. Cada vez que se produce la inestabilidad y desplazamiento de una interfase el programa verifica si han aparecido ganglias o sectores con contaminantes ocluidos. Para cada incremento de presión, el fluido desplazante va ingresando en la red de poros y aumentando la saturación relativa del mismo. El programa guarda estos datos en archivos de salida utilizando código ASCII por lo que los mismos pueden ser recuperados y leídos con cualquier editor de texto. Por último, una vez que el fluido mojante ha atravesado la red en algún punto, el programa se detiene y mediante un archivo de postproceso generado en Mathcad es posible observar gráficamente el desplazamiento del contaminante por el fluido mojante.

## A.2 LISTADO DEL PREPROCESO

Desarrollo del Modelo de Redes

file: preproceso.mcd

### Generación de la Malla del Sistema Poroso:

Ingrese el tamaño horizontal del modelo:  $X := 10$   
 Ingrese el tamaño vertical del modelo:  $Y := 10$   
 Ingrese el número de poros en la dirección X:  $m := 10$   
 Ingrese el número de poros en la dirección Y:  $n := 10$   
 $Nump := 2 \cdot (m + 1) + 1$      $Numq := 2 \cdot (n + 1) + 1$   
 $WRITEPRN(p) := Nump$      $WRITEPRN(q) := Numq$

longitud x:             $i := 1..m + 1$      $x_i := \frac{i}{m} \cdot X$

longitud y:             $j := 1..n + 1$      $y_j := \frac{j}{n} \cdot Y$

### Generación de la Matriz del Sistema Poroso (matriz global de nodos y poros):

Numero de columnas de la matriz:             $ii := 1..2 \cdot m + 1$   
 Numero de filas de la matriz:                 $jj := 1..2 \cdot n + 1$

### Generación de la Morfología de los Poros

Cantidad de números aleatorios por vector:     $p := 2 \cdot n + 1$   
 Valor medio:                                         $\mu := 15$   
 Desviación estándar:                             $\sigma := 0.1$   
 Vectores aleatorios:                             $pp := 1..2 \cdot m + 1$   
      $N^{<pp>} := rlnorm(p, \mu, \sigma)$   
      $WRITEPRN(N) := N$

### Generación de la matriz de nodos

$a := 1..m$                                          $b := 1..n$   
 $A_{jj,ii} := 0$                                          $A_{2 \cdot a, 2 \cdot b} := 1$                                  $A_{i, 2 \cdot m + 2} := 0$                                  $A_{2 \cdot m + 2, i} := 0$   
 $WRITEPRN(nodos) := A$

### Generación de los Radios

Filas impares                                         $kk := 1, 3..2 \cdot n - 1$   
 Filas pares     $rr := 2, 4..2 \cdot n$   
 Columnas impares                                 $kr := 1, 3..2 \cdot m - 1$   
 Asignación de radios a las filas impares:     $B_{kk, 2 \cdot a} := N_{kk, 2 \cdot a}$   
      $B_{1, 2 \cdot a} := 0$

Asignación de radios a las filas pares:

$$B_{2,j,1} := 0$$

$$B_{2,n+1,i} := 0$$

$$B_{2,j,2\cdot m+1} := 0$$

$$B_{2\cdot n+2,i} := 0$$

$$B_{j,2\cdot m+2} := 0$$

$$B_{r,2\cdot i-1} := N_{r,2\cdot i-1}$$

Cálculo de la presión a vencer en cada poro:

$$k := 0..2\cdot(m+1)$$

$$l := 0..2\cdot(n+1)$$

Tensión interfacial unitaria:

$$\sigma := 1$$

Presión capilar unitaria:

$$P_{cgw}(r) := 2\cdot\frac{\sigma}{r}$$

$$P_{(l,k)} := \text{if}(B_{l,k} = 0, 0, P_{cgw}(B_{l,k}))$$

WRITEPRN(radios) := P

WRITEPRN(radiosi) := B

### A.3 LISTADO DEL PROGRAMA

CLS

'Ingreso de las Propiedades Geométricas de la Red de Poros (generados en "preproceso.mcd")

'Ingreso del Tamaño de la Matriz (Lee archivos generados en "preproceso.mcd")

OPEN "c:\users\Franco\qbasic\p.prn" FOR INPUT AS #1

INPUT #1, p

CLOSE #1

OPEN "c:\users\Franco\qbasic\q.prn" FOR INPUT AS #1

INPUT #1, q

CLOSE #1

DIM R(p, q)

DIM Ri(p, q)

DIM N(p, q)

DIM W(p, q)

DIM F(p, q)

DIM M(p, q)

DIM FS(p, q)

DIM KK(2000, 3)

a = 1

k = 0

'Ingreso de los Nodos

OPEN "c:\users\Franco\qbasic\nodos.prn" FOR INPUT AS #1

FOR i = 1 TO p

FOR j = 1 TO q

INPUT #1, N(i, j)

NEXT j

```

NEXT i
CLOSE #1

'Ingreso de los radios
10 OPEN "c:\users\Franco\qbasic\radios.prn" FOR INPUT AS #2
  FOR i = 1 TO p
    FOR j = 1 TO q
      INPUT #2, R(i, j)
    NEXT j
  NEXT i
CLOSE #2
OPEN "c:\users\Franco\qbasic\radiosi.prn" FOR INPUT AS #6
  FOR i = 1 TO p
    FOR j = 1 TO q
      INPUT #6, Ri(i, j)
    NEXT j
  NEXT i
CLOSE #6

  FOR i = 1 TO p
    FOR j = 1 TO q
      IF R(i, j) = 0 GOTO 50
      F(i, j) = R(i, j) / Ri(i, j)
50  NEXT j
  NEXT i

  RR = 0
  FOR i = 3 TO p - 2
    FOR j = 3 TO q - 2
      RR = RR + Ri(i, j) * Ri(i, j)
    NEXT j
  NEXT i

'Selección de la Presión Inicial (Menor presión para la cual es posible que se desplace una
'interfase)
  P0 = 10 ^ 8
  FOR j = 1 TO q
    IF R(3, j) = 0 THEN 150
    IF R(3, j) >= P0 THEN 150
    P0 = R(3, j)
150 NEXT j
  PRINT "PRESIÓN INICIAL DEL FLUIDO MOJANTE = ", P0
  IF a <> 1 GOTO 155
  INPUT "INCREMENTO DE PRESIÓN = ", dP
  a = a + 1
155 PF = P0 + dP
  PRINT "PRESIÓN DE TRABAJO FINAL DEL FLUIDO MOJANTE = ", PF

```

'Sección de Matriz de Mojado

```
FOR j = 1 TO q
  W(3, j) = PF * N(3, j)
  IF R(3, j) = 0 GOTO 250
  F(3, j) = 2 * N(3, j)
250 NEXT j
```

'Matriz Auxiliar de Multiplicación (coloca "1" a los radios que pueden ser mojados)

```
FOR i = 1 TO p
  FOR j = 1 TO q
    IF R(i, j) = 0 GOTO 370
    IF W(i, j - 1) <> 0 GOTO 367
    IF W(i, j + 1) <> 0 GOTO 367
    IF W(i + 1, j) <> 0 GOTO 367
    IF W(i - 1, j) = 0 GOTO 370
367     M(i, j) = 1
370     NEXT j
NEXT i
```

'Mojado de los Poros

```
510 FOR i = 3 TO p
515     CON = 0
520     FOR j = 1 TO q
521         F(p, j) = i           'pone a la ultima fila i
          F(p - 1, j) = i
530         IF R(i, j) = 0 THEN 560
535         IF M(i, j) = 0 THEN 560
540         IF PF <= R(i, j) THEN 560
550         R(i, j) = PF         'moja el radio
555         F(i, j) = 2         'se usa para el avance
          W(i, j) = PF
          CON = 1000
560     NEXT j
```

'Mojado Automático de los Nodos

```
FOR ii = 1 TO p
  FOR jj = 1 TO q
    IF N(ii, jj) = 0 GOTO 610
    IF F(ii, jj - 1) = 2 GOTO 600
    IF F(ii, jj + 1) = 2 GOTO 600
    IF F(ii + 1, jj) = 2 GOTO 600
    IF F(ii - 1, jj) <> 2 GOTO 610
600     M(ii, jj) = 1
          W(ii, jj) = PF
610     NEXT jj
NEXT ii
```

'Búsqueda de Sectores Aislados (Ganglias de Contaminantes en el Suelo)

iii = p - 2

```

710     IF iii < 3 GOTO 810
        jjj = q - 2
720     IF jjj < 3 GOTO 805
        IF F(iii, jjj) = 0 THEN 800
        IF F(iii, jjj) = 2 THEN 800
        IF F(iii, jjj) = i THEN 800
        IF F(iii + 2, jjj) = i THEN 795
        IF F(iii, jjj + 2) = i THEN 795
        IF F(iii, jjj - 2) = i THEN 795
        IF F(iii - 2, jjj) <> i THEN 800
795     F(iii, jjj) = i
800     jjj = jjj - 1
        GOTO 720
805     iii = iii - 1
807     GOTO 710

810     FOR ii = 1 TO p
820         FOR jj = 1 TO q
831             IF F(ii, jj) = 0 THEN 900
840             IF F(ii, jj) = 2 THEN 900
850             IF F(ii, jj) = i THEN 900
860             F(ii, jj) = 0
870             R(ii, jj) = 10 ^ 8
900         NEXT jj
910     NEXT ii

```

'Matriz de Multiplicación Secundaria

```

1310    FOR ii = 1 TO p - 1
1321    FOR jj = 1 TO q - 1
1330        IF R(ii, jj) = 0 GOTO 1370
1340        IF W(ii, jj - 1) <> 0 GOTO 1367
1350        IF W(ii, jj + 1) <> 0 GOTO 1367
1361        IF W(ii + 1, jj) <> 0 GOTO 1367
1365        IF W(ii - 1, jj) = 0 GOTO 1370
1367        M(ii, jj) = 1
1370    NEXT jj
1380    NEXT ii
1400    IF CON <> 0 GOTO 510
1500    NEXT i

```

'Estado Actual de Presiones en los Poros

```

OPEN "c:\users\Franco\qbasic\radios.prn" FOR OUTPUT AS #4
FOR i = 1 TO p
    FOR j = 1 TO q
        PRINT #4, R(i, j),
    NEXT j
    PRINT #4,
NEXT i
CLOSE #4

```



'Matriz de Estado (Coloca (-1) a la Fase Sólida y (2) a los Nodos Mojados

```
FOR i = 1 TO p - 1
  FOR j = 1 TO q - 1
    IF F(i, j) = p THEN F(i, j) = 0
    IF R(i, j) <> 0 GOTO 1601
    IF N(i, j) <> 0 GOTO 1558
    F(i, j) = -1
    GOTO 1601
1558    IF F(i, j - 1) = 2 GOTO 1559
        IF F(i, j + 1) = 2 GOTO 1559
        IF F(i + 1, j) = 2 GOTO 1559
        IF F(i - 1, j) <> 2 GOTO 1601
1559    F(i, j) = 2

1601    NEXT j
        NEXT i
```

'Impresión de los Resultados

```
OPEN "c:\users\Franco\qbasic\salida3.prn" FOR OUTPUT AS #5
FOR i = 3 TO p - 2
  FOR j = 3 TO q - 2
    PRINT #5, F(i, j),
  NEXT j
  PRINT #5,
NEXT i
CLOSE #5
```

'Cálculo de la Saturación Porcentual de Cada Uno de los Fluidos

```
F1 = 0
F2 = 0
FOR i = 3 TO p - 2
  FOR j = 3 TO q - 2
    IF R(i, j) = 0 GOTO 1900
    IF F(i, j) <> 2 GOTO 1898
    F2 = F2 + Ri(i, j) * Ri(i, j)
    GOTO 1900
1898    F1 = F1 + Ri(i, j) * Ri(i, j)
1900    NEXT j
        NEXT i
    SR = F2 / RR * 100
    FW = F1 / RR * 100
```

'Impresión de las Presiones Finales y la Cantidad Relativa de Fluidos

```
KF = k
KK(k, 1) = PF: KK(k, 2) = SR: KK(k, 3) = FW
OPEN "c:\users\Franco\qbasic\salida.prn" FOR OUTPUT AS #3
FOR k = 0 TO KF
  FOR ii = 1 TO 3
    PRINT #3, KK(k, ii),
```

```

NEXT ii
PRINT #3,
NEXT k
k = k + 1
CLOSE #3

```

'Aviso de que el Fluido Desplazante ha Cruzado la Red de Poros

```
REM BEEP
```

```
FOR j = 1 TO q
  IF F(p - 2, j) = 2 GOTO 2000
```

```
NEXT j
```

```
PRINT " "
```

```
PRINT "El fluido Desplazante Aún no ha Cruzado la Red"
```

```
PRINT "Grabe el Archivo de Datos": PRINT "Ejecute el Programa con un Nuevo
Incremento de Presión "
```

```
GOTO 10
```

```
2000 PRINT " El fluido Despalzante ha Cruzado la Red "
```

```
END
```

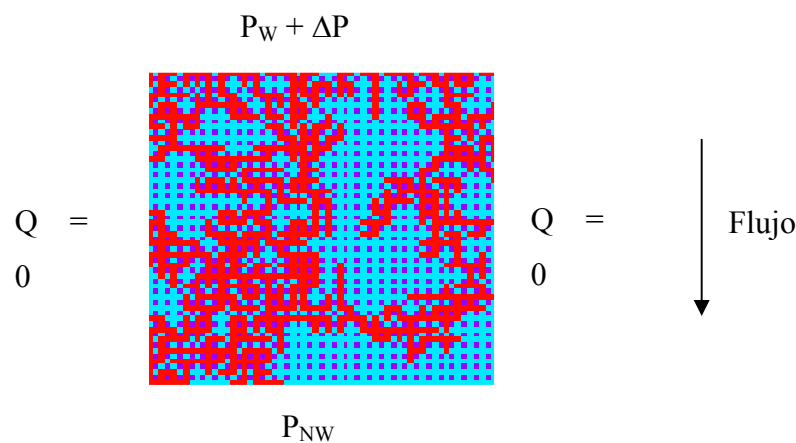
#### A.4 LISTADO DEL POSTPROCESO

Ingreso de Datos

S1 := READPRN(Salida3)

file: postproceso.mcd

Desplazamiento Final del Contaminante y Saturación Residual



$Q = 0$ : Condición Impermeable

$P_W + \Delta P$ : Presión Final del Fluido Mojante

$P_{NW}$ : Presión del Fluido No Mojante

## APÉNDICE B

### INFLUENCIA DEL PARÁMETRO “C” EN EL CONTENIDO DE ORGÁNICOS CALCULADO MEDIANTE MODELOS DE MEZCLAS Y MEDICIONES DIELECTRICAS

#### B.1 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

En el Capítulo 10 se desarrolló un procedimiento para determinar el contenido volumétrico de fluidos orgánicos en suelo a partir de mediciones dieléctricas. El procedimiento fue desarrollado a partir de los modelos de mezclas volumétricos considerando:

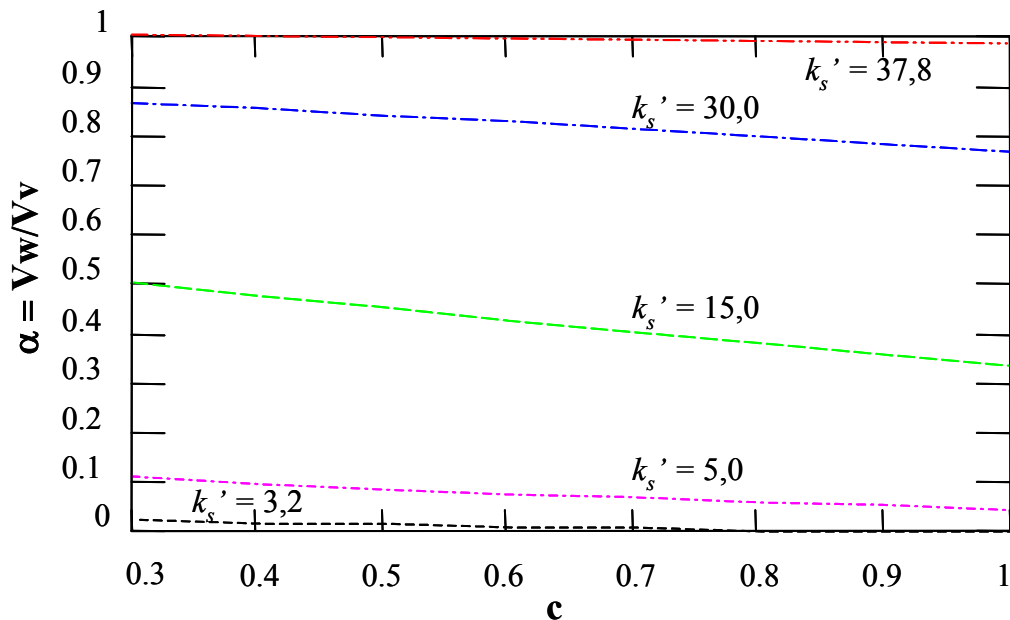
$$k_s'^c = (1-\alpha) k_{po}'^c + \alpha k_{pw}'^c \quad (\text{B.1})$$

en donde  $k_s'$  es la permitividad real del suelo en estudio,  $\alpha$  es el volumen de vacíos ocupados por el agua ( $\alpha = v_w / v_v$ ),  $c$  es una constante que se utiliza para aproximar los valores medidos a los calculados por el modelo ( $0 < c < 1$ ),  $k_{po}'$  es la permitividad de las partículas con agua y  $k_{pw}'$  es la permitividad de las partículas orgánicas.  $k_{po}'$  y  $k_{pw}'$  se determinan previamente mediante mediciones dieléctricas de mezclas del suelo considerado con diferentes contenidos volumétricos de agua y contaminante. Conociendo el contenido volumétrico de una muestra y las propiedades dieléctricas de la misma, a partir de la ecuación (B.1) es posible determinar la cantidad de fluidos orgánicos en los poros del suelo como:

$$\alpha = \frac{k_s'^c - k_{po}'^c}{k_{pw}'^c - k_{po}'^c} \quad (\text{B.2})$$

En la ecuación (B.2) el único parámetro no determinado es  $c$ . Sin embargo,  $c$  puede obtenerse fácilmente mediante mínimos cuadrados al ajustar los valores calculados con los modelos de mezcla volumétricos, a los resultados experimentales de  $k_{po}'$  y  $k_{pw}'$  en función del contenido

de agua y orgánico. Otra alternativa es adoptar un valor medio para este parámetro de manera tal que se minimicen la influencia del mismo en los resultados obtenidos. Adicionalmente, los resultados que se obtienen con la ecuación (B.2) son muy poco sensibles a la variación de la constante  $c$ . En la Figura B.1 se muestra la sensibilidad de  $\alpha$  al parámetro  $c$  considerado. Para el cálculo se utilizaron los valores de permitividad dieléctrica medidos en la arena sílicea saturada (Capítulo 9):  $k_{po}' = 3,5$  y  $k_{pw}' = 38,0$ . Para la constante  $c$  se adoptaron valores entre  $c = 0,3$  (Valor muy próximo al utilizado por el Modelo de Looyenga) y  $c = 1$  (modelo simple de mezclas). Observe que cuando los valores de  $k_s'$  se aproximan a las permitividades medidas en mezclas de arena y agua los valores de  $\alpha$  se aproximan a 1. El caso opuesto ocurre cuando  $k_s'$  es bajo ya que  $\alpha$  se aproximan a cero lo cual significa que los poros del suelo se encuentran ocupados por el contaminante. A medida que el parámetro  $c$  es mayor, más altos son los contenidos de orgánicos determinados. Por último,  $\alpha$  es muy poco sensible a la variación de  $c$ , especialmente para  $k_s'$  próximos a  $k_{pw}'$ . En el límite, cuando se alcanza este valor los resultados obtenidos resultan independientes del valor de  $c$  adoptado. Para valores intermedios de  $k_s'$  la influencia del parámetro  $c$  en los resultados es mayor. Sin embargo, en estos casos los niveles de contaminación son extremadamente altos por lo cual no se requiere elevada precisión al determinar la cantidad de contaminante presente en el suelo.



**Figura B.1:** Influencia del exponente  $c$  en la ecuación (B.2) para la determinación del volumen de fluidos orgánicos presentes en el suelo a partir de mediciones dieléctricas.

## REFERENCIAS

- Abdul A., Gibson T., y Rai D., 1990, "Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers", *Ground Water*, Vol. 28, No 6, pp. 920-926.
- Abriola L. M., Dekker T., y Pennell K. D., 1993, "Surfactant-Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns. 2. Mathematical Modeling ", *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, N° 12, pp. 2341-2351.
- Adamson A. W. y Gast A. P., 1997, "Physical Chemistry of Surfaces" Sixth Edition, *John Wiley and Sons Inc.*, 784p.
- Al Rizzo H. M., y Al-Afid H. T., 1988, "Measurement of the Complex Dielectric Constant of Sand and Dust Particles at 11 GHz", *IEEE Transaction on Instrument and Measurement*, Vol. 37, N° 1, pp. 110-113.
- Alharthi A., Lange J. y Whitaker E., 1986, "Immiscible Fluid Flow in Porous Media: Dielectric Properties", *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 1, pp.107-118.
- Anderson W.G., 1986, "Wettability Literature Survey – Part 2: Wettability Measurement", *Journal of Petroleum Technology*, N° 38, pp. 1246-1262.
- Annan A.P., 1992, "Ground Penetrating Radar Workshop Notes", *Sensor & Software Inc.*
- Ansoult M., De Backer L. W. y Declercq M., 1984, "Statistical Relationship Between Apparent Dielectric Constant and Water Content in Porous Media" *Soil Sc. Soc. Am J.*, Vol. 49, pp.47-50.
- Arman A., 1992, "A Review of Remediation Technologies in the USA", *Environmental Geotechnology*, Balkema, pp. 385–389.
- Arulanandan K. y Smith S .S., 1973, "Electrical Dispersion in Relation to Soil Structure", *J. of the Soil Mechanics and Foundation Division*, ASCE, Vol. 99, No SM12, December, pp. 1113-1133.
- Baldwin C.K., Hall B.L. y Dupont R.R., 1996, "In Situ Instrumentation for Evaluating Air Injection Remediation Technologies", *Proceedings of the 1996 HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*.
- Baker P.L. y Monash U., 1991, "Fluid, Lithology, Geometry, And Permeability Information Form Ground Penetrating Radar For Some Petroleum Industry Applications", *Society of Petroleum Engineers*, SPE 22976, pp. 277-287.

- Barber W.B. y Morey R., 1994, "Radar Detection of thin Layers of Hydrocarbon Contamination", *GPR'94 Proceeding of the Fifth International Conference on Ground Penetrating Radar*, Volume III Environmental and Groundwater, pp. 1215–1228.
- Basu S. y Sharma M. M., 1996, "Measurment of Critical Disjoining Pressure for Dewetting of Solid Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science* 181, N° 401, pp. 443–455.
- Basu S., Nandakumar K., y Masliyah J. H., 1996, "A Study of Oil Displacement on Model Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science* 182, N° 439, pp. 82–94.
- Basu S., Nandakumar K., y Masliyah J. H., 1997, "A Model for Detachment of a Partially Wetting Drop from a Solid Surface by Shear Flow" (Technique Note), *Journal of Colloid and Interface Science* 190, N° CS974856, pp. 253–257.
- Basu S., Nandakumar K., y Masliyah J. H., 1998, "A Visual Study of High Grade Oil Sand Disintegration Process" (Technique Note), *Journal of Colloid and Interface Science* 205, N° CS985565, pp. 201–203.
- Berg J. C., 1993, "Wettability", M. Dekker, New York, 531p.
- Bergeron V., 1999, "Forces and Structure in Thin Liquid Soap Films" Review Article, *Journal of Physics: Condensed Matter*, PII: S0953-8984(99), pp. R215-R238.
- Bhandari A., Dove D. C., y Novak J. T., 1994, "Soil Washing and Biotreatment of Petroleum-Contaminates Soils", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 120, N°5, pp. 1151-1169.
- Binning P. y Celia M. A., 1999, "Practical Implementation of the Fractional Flow Approach to Multi-Phase Flow Simulation", *Advances in Water Resources*, Vol. 22, N°5, pp. 461-478.
- Bohn H L., McNeal B. L., y O'Connor G. A., 1993, "Química del suelo", Grupo Noriega Editores.
- Bonanos N., Steele B. C., y Butler E. P., 1987, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Chapter 4: Applications of Impedance Spectroscopy, Characterization of Materials", *John Wiley & Sons Inc.*, pp. 191-236.
- Börner F., Gruhne M., y Schön J., 1993, "Contamination Indication Derirved From Electrical Properties in the Low Frequency Range", *Geophysical Prospecting* 41, pp. 83-98.

- Brewster M.L., Annan A.P., Greenhouse J.P., Kueper B.H., Olhoef G.R., Redman J.D. y Sander K.A., 1995, "Observed Migration of Controlled DNAPL Release by Geophysical Methods", *Ground Water*, Vol. 3, Nº 6, pp. 977-987.
- Capuano R. M. y Johnson M. A., 1996, "Geochemical Reactions During Biodegradation/Vapor-Extraction Remediation of Petroleum Contamination in the Vadose Zone", *Ground Water*, Vol. 34, Nº 1, pp. 31-40.
- Chesters A. K. y Elyousfi A. B. A., 1998, "The Influence of Surfactants on the Hydrodynamics of Surface Wetting", *Journal of Colloids and Interface Science*, Vol. 207, Nº CS985705, pp. 20-29.
- Chow T. S., 1998, "Wetting of Rough Surfaces", *J. Phys.: Condens Matter* 10, pp L445-L451.
- Cimadevilla E.L., 1996, "Prospección Geofísica de Alta resolución Mediante Geo-Radar Aplicación a Obras Civiles", *CEDEX Laboratorio de Geotecnia*, 198p.
- Cole S.K. y Cole R. H., 1941, "Dispersion and Adsorption in Dielectrics", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, pp. 341-351.
- Corey A. T., 1986, "Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media", *Water Resources Publications*, 255p.
- CRC Handbooh, 1988, "Handbooh of Chemistry and Physics", Weast R. C. (Ed), *CRC Press*, Boca Raton, Florida.
- Darayan S. Liu C. Shen L. C. y Shatthuck, 1998, "Measurment of Electrical Properties of Contaminated Soil", *Geophysical Prospecting*, Vol. 46, pp. 477-488.
- De Loor G.P., 1968, "Dielectric Properties of Heterogeneous Mixtures Containing Water", *Journal of Microwave Power* 3-2, pp. 67-73.
- Debye P., 1929, "Polar Molecules", *Dover Publications Inc.*, New York.
- Defay R. y Prigogine I., 1966, "Surface Tension and Adsorption", *John Wiley and Sons Inc.*, 432p.
- Demque D. E., Biggar K. W., y Heroux J. A., 1997, "Land Tretment of Diesel Contaminated Sand", *Canadian Geotechnical Journal* 34, pp. 421-431.
- Dias C. A., 1972, "Analytical Model for Polarizable Medium at Radio and Lower Frequencies", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 77, Nº 26, pp. 4945-4956.
- Dobson M. C., Ulaby F. T., Hallikainen M. T. y El-Rayes M. A., 1984, "Microwave Dielectric Behaviour of Wet Soil Part II: Dielectric Mixing Models", *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. GE-23, No 1, pp. 35-46.

- Drelich J., Miller J. D. y Good R. J., 1995, "The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques", *Journal of Colloid and Interface Science* 179, N° 186, pp. 37–50.
- Dullien F. A. L., 1992, "Porous Media Fluid Transport and Pore Structure", Second Edition, *Academic Press*, 574p.
- Endres A. y Knight R., 1991, "The effect of Pore-Scale Fluid Distribution on the Physical Properties of Partial Saturated Tight Sandstones ", *J. of Applied Geophysics*, Vol. 69, No 2, pp. 1091-1098.
- Endres A. y Redman J., 1993, "Modelling the Electrical Properties of Porous Rocks and Soils Containing Immiscible Contaminants", *Symposium of the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, San Diego, California.
- Ennis J. y White L. R., 1996, "Dynamic Stern Layer Contribution to the Frequency Dependent Mobility of a Spherical Colloid Particle: A Low Zeta Potential Analytic Solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 178, N° 0140, pp. 446-459.
- Ethington E.F., 1990, " Interfacial Contact Angle Measurements of Water, Mercury, and 20 Organic Liquids on Quartz, Calcite, Biotite, and Ca-montmorillonite Substrates", *United State Geological Survey*, pp. 1-18.
- Extrand C.W. y Kumagai Y., 1997, "An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis", *Journal of Colloid and Interface Science* 191, N° CS974935, pp. 378–383.
- Extrand C.W., 1998, "A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis", *Journal of Colloid and Interface Science* 207, N° CS985743, pp. 11–19.
- Ewing R. P. y Berkowitz B., 1998, "A Generalized Growth Model for Simulating Initial Migration of Dense Non-Aqueous Phase Liquids", *Water Resources Research*, Vol. 34, N° 4, pp. 611-622.
- Fetter C.W., 1993, "Contaminant Hydrogeology", Second Edition, *Prentice Hall*, Upper Saddle River New Jersey, 500p.
- Francisca F. M., Cuestas G. A., y Rinaldi V. A., 1998, "Estudio de la Permeabilidad de Limos Loessicos", Congreso Anual de Ingenieros Geotécnicos Argentinos GT'98.
- Fredlund D. G. y Rahardjo H., 1993, "Soil Mechanics for Unsaturated Soils", *John Wiley and Sons Inc.*, 517p.



- Friel R. y Or D., 1999, "Frequency Analysis of Time Domain Reflectometry (TDR) with Application to Dielectric Spectroscopy of Soil Constituents", *Geophysics*, Vol. 64, N° 3, pp. 707–718.
- Foister R.T., 1990, *Journal of Colloid and Interface Science* 136, N° , pp. 266–282.
- Fordedal H., Midttun O., Sjöblom J., Kvalheim O., Schildberg Y. y Volle J. L., 1996, "A multivariate Screening Analysis of W/O Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy, II", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 182, N° 0442, pp. 117-125
- Fordedal H. y Sjöblom J., 1996, "Percolation Behavior in W/O Emulsions Stabilized by Interfacially Active Fractions from Crude Oils in High External Electric Fields", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 181, N° 0416, pp. 589-594
- Fung L. K. S., 1992, "A Coupled Geomechanic-Multiphase Flow Model for Analysis of In Situ Recovery in Cohesionless Oil Sand", *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 31, N° 6, pp. 56–67.
- Greenhouse J., Brewster M., Schneider G., Redman D., Annan P., Olhoeft G., Lucius J., Sander K., y Mazzella A., 1993, "Geophysics and Solvents: The Borden Experiment", *The Leading EDGE*, pp. 261-267.
- Grubb D.G. y Sitar N., 1995, "Review of Technologies for In-Situ Cleanup of DNAPLs", *Geoenvironment 2000*, Volume 2, Characterization Containment Remediation and Performance in Environmental Geotechnics, ASCE, Geotechnical Special Publication N° 46, pp. 1646–1662.
- Hallikainen M. T., Ulaby F. T., Dobson M. C., El Reyes M. A., y Lin-Kun Wu, 1985, "Microwave Dielectric Behavior of Wet Soil Part I: Empirical Models and Experimental Observations", *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. GE-23, N° 1, pp. 25–34.
- Hayt William jr, 1989, "Engineering Electromagnetics" fifth edition, *McGraw-Hill*, 472p.
- Hewlett Packard, 1998, "Test and Measurement Catalog", *Hewlett Packard Company*, USA.
- Hipp J. E., 1974, "Soil Electromagnetic Parameters as Functions of Frequency, Soil Density, and Soil Moisture", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 62, N° 1, pp. 98-103.
- Hoekstra P. y Doyle W. T., 1971, "Dielectric Relaxation of Surface Adsorbed Water", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 36, N° 4, pp. 513-521.
- Huesemann M. H., 1994, "Guidelines for Land-Treating Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils", *Journal of Soil Contamination*, Vol.3, N° 3, pp. 1-20.

- Irwin R., VanMouwerik M., Stevens L., Seese M., y Basham W., 1997, "Environmental Contaminants Encyclopedia", National Park Service, *Water Resources Division*, Fort Collins, Colorado.
- Israelachvili J., 1992, "Intermolecular & Surface Forces", Second Edition, *Academic Press*, 450p.
- Jackson, 1990, "Laboratory Evaluation of a Field Portable Dielectric Soil Moisture Probe", *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. 28, N° 2, pp. 241-245.
- Jakobsen T. y Folgero K., 1997, "Dielectric Measurements of Gas Hydrate Formation in Water-in Oil Emulsions Using Open-ended Coaxial Probes", *Meas. Sci. Technology*, Vol. 8, pp. 106.1015.
- 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.
- Jonscher A. K., 1981, "Review: A New Understanding of the Dielectric Relaxation of Solids", *Journal of Material Science*, Vol. 16, pp. 2037-2060.
- Kaatze U., 1993, "Dielectric Spectroscopy of Aqueous Solutions. Hydration Phenomena and Hydrogen Bonded Networks", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 56, pp. 95-115.
- Kaya A. y Fang H. Y., 1997, "Identification of Contaminated Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123, N° 2, pp. 169-177.
- Klein C. y Hurlbut C. S., 1999, "Manual of Mineralogy" (after James D. Dana) twenty-first edition, *John Wiley and Sons Inc.*, 681p.
- Knight R. y Nur A., 1987, "The Dielectric Properties of Sandstones, 60 kHz to 4 MHz", *Geophysics*, Vol. 52, N° 5, pp. 644-654.
- Knight R. y Endres A., 1990, "A new Concept in Modelling the Dielectric Response of Sandstones: Defining a Wetted and Bulk Water System", *Geophysics*, Vol. 55, N° 5, pp. 586-594.
- Kuznetsov V. V. y Dimov S. V., 1993, "The Influence of Geometrical Parameters of Porous Medium on Two Phase Filtration", *Multiphase Transport in Porous Media*, ASME, FED-Vol. 173/HTD-Vol. 265, pp. 137-147.

- Lagaly G., 1984, "Clay-Organic Interactions", *Philosophical transaction of the Royal Society of London*, Vol. A311, pp. 315-332.
- Lambe T. W. y Whitman R. V., 1972, "Mecánica de Suelos", *Ed. Limusa-Wiley S.A.*, México, 582p.
- Lenormand R., Touboul E. y Zarcone C., 1988, "Numerical Models and Experiments on Immiscible Displacements in Porous Media", *Journal of Fluid Mechanic*, Vol. 189, pp. 165–187.
- Lyklema J., 1991a, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol. I Fundamentals, *Academic Press*.
- Lyklema J., 1991b, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol. II Solid-Liquid Interfaces, *Academic Press*.
- Lyklema J., Dukhin S. S., y Shilov V. N., 1983, "The relaxation of the Double Layer Around Colloidal Particles and the Low-Frequency Dielectric Dispersion. Part I: Theoretical considerations", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 143, N° 1, pp. 1-21.
- Mcdonald J. R. y Johnson W. B., 1987, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Chapter 1: Fundamentals of Impedance Spectroscopy", *John Wiley & Sons Inc.*, pp. 1-20.
- Manahan S., 1991, "Environmental Chemistry", *Lewis Publisher*.
- 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* 187, N° CS964700, pp. 46–56.
- Margesin R. y Schinner F., 1997, "Bioremediation of Diesel-Oil-Contaminated Alpine Soils at Low Temperatures", *Applied Microbiology Biotechnology* 47, pp. 462–468.
- Martel R., Gélinaas P.J. y Desnoyers J.E., 1998, "Aquifer Washing by Micellar Solutions: 1 Optimization of alcohol – Surfactant - Solvent Solution", *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier Science, N° 29, pp. 319–346.
- Mazac O., Benes L., Landa I. y Maskova A., 1990, "Determination of the Extent of Oil Contamination in Groundwater by Geoelectrical Methods", *Investigation in Geophysics N° 5 Geotechnical and Environmental Geophysics*, Volume II: Environmental and Groundwater, pp. 107–112.

- McNeill J.D., 1990, "Use of Electromagnetic Methods for Groundwater Studies", *Investigation in Geophysics N° 5 Geotechnical and Environmental Geophysics* Volume I: Review and Tutorial, pp. 191–218.
- 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*, Vol. 6, pp. 107–163.
- Mitchell J. K., 1993, "Fundamentals of Soil Behavior", second edition, *John Wiley & Sons, Inc*, 437p.
- Mitchell J. K., Hooper R. y Campanella R., 1965, "Permeability of Compacted Clay", *Journal of Soil Mechanics and Foundations Division*, Proceedings of ASCE, pp. 41-65.
- Morrow N. R., 1990, "Wettability and Its Effect on Oil Recovery", *Journal of Petroleum Technology (SPE)*, No 42, pp. 1476-1484.
- Nguyen B.L., 1999, "Dielectric Measurements for Saturation Determination", Doctoral Thesis, 127p.
- O’Konski, C. T., 1960, "Electric Properties of Macromolecules V. Theory of Ionic Polarization in Polyelectrolytes." *J. Phys. Chem.*, Vol. 64, pp. 605-618.
- Office of Technology Assessment, 1984, "Protecting The Nation’s Groundwater from Contamination", Washington, DC: *U.S. Congress*, OTA 276p.
- Okrasinski T. A., Koerner R, M. y Lord A. E., 1978, "Dielectric Constant Determination of Soil at L-Band Microwave Frequencies", *Geotechnical Testing J.*, Vol. 1, No 3, pp. 134-140.
- Okusu y Udell K. S., 1991, "Immiscible Displacement in Porous Media Including Gravity and Capillary Forces", *Multiphase Transport in Porous Media ASME*, pp. 13-21.
- Oxford University WebPages, 1999, *Physical and Theoretical Chemistry Laboratory*, <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/>
- Parkhomenko E. I., 1967, "*Electrical Properties of Rocks*", Plenum Press, New York.
- 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.
- Raistrick I. D., Macdonald J. R. y Franceschetti D. R., 1987, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Chapter 2: Theory", *John Wiley & Sons Inc.*, pp. 27-127.
- Redman J. D., DeRyck S. M. y Annan A. P., 1994, "Detection of LNAPL Pools with GPR:

- Theoretical Modeling and Surveys of Controlled Spill”, GPR’94, *Proceedings of the Fifth International Conference on Ground Penetrating Radar (Environment and Groundwater)*, Vol. 3.
- Rinaldi V. A., 1994, “*Propiedades Dieléctricas del Loess del Centro de la Argentina*”, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 343p.
- Rinaldi V.A. y Francisca F.M., 1999a, “Impedance Analysis of Soil Dielectric Dispersion (1 MHz to 1 GHz), ASCE, *Journal of Geotechnical Engineering*, 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 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: Assessment and Remediation*, Washington DC.
- Ross S y Morrison I.D., 1988, “Colloidal Systems and Interfaces”, *John Wiley and Sons Inc.*, 422p.
- Saarenketo T., 1998, “Electrical Properties of Water in Clay and Silty Soils”, *Journal of Applied Geophysics* 40, pp. 73-88.
- Sachs, S. B., y Spiegler, K. S., 1964, "Radiofrequency Measurements of Porous Conductive Plugs, Ion Exchange Resin-Solution Systems", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, pp. 1214-1222.
- Santamarina J. C. y Fam M., 1994, “Assessing and Monitoring the Geo-Environment”, In *Geo-environmental Issues Facing the Americas*, Proceedings of NSF Workshop, E. Macari (Editor), Puerto Rico.
- Santamarina J. C. y Fam M., 1997, “Dielectric Permittivity of Soils Mixed with Organic and Inorganic Fluids (0.02 GHz to 1.30 GHz)”, *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, Vol. 2, No 1, pp. 37-51.
- Schurr J. M., 1964, “On the Theory of the Dielectric Dispersion of Spherical Colloidal Particles in Electrolyte Solution”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, N° 9, pp. 2407-2413.
- Schwartz G., 1962, “A Theory of the Low-Frequency Dielectric Dispersion of Colloidal Particles in Electrolyte Solution”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 66, pp. 2636-2642.

- Schwille F., 1984, "Migration of Organic Fluids Immiscible with Water in Unsaturated Zone", from "Pollutants in Porous Media" The Unsaturated zone Between Soil Surface and Groundwater, Vol. 47, Ecological Studies, Yaron B., Dagan G. y Goldshmid J. (Ed.), *Springler Verlag*.
- Selig E. T. y Mansukhani S., 1975, "Relationship of Soil Moisture to the Dielectric Property", ASCE, *Journal Geotechnical division*, Vol. 101, No. GT8, pp. 755-770.
- Shackelford C. D. y Benson C. H., 1995, "Soil Liners and Cover for Landfills", Lecture Notes for Caterpillar Hemispheric Series of Short Courses: Part I, *CoHemis*.
- Sharma A., 1998, "Stability and Breakup of Thin Evaporating Water Films: Role of Hydrophobic Interaction" (Technique Note), *Journal of Colloid and Interface Science* 199, N° CS975328, pp. 212–214.
- Sharma A. y Reiter G., 1996, "Instability of Thin Polymer Films on Coated Substrates: Rupture, Dewetting, and Drop Formation", *Journal of Colloid and Interface Science* 178, N°133, pp. 383–399.
- Shaw D., 1977, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" 2<sup>nd</sup> Edition, *Butterworth&Co.*, 276p.
- Shen L. C., Savre W. C., Price J. M. y Athavale K., 1985, "Dielectric Properties of Reservoir Rocks at Ultra-High Frequencies", *Geophysics*, Vol. 50, p. 692-704.
- Skodvin T. y Sjöblom J., 1996, "Models for the Dielectric Properties of Flocculated W/O Emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science* 182, N° 0450, pp. 190–198.
- Thevanayagam, S., 1995, "Frequency-Domain Analysis of Electrical Dispersion of Soils", *J. Geotechnical Engineering*, ASCE 121, No 8, pp. 618-628.
- Trantham H. y Durnford D., 1999, "Stochastic Aggregation Model (SAM) for DNAPL-Water Displacement in Porous Media ", *Journal of Contaminant Hydrology* 36, pp. 377-400.
- Udell K. S., Grubb D.G. y Sitar N., 1995, "Technologies for In Situ Cleanup of Contaminated Sites", *Central European Journal of Public Health*, Vol. 2, pp. 67–76.
- 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, N° 3, pp. 325-336.
- U.S. Army Corps of Engineers, 1995, "Geophysical Exploration for Engineering and Environmental Investigations", *Department of the Army U.S. Army Corps of Engineers* Washington, DC 20314-1000, EM 1110-1-1802, 208p.

- Van Beek, L.K., 1967, "Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems" in Progress in Dielectrics, John Wiley and Sons, NY, Vol7, pp. 67-114.
- Van Genuchten M. T., 1980, "A Closed Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils", *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, Vol. 44, pp. 892-898.
- Verma S. y Kumar V.V., 1998, "Relationship between Oil-Water Interfacial Tension and Oily Soil Removal in Mixed Surfactant Systems", *Journal of Colloid and Interface Science* 207, N° CS985750, pp. 1-10.
- Vidales A.M., Riccardo J.L. y Zgrablich G., 1998, "Pore-Level Modeling of Wetting on Correlated Porous Media", *Journal of Physics D: Applied Physics*, N° 31, pp. 2861-2868.
- Von Hippel A. R., 1954, "Dielectrics Materials and Applications", *The technology press of MIT*.
- Wang J. R., 1980, "The Dielectric Properties of Soil-Water Mixtures at Microwave Frequencies", *Radio Science Vol. 15*, No 5, pp. 977-985.
- Wang J. R. y Schemugge T. J., 1980, "An Empirical Model for the Complex Dielectric Permittivity of Soil as a Function of Water Content", *IEEE Transaction on Geoscience on Remote Sensing*, GE 18, pp. 288-295.
- Widdowson M.A., Haney O.R., Reeves H.W., Aelion C.M. y Ray R.P., 1997, "Multilevel Soil Vapor Extraction Test for Heterogeneous Soil", *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, Vol. 123, N° 2, pp. 160-168.
- Wobschall, D., 1977, "A Theory of the Complex Dielectric Permittivity of Soil Containing Water: the Semidispersed Model", *IEEE, Transaction on Geoscience Electronics*, Vol. 15, No 1, pp. 49-58
- Yan N. y Masliyah J. H., 1996, "Effect of pH on Adsorption and Desorption of Clay Particles at Oil-Water Interface", *Journal of Colloid and Interface Science* 181, N° 352, pp. 20-27.
- Zhou D. y Blunt M., 1997, "Effect of Spreading Coefficient on the Distribution of Light Non-Aqueous Phase Liquid in the Subsurface", *Journal of Contaminant Hydrology* 25, pp. 1-19.

## Acerca del Autor



Franco Matías Francisca nació en la ciudad de Córdoba, República Argentina el 14 de febrero de 1973. Completó sus estudios secundarios en la misma ciudad e ingresó a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba en 1991. Desde enero de ese año y hasta el 21 de diciembre de 1996 estudió en esa facultad la carrera de Ingeniero Civil. Durante el desarrollo de su carrera ingresó al laboratorio de Investigación de Geotecnia en donde participó en numerosos proyectos de investigación. Como resultado de los mismos culminó sus estudios de grado con una investigación sobre la "Conductividad Hidráulica en Limos de Origen Loésico y su Potencial Uso en la Construcción de Depósitos de Residuos". En 1997 fue aceptado en la carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería y comenzó sus tareas de investigación en el mismo laboratorio de Geotecnia, con el apoyo del Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba. Sus actividades se centraron en la aplicación de las ondas electromagnéticas para la detección y caracterización de suelos contaminados y en la evaluación de la remediación de los mismos. En 1999 realizó parte de su investigación en el Particulate Media Research Laboratory, School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, en Atlanta, Estados Unidos, para culminar la misma el 16 de febrero del año 2001 en Córdoba, cuyo resultado es la presente tesis.