

Universidad de Los Andes

Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada

Mención Estudio de Materiales

Grupo de Química Teórica:

Quimicofísica de Fluidos y Fenómenos Interfaciales

Trabajo de Grado de Maestría

Tensión de Resistencia al Flujo en Lodos de Perforación Arcillosos

Ing. Werner Zambrano

Tutor: Dr. Wilmer Olivares

Cotutora: Dra. Belky Sulbarán



Licencia Creative Commons

Mérida, Octubre 2011



Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Resumen

El "Yield Stress" o como se ha denominado en este trabajo "Tensión de Resistencia al Flujo" es una propiedad de carácter reológica de interés industrial que suele usarse comúnmente para evaluar la calidad de algunas suspensiones como pastas dentales, salsas de tomate, lodos de perforación entre otros. En el caso de los lodos de perforación, objeto de estudio de este trabajo, permite evaluar la capacidad de remoción de cortes provenientes de la perforación comúnmente denominados "Rípios". Dada la importancia de esta propiedad se ha generado polémica en su existencia y en la capacidad para poder determinarla experimentalmente. Esto ha ocasionado dificultad para establecer claramente una ecuación matemática basada en la física del fenómeno pueda describir o predecir los valores de la misma a diferentes condiciones de operación, hasta entonces solo se han generado una cuantas ecuaciones con fines únicamente de ajuste. Bajo esta premisa se desarrolló el presente trabajo, siendo un intento mas por alcanzar esta meta dilucidando algunas causas del Yield Stress y al mismo tiempo proponiendo una ecuación que enlaza la física del fenómeno a través de la presión de hinchamiento. Por ello el estudio se lleva acabo a través de análisis de las ecuaciones mas comunes implementadas en la predicción de esta última propiedad las cuales consideran criterios de superposición de potenciales electrostráticos, estudio a potencial o carga superficial constante, función de distribución de partículas, efecto del tamaño de ión y del espesor de placas, así como también consideración de las fuerzas de van der Waals sobre el cálculo de la presión de hinchamiento. El conjunto de ecuaciones estudiadas involucró desde las más generalizadas como HNC hasta las más simplificadas como DH ó DLVO. Con ello se pretendió evaluar las mismas a fin de poder determinar las circunstancias, condiciones ó rangos de aplicabilidad las cuales permitieron seleccionar las mas idóneas a fin de implementarlas en el estudio del "Yield Stress" de suspensiones arcillosas. Además los datos estimados por las ecuaciones más relevantes fueron comparados con experimentales realizados por otros investigadores. Se demuestra en el presente trabajo muchas de estas ecuaciones y en especial la de DLVO son incorrectamente aplicadas en estudios de suspensiones donde las condiciones de esta teoría falla o no son apropiadas. Por ello se sugiere el uso de la teoría de HNC el cual puede ser implementada en un amplio rango de suspensiones describiendo el fenómeno con mayor precisión. El uso de las ecuaciones integrales de HNC representa por primera vez la inclusión de esta teoría rigurosa a estudios de fenómenos como el Yield Stress de suspensiones arcillosas, a través de la relación propuesta sobre esta propiedad igual a la presión de hinchamiento. Se verificó la estrecha relación entre ambas propiedades desde el punto de vista cualitativo, sin embargo desde el cuantitativo las ecuaciones no pudieron predecir exactamente el valor del "Yield Stress". Algunas de las causas de estas

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

diferencias pueden deberse a dificultades en los reportes de los datos experimentales de otros investigadores los cuales no estiman la concentración de equilibrio del electrolito con la suspensión de arcilla, con la que se han diseñado las ecuaciones rigurosas. Las mejores correspondencias al fenómeno se obtuvieron con las ecuaciones de HNC seguida por MGC. Mientras que la teoría de Derjaguin conocida comúnmente como DLVO obtiene en algunos casos resultados de comportamientos adversos mientras que en otros se acerca de manera fortuita a los experimentales; por lo tanto no se recomienda su implementación. En los casos donde la teoría de HNC se aleja del comportamiento experimental se atribuye a efectos interlaminares, cambio de estructura o geometría interna de las partículas en suspensión en donde el modelo propuesto muy probable no sea válido.

Palabras claves: *Yield Stress, Presión de hinchamiento, fluidos de perforación, arcillas, bentonitas, monmorillonita, laponita, suspensiones, HNC, DLVO, MGC, van der Waals.*

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Agradecimiento

A Dios todopoderoso por darme salud y vida para lograr finalizar esta etapa.

Al profesor Wilmer Olivares especialmente, quien además de ser mi tutor académico se convirtió para mí en un gran guía y mentor en esta etapa de mi vida; y quien a pesar de las diferencias supo entenderme en cada momento dándome esta excelente oportunidad, espero no defraudarlo con el pasar del tiempo.

A la profesora Belky Sulbarán por sus consejos y contribución en el desarrollo de este proyecto

Al grupo QUIFFIS (Químico Física de Fluidos y Fenómenos Interfaciales), profesores Pedro Colmenares, Floralba Lopez y Juan Carlos Villegas, a mis compañeros de grupo por permitirme trabajar, compartir y aprender junto a ustedes innumerables ocasiones. No tengo duda que mi formación académica se ha refinado en el paso de los años y ha alcanzado un gran nivel junto a ustedes aunque esto solo sea el comienzo.

A todos aquellos que con su pequeño grano de arena han contribuido de alguna manera a que este proyecto se haya podido realizar.

Índice General

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
INTRODUCCION Y CONCEPTOS BÁSICOS.....	3
1.- Lodos de Perforación	3
2.- Propiedades Coloidales de Arcillas.....	4
2.1. Tipos de Minerales de Arcillas.	5
2.1.1.- Montmorillonita.	5
2.1.2.- Laponita	8
2.2. Expansibilidad o Hinchamiento:	8
2.2.1.- Expansión Cristalina.	8
2.2.2.- Hinchamiento Osmótico.....	9
2.3.- Determinación del grado de hinchamiento de las arcillas	10
2.4. Interacciones Entre Plaquetas de Arcillas	12
2.4.1. Fuerzas Electroestáticas	13
2.4.2. Fuerzas de van der Waals.....	14
3. Comportamiento Reológico	15
3.1. Consideraciones Básicas	15
3.2. Reología y Tensión de Resistencia al Flujo (τ_y).....	18
3.2.1.- Causas del Fenómeno:.....	19
3.2.2.- Modelos Matemáticos:.....	19
3.2.3.- Determinación de la propiedad:	20
4.- Antecedentes.....	23
5. Justificación del Trabajo.....	29
6. Objetivos.....	29
7. Metodología.....	30
Referencias Bibliográficas.....	32
CAPÍTULO II	39
POTENCIAL CONSTANTE: EFECTO DE SUPERPOSICIÓN EN EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	39
1. Introducción	39
2.- Teorías y Ecuaciones Basadas en Iones Puntuales	42
2.1.-Presión Electroestática entre bloques cargados e iones puntuales	42
2.1.1.- Teoría de Gouy Chapman (GC):.....	43
2.1.2.-Aproximación de Debye y Hückel (DH) para Dos Placas	45
1.1.3. Aproximación de Gouy Chapman Con Superposición (GC/S).....	46
2.1.4.- Teoría de Derjaguin (DLVO)	48
2.2.- Fuerzas de van der Waals	50
2.3.- Presión de Hinchamiento	51
3.- Resultados y Discusión	51
3.1.-Presión electrostática en función de la separación entre placas	51
3.1.1.- Efecto de la variación del potencial de superficie.....	52

3.2.- Presión debido a fuerzas de van der Waals	55
3.3.- Presión de Hinchamiento en función de la separación entre placas	56
3.3.1.- Efecto de la Concentración	56
3.4.-Efecto del Cambio de carga del electrolito	62
4.- Conclusiones	65
Referencias Bibliográficas	66
CAPÍTULO III	67
POTENCIAL CONSTANTE: EFECTO DEL TAMAÑO IÓNICO EN EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	67
1.- Introducción.....	67
2.- Modelos y Teorías Basadas en Iones de Tamaño Finito.....	68
2.1. Fuerzas Electroestática entre bloques cargados e iones con tamaño	69
2.1.1. Teoría de Gouy Chapman Modificado (MGC):.....	70
2.1.2. Hypernetted Chain (HNC)	74
2.2. Fuerzas de van der Waals	78
3. Resultados y Discusión	79
3.1.- Presión electrostática en función de la separación entre placas	79
3.2.- Presión Hinchamiento en función de la separación entre placas	87
4.- Conclusiones	94
Referencias Bibliográficas	95
CAPÍTULO IV	97
DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL CONSTANTE: EFECTO DEL TAMAÑO DEL ELECTROLITO Y ESPESOR DE PLACAS	97
1.- Introducción.....	97
2. Modelos y Teorías Basadas en Iones y Espesor de placas de Tamaño Finito	98
2.1. Teoría Hypernetted Chain (HNC) para el Modelo de Tamaños y Espesor Finito	99
2.2. Teoría de Gouy Chapman Modificado (MGC) para densidad de carga superficial constante y espesor de placas finitas	103
2.3. Aproximación de Derjaguin (DLVO) para densidad de carga superficial constante	105
3.- Resultados y Discusión:	107
3.1 Fuerzas de van der Waals para placas de espesor finito	109
3.2.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con el espesor de placas d:.....	110
3.3.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con la concentración de electrolito ρ_{sal}	114
3.4.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con la densidad de carga superficial σ .	116
4.- Conclusiones:	119
CAPÍTULO V	123
TENSION DE RESISTENCIA AL FLUJO Y PRESIÓN DE HINCHAMIENTO: APLICACIONES	123
1.- Introducción.....	123
2.- Modelos y Fórmulas para Tensión de Resistencia al Flujo para arcillas.....	123
2.1. Fórmulas Implementadas previas al trabajo	124
2.1.1.- Chen-Cushman-Low y Miano- Rabaioli.....	124
2.1.2.- Pignon, Piau, Magnin.	124

2.1.3.- Sakairi ,Kobayashi y Adachi :	125
2.1.4.- Laxton y Berg :	126
2.1.5.- Kelessidis y Maglione	127
2.2. Proposición de Ecuaciones para la Tensión de Resistencia al Flujo	128
3.-Resultados y Discusión	136
3.1.- Correlación de datos teóricos y experimentales entre la Presión de Hinchamiento y Tensión de Resistencia al Flujo.	139
3.2.- Aproximación de los datos teóricos de la Tensión de resistencia al flujo a los experimentales..	142
4.- Conclusiones:	151
Referencias Bibliográficas	153
CONCLUSIONES GENERALES	157

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Introducción

Uno de los grandes retos de la simulación de propiedades de fluidos industriales es el uso de métodos de simulación molecular para su predicción. La exactitud y precisión en la determinación de ellas es indispensable en procesos y diseño de materiales. En algunos casos, éstas pueden ser difíciles de obtener, especialmente para materiales inusuales, mezclas, o condiciones lejanas a las ambientales. Es así como la simulación computacional se perfila como una gran promesa en éste campo, y por consiguiente, se espera que en el futuro se puedan construir modelos suficientemente precisos para la determinación de propiedades físicas, incluso para materiales que aún no han sido estudiados experimentalmente. El presente trabajo representa un punto de desarrollo en este campo de investigación, tomando como parte de estudio *sistemas de dispersiones de arcillas en medio acuoso e iónico*. Se pretende así dar un aporte a las concepciones establecidas en la predicción de propiedades físicas y contribuir al mejoramiento en la precisión y exactitud de las mismas.

La importancia del estudio a realizar radica en que los *minerales de arcillas* son materiales ampliamente utilizados para la formulación de diversos productos en la industria, tales como: cerámicos, cementos, lodos de perforación, pinturas y papeles entre otros [1]. En este caso, el campo de aplicación es hacia la explotación y producción petrolera específicamente avocada a los lodos de perforación. En estas actividades se encuentra que las rocas sedimentarias están constituidas en casi un 50% por estos minerales de arcillas, representando el principal material de remoción durante las perforaciones petroleras que bajo circunstancias especiales y de trabajo generan una diversidad de problemas [2] en los denominados lodos de perforación. Estos también están constituidos por arcillas y su desempeño es evaluado a través de la propiedad conocida en la industria como "Yield Stress" y que se ha traducido como "Tensión de Resistencia al Flujo", el cual permite determinar si las condiciones de suspensión son adecuadas para remover Cuttings o rípios producto de la perforación.

La tensión de resistencia al flujo o yield stress es una propiedad de índole reológico, que está directamente asociado con la fluidez que tiene la salsa de tomate culinaria entre otros materiales. Un problema fundamental con el concepto o la definición de esta propiedad ha sido la dificultad para medirla y hacer reproducibles los valores de una suspensión con características similares. De allí que muchos experimentalistas han considerado inaplicable la definición del fenómeno y ha conllevado desde el punto de vista teórico algunas confusiones que se han expuesto en ecuaciones con escaso o nulo sentido físico.

Bajo las consideraciones expuestas anteriormente se basa el presente trabajo. Se hace una proposición de ecuación de esta propiedad que contiene la física de lo que se ha pretendido medir, según la técnica experimental directa aplicada a las suspensiones de arcillas.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Por lo tanto, es un primer acercamiento desde el punto de vista de ecuaciones rigurosas de la mecánica estadística además de una revisión de las comúnmente empleadas en la literatura coloidal. De esta manera, se pretende hacer un pequeño aporte al campo de la simulación y dilucidar el fenómeno con claridad.

La investigación se lleva a cabo desde el punto de vista teórico a través del análisis microscópico de una suspensión de arcilla en medio electrolítico, el cual representa un lodo de perforación simple. La obtención de las propiedades macroscópicas del sistema se realizan a través de la particularización del lodo a un modelo sencillo microscópico de poro planar, formado por dos o cuatro placas paralelas que involucran las propiedades de arcillas a través de la densidad de carga superficial y su constante de Hamaker. Estas placas en el caso riguroso, objeto de este trabajo, contiene un espesor finito mientras que en los métodos menos rigurosos son de espesor infinito semejante a un bloque. Los iones en solución se consideran tienen tamaño definido y por lo tanto se correlacionan entre sí, a diferencia de los métodos comunes de la literatura coloidal donde se desprecian ambos efectos. Las características de las arcillas empleadas para el estudio corresponden principalmente a *monmorillonitas*, siendo los materiales de mayor proporción en las *bentonitas* [3] ampliamente utilizada en la industria para perforación de pozos.

Además de emplear métodos rigurosos de la mecánica estadística a través de la *Hypernetted Chain* (HNC) y el modelo descrito anteriormente, se evaluarán los modelos, criterios y ecuaciones comunes del campo coloidal como lo son el criterio de superposición, teorías y ecuaciones de Gouy-Chapman (GC), Debye-Hückel (DH), y la más popular la de Derjaguin mal llamada DLVO. Cada una de estas teorías junto con la modificada de Gouy-Chapman (MGC), se han reunido según sus similitudes en diversos capítulos, donde la presión de hinchamiento es elemento de correlación principal con la *tensión de resistencia al flujo*.

CAPÍTULO I

INTRODUCCION Y CONCEPTOS BÁSICOS

Las arcillas juegan un papel importante en muchos aspectos de la vida diaria. Uno de ellos está íntimamente relacionado con la explotación petrolera para la producción de energía. Esto se debe a que la *formación*, o conjunto de estratos geológicos de la tierra, y el *fluido de perforación* empleado en la apertura del hoyo para la explotación del petróleo están constituidos en gran parte por arcillas. Algunos de los principales problemas encontrados en la perforación son generados por el grado de *hinchamiento* de las arcillas. Este fenómeno en especial, está asociado a propiedades electrostáticas de las partículas de arcillas sumergidas en el medio acuoso electrolítico; por una parte, debido a las sales que se solubilizan en el agua que contiene la *formación* y por otra parte, por adición al *fluido de perforación* para crear propiedades reológicas de interés con la finalidad mejorar la producción de crudo.

Debido a la relación existente entre extracción de petróleo/agua, y los sistemas de dispersión arcillosas, es conveniente lograr un mejor entendimiento de la interacciones que afectan las propiedades macroscópicas y redundan en la productividad, rendimiento y economía de este tipo de actividad industrial. De allí que el presente capítulo muestre algunas nociones básicas y conceptos que involucran esta clase de materiales.

1.- Lodos de Perforación

Los fluidos de perforación son todos aquellos empleados para ayudar a la producción y remoción de "cortes" o "ripios" en la perforación de hoyos en el suelo; considerándose desde el más simple como el agua hasta el más complejo con múltiples componentes. Dentro de la diversidad de ellos, se encuentran los denominados "lodos".

El término "lodo" es usado particularmente para referirse a suspensiones de sólidos en líquido. El agua y el aceite son las fases dispersantse más utilizadas, denominándose lodos "base agua" y "base aceite", respectivamente [4].

La función principal de un lodo de perforación es transportar los ripios desde su producción en el hoyo hasta la superficie donde son removidos. Para poder cumplir con este propósito en estado estático, una vez que se detiene el fluido, el lodo debe gozar de un buen punto de plasticidad o de *Tensión de Resistencia al Flujo*, mejor conocido como "*Punto de Cedencia*" o

Licencia Creative Commons:

3

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

"Yield Stress" en inglés; para evitar la sedimentación del ripio y no ocasionar daños por taponamiento y/o aprisionamiento de la sarta [4, 5]. En la Fig. (I.1) se muestra un diagrama esquemático de la perforación de un pozo. Las flechas muestran la dirección del movimiento del lodo: baja por el interior del tubo y asciende por fuera.

Los lodos de perforación pueden emplearse en todo tipo de excavación, incluso para la construcción de túneles de comunicación vial, sin embargo es la industria petrolera la que tiene mayor proporción de su uso.

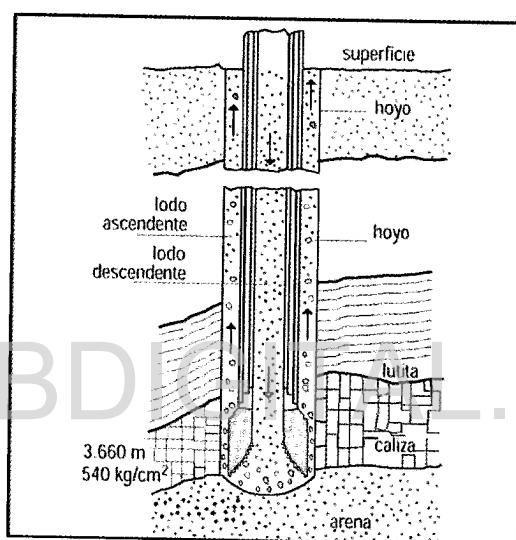


Figura I.1. Corte transversal de un hoyo para mostrar el descenso y ascenso del fluido de perforación

Los constituyentes principales en un fluido de perforación dependen de las características especiales de la región o sitio de perforación y condiciones de trabajo, por ello pueden contener una variedad de componentes, como *Agua, Arcillas, Aceite, Surfactantes, Polímeros y Aditivos* [5]. El empleado en este estudio constituye un lodo "base agua" que representa básicamente una dispersión de arcilla o "lodo simple". Es por ello que en secciones posteriores se hace una pequeña descripción de las arcillas más usadas para estos fines.

2.- Propiedades Coloidales de Arcillas

Las arcillas son un grupo de minerales de estructuras laminares, compuestas de *Alumino-silicatos*, los cuales contienen grupos estructurales hidroxilos y pertenecen a los *Filosilicatos* [6]. Las partículas fundamentales son cristalinas y muy finas, a menudo de tamaño coloidal [7]. En

medio acuoso, las distancias promedio entre las partículas de estas dispersiones coloidales se encuentran en la escala de los nanómetros.

2.1. Tipos de Minerales de Arcillas.

Los minerales de arcillas, están constituidos generalmente por Magnesio y Hierro que sustituyen al Aluminio en diversos grados, y por elementos alcalinos y alcalino-térreos [8]. Estas sustituciones en la estructura básica del *Alumino-silicato*, genera una amplia variedad en composición química, carga superficial y características estructurales en los minerales de arcilla. Por lo tanto, es casi imposible encontrar en la naturaleza dos especímenes de arcillas idénticas en estructura y composición [7].

Los tipos más importantes de minerales de arcillas son: ilitas, kaolinitas, atapulgitas, cloritas y esmectitas [1]. Las arcillas usualmente reciben su nombre por el sitio donde han sido extraídas. Así, la Montmorillonita fue extraída en Mont Morillon (Francia) y la Bentonita en Fort Benton (Wyoming, USA). En este trabajo se centrará atención especial en las esmectitas, de las cuales sólo se describirán las dos más empleadas en el campo industrial para el caso específico de lodos de perforación: la Montmorillonita y la Laponita.

2.1.1.- Montmorillonita.

Uno de los materiales más empleados para lodos de perforación es la *Montmorillonita*. Ésta clase de arcilla del tipo esmectita, es de frecuente uso e investigación debido a su característica principal de "hinchamiento". Éste material no se encuentra puro, y se consigue en la naturaleza en minerales como la *Bentonita*, en cuyo caso su contenido varía alcanzando hasta un 80% [3], o más. Por lo tanto, la bentonita ha sido el suplidor principal a nivel industrial de este material; comercializándose alrededor de 10 millones de toneladas por año para diversos usos sólo en Estados Unidos [9].

La estructura de la *Montmorillonita* se basa en la conformación de una capa de tetraedros con silicio del tipo $(\text{SiO}_4)^{4-}$, unida a una de octaedros y esta, a su vez, con otra lámina tetraédrica para dar lugar a la estructura Tetraédrica – Octaédrica – Tetraédrica (T:O:T), mejor conocida como 2:1; es decir, 2 hojas Tetraédricas y 1 hoja Octaédrica. Pero, no es el único mineral que contiene la combinación (TOT), pues esta configuración es típica de las *esmecticas*. Estas son un grupo de minerales expansibles, los cuales suelen contener especies di-octaédricas y tri-octaédricas, y sus unidades no son neutras, razón por la cual suelen tener alta capacidad de intercambio catiónico. Las diferencias entre dos arcillas esmectitas son: el grado de sustitución isomórfica -reemplazo de

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

un átomo por otro en la estructura del compuesto, sin alterar la forma del cristal-, la capacidad de intercambio catiónico, la carga total de sus láminas y los elementos químicos constituyentes en la hoja octaédrica [10-12].

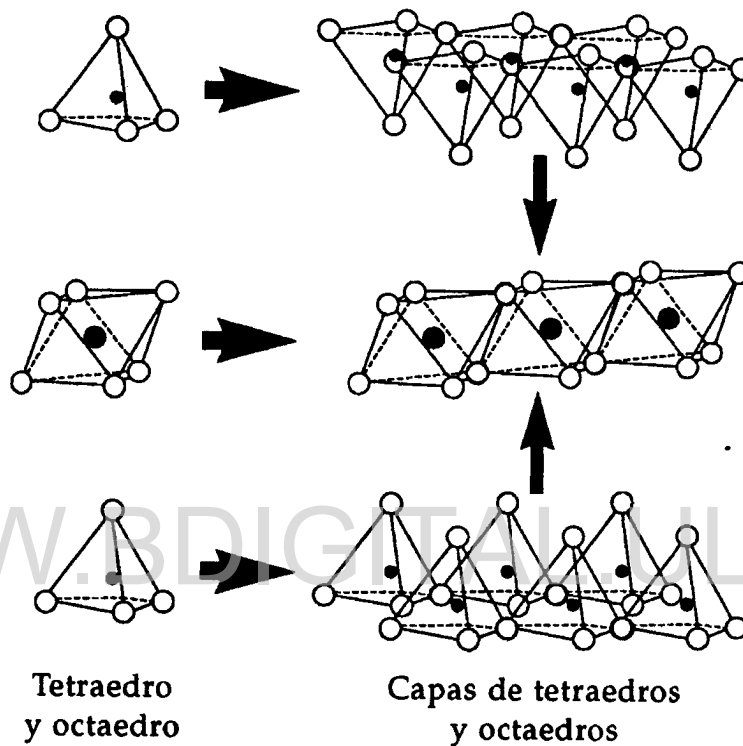


Figura 1.2. Figuras de estructuras básicas constituyentes de arcillas, tipo TOT [11]

La conformación de estructuras básicas como las mostradas en la Fig. (1.2), da lugar a modelos para la explicación de la estructuras de las arcillas. Un modelo universalmente aceptado para la estructura de la *Montmorillonita*, se presenta en la Fig. (1.3). En ella se puede observar el plano de unión entre capas tetraédrica y octaédrica formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$. En este plano queda un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros [10-12].

Además, una característica importante en las *esmécitas*, tal como se presenta en la *Montmorillonita*, es que sus láminas no son eléctricamente neutras. Esto se debe a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga, y ocurren mayormente en los lados

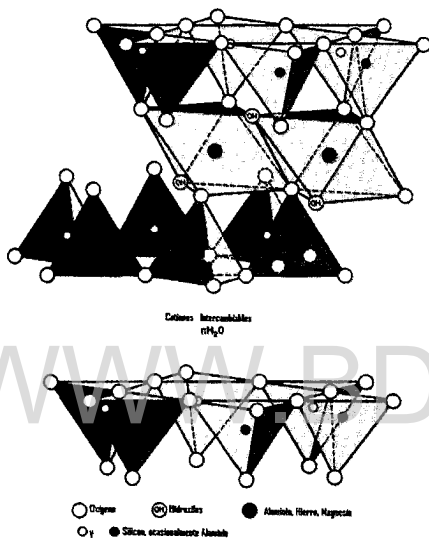
Licencia Creative Commons:

6

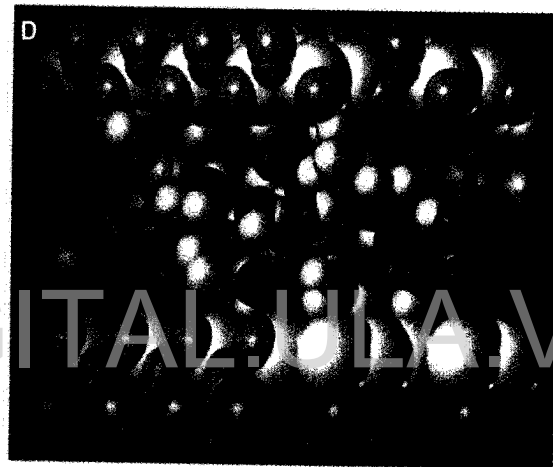
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

octaédricos. Los reemplazos de Si^{+4} con Al^{3+} en el lado tetraédrico se dan en menor proporción. Sin embargo, el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes adsorbidos en el espacio interlaminar o espacio existente entre dos láminas consecutivas. Por lo tanto, la unidad formada por una capa entera más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos como el sodio y el potasio o alcalinotérreos como el magnesio y el calcio [10-12]

a)



b)



c)

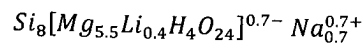


Figura 1.3 a) Diagrama representativo de la estructura de la Montmorillonita en dispersión acuosa b) Estructura molecular de una Montmorillonita. Código de colores: Rojo = Oxígeno en agua, blanco = Hidrógeno en agua; Verde = Na^+ (ac) en solución; Amarillo = Si en capa tetrahédrica; Naranja = Oxígeno en capa tetrahédrica y en grupos OH; Azul = Hidrógeno en grupos OH; Rosado = Átomos en capa octaédrica; c) Muestra de una Bentonita

2.1.2.- Laponita

Es una arcilla sintética de la hectorita [13-14], que a su vez pertenece al grupo de la esméctitas como la Montmorillonita; por lo tanto, su estructura es similar a la presentada en la figura 1.2. Se diferencia de la Montmorillonita, puesto que no contiene aluminio, en cuyo caso se encuentra reemplazado por Mg, y este a su vez por algo de Li [12].

Esta clase de arcilla es utilizada ampliamente en la industria y también en investigaciones básicas, debido a sus características bien definidas, consistiendo de diámetros de placas de aproximadamente 25-30nm, espesor de láminas de aproximadamente 1nm y carga superficial de 0.7 e/nm^2 [15] equivalente a 0.1122 C/m^2 . Su fórmula química es:



2.2. Expansibilidad o Hinchamiento:

De experiencias de la vida cotidiana se conoce bien que los sistemas arcillosos aumentan su volumen al agregarles agua. Esta propiedad, mejor conocida en la industria como *hinchamiento*, concede características particulares a estos materiales. Procesos o propiedades como drenaje y erosión de suelos, estabilidad en vías de comunicación terrestre y edificios, deposición de material de desechos tóxicos, producción de petróleo, entre otras, están íntimamente relacionadas con la hinchabilidad de arcillas.

El proceso de hinchamiento no se conoce plenamente [13], sin embargo, se considera que el mecanismo comprende dos tipos [1, 2]: hinchamiento o expansión "Cristalina", e hinchamiento o expansión "Osmótica":

2.2.1.- Expansión Cristalina.

También es llamada "Hidratación de superficie", resulta de la adsorción de capas mono-moleculares de agua sobre la superficie basal del cristal. La primera capa de agua se sujeta sobre la superficie por enlaces de hidrógeno a la red hexagonal de átomos de oxígeno. En consecuencia, las moléculas de agua también están en coordinación hexagonal. La siguiente capa está enlazada y coordinada a la primera y así sucesivamente. En la Fig.(1.4) se muestran mediante líneas punteadas, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua intracristalinas y entre estas y los oxígenos de la red.

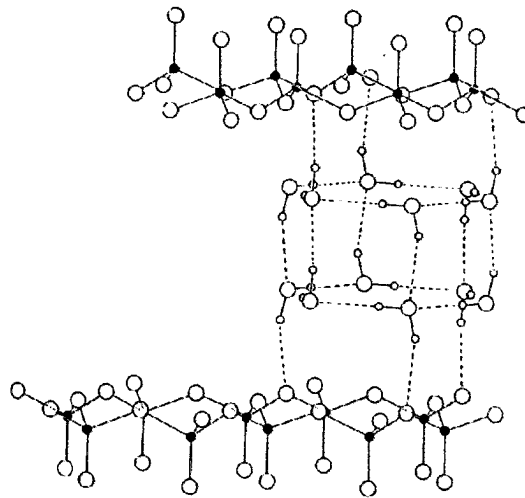


Figura 1.4. Representación esquemática del hinchamiento cristalino de arcillas [4].

2.2.2.- Hinchamiento Osmótico.

Ocurre por una concentración distinta de cationes entre las placas, relativa a la concentración en el seno de la solución. En consecuencia, el agua es atraída hacia las láminas, por lo tanto, incrementa el espaciamiento entre ellas [2]. Este último mecanismo, produce un mayor hinchamiento de la arcilla en comparación con la expansión cristalina.

En general, el mecanismo de hinchamiento de una arcilla, está asociado a un balance de diferentes fuerzas las cuales se mencionarán posteriormente.

La importancia y consecuencias del hinchamiento de arcillas, depende del área de uso industrial. Es así como en lodos de perforación, mientras se incrementa la hinchabilidad o dispersión, aumentará la viscosidad plástica del lodo (ver fig. 1.5) [4]. Esto hace que mejore el funcionamiento del mismo hacia una mayor remoción de "ripios".

dispersión, aumentará la viscosidad plástica del lodo (ver fig. 1.5) [4]. Esto hace que mejore el funcionamiento del mismo hacia una mayor remoción de "ripios".

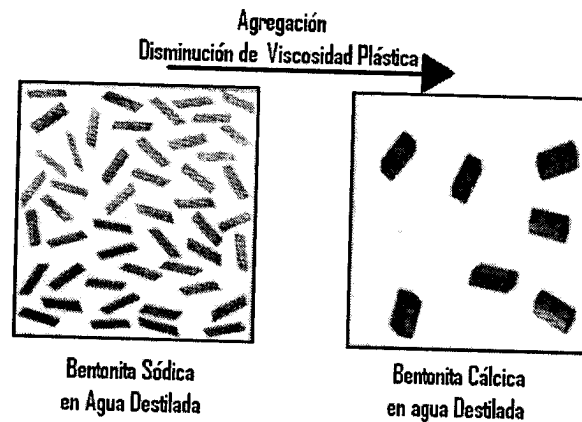


Figura 1.5. Representación esquemática de la viscosidad plástica de arcillas a igual concentración en función de su grado de hinchamiento o agregación. [4].

La habilidad de la *Montmorillonita* para formar dispersiones viscoelásticas y tixotrópicas en lodos de perforación está vinculada al mecanismo de hinchamiento interlamilar en presencia de soluciones iónicas, el cual debe controlarse para obtención de propiedades óptimas [14].

2.3.- Determinación del grado de hinchamiento de las arcillas

Existen diversas formas para determinar la hinchabilidad de una arcilla, tanto en suelos [3] como en suspensiones [15, 16]. Sin embargo, el principio de determinación más implementado se basa en la medición o cálculo de la *presión de hinchamiento* " π ". Ésta se define como la fuerza neta por unidad de área para un espacio intercapa (interlámina) dado.

Para poder conocer un poco más sobre la presión de hinchamiento es conveniente hacer referencia a un ejemplo de los equipos de determinación de la misma. De la Fig.(1.6), se puede ver las características básicas de un equipo de determinación de Presión de hinchamiento. En él se puede observar un recipiente el cual contiene la suspensión de arcilla separada de una solución por una membrana impermeable al sólido. Esta solución a Presión atmosférica P_a , normalmente tendería a pasar al compartimiento de la suspensión de arcilla, al menos que se aplique presión P suficientemente grande a la suspensión a través del pistón para evitar dicha transferencia y en consecuencia genere "hinchamiento". Es decir, se incrementa el espaciado L entre plaquetas. Esta presión es transmitida uniformemente a todas las partículas de arcillas a través del medio

dispersante (solución electrolítica o agua). Por lo tanto $P - P_a = \pi$, para un valor dado de L ; que en algunos aparatos es determinada a través de rayos x.

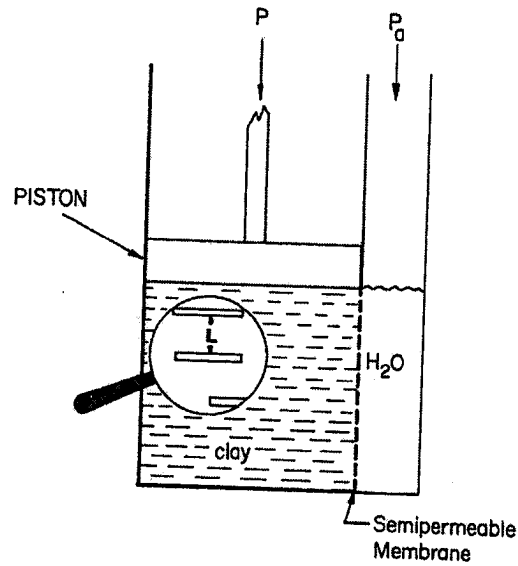


Figura 1.6. Ilustración de un sistema de dos fases, arcilla-agua, el cual requiere de la presión P , para que la fase en arcilla se mantenga en equilibrio [15].

Puesto que la fuerza por unidad de área o presión sobre el pistón P , es transmitida a toda la arcilla a través del medio dispersante (agua o solución), se pudiera renombrar esta como P_E , en correlación a Presión Externa, ver Fig. (1.7). Puesto que entre partículas o plaquetas de arcillas existen cierto tipo de fuerzas, las cuales se explicaran más adelante, generan una presión interna denominada P_I . Entonces en el equilibrio debe cumplirse que:

$$P_E + P_I = 0$$

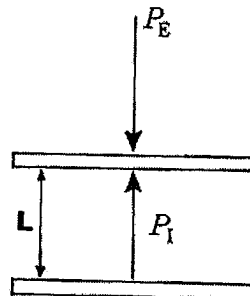


Figura 1.7. Ilustración de un par de placas de arcillas dispersa en solución con sus fuerzas de interacción

donde P_{el} es la Presión debido a fuerzas electrostáticas, P_{vw} generada por las fuerzas atractivas de van der Waals placa-placa, P_B es la repulsión de Born, P_{ST} es el efecto estérico por adsorción de macromoléculas y P_{SO} es la presión generada por solvatación.

En este trabajo se desprecian las fuerzas de corto alcance P_B y P_{SO} , y dado que no se agregan macromoléculas al sistema, P_{ST} también es cero. Por lo tanto la presión interna se reduce a:

$$P_i = P_{el} + P_{vw}$$

$$\Pi = P_i - P_E$$

Durante el proceso de hinchamiento espontáneo, $\Pi > 0$, por lo tanto las fuerzas internas que generan a su vez una Presión interna, son mayores a la externa y por ende L tiende a aumentar.

2.4. Interacciones Entre Plaquetas de Arcillas

Puesto que las partículas de arcillas son de tamaño coloidal, ellas permanecen en suspensión indefinidamente, a menos que se aglomeren en unidades más grandes, aumentando su velocidad de sedimentación.

Generalmente, en agua pura, las partículas de arcillas no pueden aglomerarse, pues prevalecen las fuerzas repulsivas [4]. Al adicionarse cantidades determinadas de electrolito, las partículas de las arcillas pueden acercarse unas con otras de tal manera que predominen las fuerzas atractivas, pudiendo aglomerarse y conformando el fenómeno conocido como "floculación".

Cuando ocurre la floculación de partículas de arcillas se puede presentar distintas formas de asociación de acuerdo a su interacción entre cara – cara, punta – cara y punta – punta. Éstas se deben a que la carga de la cara principal de una partícula de arcilla es negativa, y las puntas de las mismas pueden tener cargas positivas [1, 14]. Sin embargo, esa carga puede depender del pH [1, 4, 14 – 15]. A pH alcalino las cargas en los bordes son usualmente "tituladas" y neutralizadas.

La distintas estructuras producto de la interacción conllevan a una configuración tipo gel, la cual puede tener distintas formas de asociación de partículas que afectan las propiedades reológicas del lodo [4]. Muchos trabajos de investigación se han realizados para determinar la principal forma de asociación de arcillas. Aunque aún existe controversia, muchos investigadores como Callaghan et al [25], Vali et al [26], Brandenburg et al [27] y Lagaly [28] concuerdan que el modo principal de asociación de partículas de arcillas es tipo cara – cara.

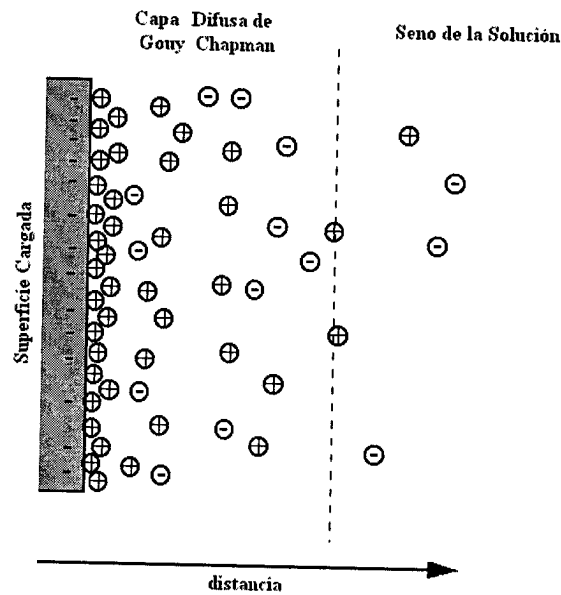


Figura 1.8. Modelo de Doble capa de Gouy Chapman

Como se comentó inicialmente en este capítulo, las arcillas poseen una carga constante producto de las sustituciones isomórficas. Ésta carga interactúa electrostáticamente con los contraiones del medio para compensar la carga de la superficie dando lugar a la mal llamada "Doble Capa Eléctrica"; constituida entonces por la carga de la superficie y una cantidad equivalente de carga iónica de signo opuesto distribuida en la solución electrolítica denominada "capa difusa". Generalmente, lo que ocurre es que los contraiones son atraídos electrostáticamente por la carga opuesta de la superficie de las placas, ver Fig. (1.8). Estos iones tienden a difundirse lejos de la superficie hacia el seno de la solución donde la concentración es menor, lo que se conoce como distribución difusa anisotrópica de iones en solución. Por lo tanto la concentración de contraiones es alta cercana a la superficie de las partículas y disminuye con el incremento de la distancia a esta. Esta capa difusa no sólo consiste de un exceso de iones de signo opuesto a la carga de la superficie, también contiene deficiencia en iones del mismo signo. Esta atmósfera difusa de contra-iones fue reconocida por primera vez por Gouy [29] y Chapman [30].

2.4.2. Fuerzas de van der Waals

Estas fuerzas tienen su origen en las interacciones a nivel atómico o molecular debido a polarizaciones permanentes o inducidas por campos eléctricos de moléculas vecinas ó debido a dipolos instantáneos causados por ciertas "posiciones específicas" de los electrones alrededor del núcleo. Estas fuerzas constan de tres tipos interacciones: i) "dipolo permanente -dipolo

permanente” denominadas *Fuerzas de Keesom*, ii) “dipolo permanente–dipolo inducido”, comúnmente denominadas *Fuerzas de Debye*, y por último iii) “dipolo inducido–dipolo inducido”, conocidas como interacciones de *London*. [20, 22]

Para el caso de dos partículas coloidales, como las placas de arcillas, se parte del hecho de que ellas están constituidas por un gran número de moléculas. Una de las suposiciones en este tipo de fuerzas es considerar la energía de interacción como la suma de las contribuciones de todos los posibles pares de átomos o moléculas [22]. Esto da como resultado que la energía de atracción entre dos partículas a nivel molecular es idéntica a la experimentada entre dos cuerpos grandes. Es decir, dos moléculas de 0.3nm de diámetro y 1.0 nm de separación interactúan con la misma energía que un material de 30 nm de diámetro y 100 nm de separación. Pero no siempre es oportuno considerar que las contribuciones en la fuerzas de van der Waals son siempre aditivas, en realidad no es cierto y en especial para interacciones de *London* o fuerzas de dispersión; pues como se comentó, la fuerza es el resultado de una fluctuación de carga en moléculas individuales que son afectadas por la presencia de moléculas vecinas.

3. Comportamiento Reológico

Los sistemas arcillosos que conforman suspensiones y los polímeros son materiales reológicamente interesantes, debido a propiedades concedidas a fluidos por su presencia y dependientes de su concentración en el medio, lo cual hace que los denominen como “modificadores reológicos”, de allí su importancia para su estudio.

3.1. Consideraciones Básicas

El comportamiento de flujo de cualquier sistema puede describirse a través de la relación entre el *esfuerzo cortante o de cizallamiento* τ (del inglés Shear Stress) y la *velocidad de corte o cizalla* $\dot{\gamma}$ (Shear Rate). El primero se define como la fuerza tangencial aplicada por unidad de área [1], mientras que la segunda es el gradiente de velocidad [31] con el cual se transmite el cizallamiento a través del fluido.

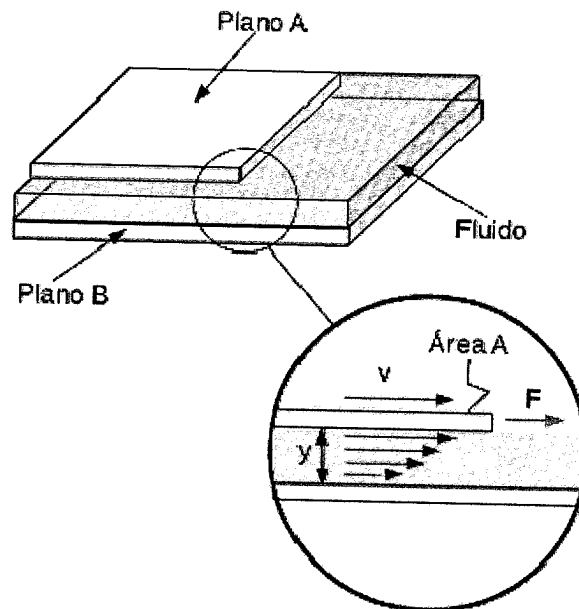


Figura 1.9. Representación esquemática para la interpretación de Esfuerzo cortante, gradiente de velocidad y viscosidad, a través de dos placas de vidrio con agua en flujo laminar

Estos dos parámetros pueden explicarse mejor si se recurre a la Fig. (1.9). Suponiendo se tienen dos piezas planas de vidrio, con una fina capa de fluido entre ellas, y se trata de deslizar un vidrio sobre el otro. Esto resultaría más fácil de realizar con agua que con melaza, y la facilidad dependerá de la viscosidad. Para cuantificar el efecto, se toman dos planos separados uno del otro por la distancia y . Si se quiere que el plano superior se mueva con velocidad constante v debe aplicársele una fuerza F . La magnitud de ésta, ha de ser proporcional al área del plano que se mueve e inversamente al espesor del fluido entre las placas y dependerá de la naturaleza del fluido, este último efecto incluye el llamado *coeficiente de viscosidad* o *viscosidad* η . Matemáticamente se puede establecer la relación entre las variables que intervienen como [31]:

$$F = A \eta \frac{v}{y}$$

El fluido en medio de las dos placas se encuentra en régimen laminar, es decir, el fluido pareciera que fluye en capas, de una manera uniforme y regular. Por lo tanto, la velocidad v existente sobre el plano superior se transmitirá a las capas inferiores del fluido. Debido a los efectos de rozamiento del fluido, viscosidad, el fluido cambiará de velocidad en la medida que se aleja del plano superior. En el caso de la Fig. (1.9) la placa inferior se encuentra en reposo o a velocidad inferior, por lo que disminuirá a medida que la capa de fluido se encuentra más cercana a la inferior y alcanzará la

Licencia Creative Commons:

16

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

velocidad de esta. Si está en reposo entonces v a esta distancia será cero. El cambio infinitesimal de esta velocidad con la distancia y es lo que se ha denominado como *velocidad de cizalla* $\dot{\gamma}$. Mientras que la fuerza aplicada al plano por unidad de área es lo que se conoce como esfuerzo cortante

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \dot{\gamma}.$$

Esta es la relación más simple entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad, el cual puede reescribirse a:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

ambas conocidas como la expresión de Newton [31] para la viscosidad; donde η es una medida de la resistencia del flujo de un fluido, conocido normalmente como viscosidad. Los fluidos que siguen esta relación son llamados *Fluidos Newtonianos*, y la viscosidad siempre será constante. Mientras los fluidos que no siguen esta simple relación se denominan *No Newtonianos* y la viscosidad cambiará con la tasa de corte o cizallamiento.

Al graficar los parámetros esfuerzo cortante vs tasa de cizallamiento, se obtiene una curva denominada reograma o curva de consistencia (ver Fig 1.9). Cuatro patrones de comportamiento de flujos se presentan en dicha figura, siendo la línea recta inferior en la figura la representación de los fluidos newtonianos seguida del patrón Dilatante o reoespesante, aquellos cuya viscosidad aumenta con el incremento de la tasa de corte y son escasos en la naturaleza; posteriormente se encuentra la curva perteneciente a los fluidos Pseudoplásticos o reofluidizantes como en el caso de la sangre donde la oposición a fluir disminuye con la tasa de corte y su viscosidad también; por último se encuentra la curva de los fluidos denominados de Bingham como el caso de la salsa de tomate donde el material requiere de un esfuerzo inicial determinado para que comience a fluir.

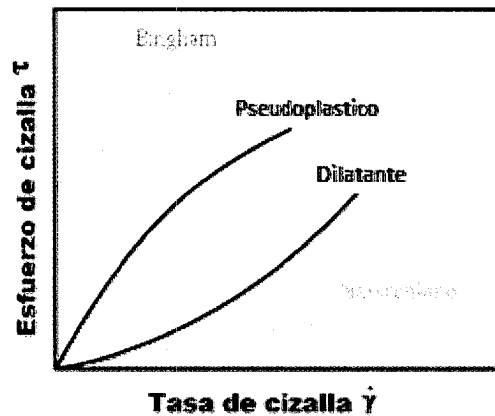


Figura I.10. Reograma para cuatro tipos de fluidos

3.2. Reología y Tensión de Resistencia al Flujo (τ_y).

Las suspensiones de arcillas en medio acuoso tiene como medio dispersante al agua, el cual exhiben comportamiento Newtoniano. Sin embargo al adicionarse arcilla hasta una concentración determinada, el comportamiento Newtoniano es modificado. Esto se debe a la perturbación del flujo por parte de las partículas [32, 33] debido a sus interacciones por efecto de la concentración tienden a ser significativas y por ende modifican la viscosidad. Por lo tanto, la suspensión después de dicha concentración de sólidos comienza a exhibir comportamiento no newtoniano del tipo "Fluido viscoplástico" o "plástico de Bingham".

Los materiales que presentan este comportamiento, se deforman poco o no lo hacen al aplicarles cierto nivel de esfuerzo, exhibiendo comportamiento plástico. Por lo tanto presentan un umbral llamado "tensión de resistencia al flujo" o "esfuerzo cedente" (*yield stress*). Al aplicar esfuerzos mayores al del umbral el material fluirá como un líquido viscoso; el comportamiento de estos fluidos es similar al de la salsa de tomate empleada cotidianamente en la comida, el cual requiere de un golpe, o fuerza determinada para fluir. En consecuencia, las dispersiones de arcilla requieren un esfuerzo mínimo para que el sistema comience a fluir [4, 31-33].

La Tensión de Resistencia al Flujo (*yield stress*) en suspensiones de arcillas y específicamente en lodos de perforación es un parámetro clave para evaluar la limpieza del pozo, consumo de barita, densidad circulante equivalente, entre otros términos del campo de la perforación [4,5]

3.2.1.- Causas del Fenómeno:

Desde el punto de vista microscópico, muchos investigadores recientemente, han atribuido ésta propiedad a las contribuciones de interacciones de la doble capa entre otras [16, 21, 24 – 28]. Sin embargo, se ha demostrado que las interacciones electrostáticas son las grandes responsables de este comportamiento [24, 25] y que la principal estructura que influye en esta propiedad es la conformación de las plaquetas de arcilla en disposición cara-cara, por sus siglas en inglés F-F.

La aparición de un esfuerzo cedente en suspensiones de arcillas, significa que la suspensión tiene una estructura más o menos tipo sólido con propiedades elásticas. Esto es, la suspensión exhibirá una fuerza recuperadora en contra de la deformación. La aparición de esta fuerza recuperadora significa que la suspensión se encuentra en alguna clase de estado meta-estable de mínima energía antes de la deformación. En este estado de "equilibrio" coloidal estático, el sistema goza de una separación interpartícula "L" donde el potencial de energía es mínimo.

3.2.2.- Modelos Matemáticos:

Existen varias ecuaciones matemáticas para describir el comportamiento reológico de las suspensiones de arcillas y por ende en lodos de perforación. Estas se basan en un simple ajuste a los datos experimentales expresados en los reogramas. Sin embargo, el comportamiento reológico de las suspensiones de arcillas ha sido bien definido como "plástico de Bingham" y su modelo matemático el más general, describe bien esta clase de fluidos. Es de allí de donde se extrajo el término de "yield stress" o como se le ha denominado en este trabajo "tensión de resistencia al flujo", el cual se ha definido previamente. La ecuación del modelo de Bingham es:

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma}.$$

Otro modelo implementado para el ajuste de datos experimentales de suspensiones de arcillas es el de Herschel-Bulkley, el cual suele ser un ajuste más preciso a la de Bingham dada las consideraciones tomadas en la ecuación al elevar a la enésima potencia la tasa de corte. Esta ecuación suele escribirse como:

$$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n$$

donde la tensión de resistencia al flujo tiene el mismo significado que en la ecuación de Bingham, mientras que n y K suelen ser parámetros de ajuste, este último es denominado la consistencia de la suspensión en lugar de viscosidad.

Existen otros modelos matemáticos implementados para ajustar el comportamiento de los reogramas de las suspensiones de arcillas a una ecuación. Algunos de ellos como la ley de potencia y la ecuación de Casson son muy poco empleados y sus ecuaciones puede encontrarse en otros textos como [1, 31-33].

3.2.3.- Determinación de la propiedad:

Los lodos de perforación son diseñados de tal manera que sean capaces de suspender ripios y barita en estado estático. Para que esto sea posible el lodo debe poseer una tensión de resistencia al flujo (yield stress) o una alta viscosidad a tasa de corte ($\dot{\gamma}$) cero [34]. No obstante, los equipos comúnmente empleados en campo solo llegan hasta una tasa de corte mínima de 5.1s^{-1} [34], puesto que este valor corresponde al mínimo que puede someterse el fluido de perforación por el anulo del hoyo [35]. Por lo tanto esta propiedad no se mide directamente en campo y se recurre generalmente a la medición directa de la viscosidad e interpolación, o análisis de regresión de datos de viscosímetros [34] para posteriormente ser ajustadas por las ecuaciones matemáticas mostradas anteriormente y obtener un valor de la propiedad. Sin embargo, existe una técnica de medición directa de la tensión de resistencia al flujo no implementada por la industria pero válida para tal fin y es la medición "con aspas" [34].

Medición: Como se comentó en el apartado anterior, la única técnica conocida de medición directa de la tensión de resistencia al flujo es a través de la medición con Aletas; mientras que la otra la determina indirectamente por medición de la viscosidad a través de viscosímetros y posteriormente ajuste de los datos. En esta sección se explicarán brevemente las bases de las dos técnicas.

a. Medición con aspas: el método del reómetro de aletas o aspas, consiste instrumentalmente como otros viscosímetros de un rotor el cual contiene una vara cilíndrica con aletas en su parte inferior (ver Fig. 1.11 y 1.12). El uso del aspa permite evitar el deslizamiento del fluido sobre la vara como ocurre en los viscosímetros de cilindros concéntricos a bajas tasa de corte, además de causar menor perturbación a la estructura de la muestra en comparación con los viscosímetros convencionales [34].

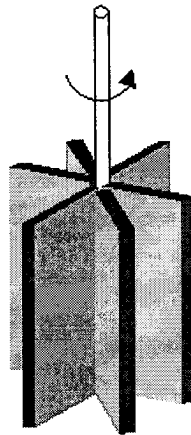


Figura I.11. Vara con seis aletas para uso en reómetro de aspas (vane)

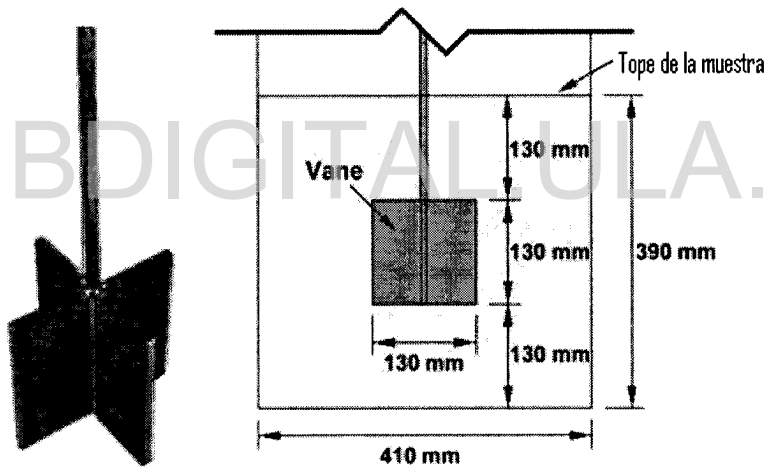
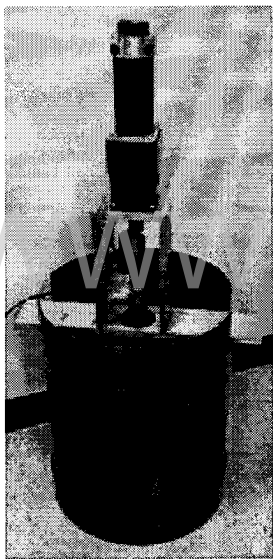


Figura I.12. Reómetro con aspa de cuatro aletas y configuración del dispositivo.

El procedimiento consiste en introducir cuidadosamente el aspa en la suspensión y rotarla lentamente, para evitar efectos viscosos, hasta que el fluido comienza a deformarse plásticamente [34]. El torque resultante será medido en función del tiempo, el cual comienza a registrarse desde el reposo (ver Fig. I.13) y tendrá un máximo [36] que representa el punto de la deformación plástica. Al graficarse el esfuerzo vs el tiempo habrá un sobre esfuerzo que representará la tensión de resistencia al flujo [34]. Aunque parece un concepto simple el método no es directo [34] y lleva implícito la geometría del aspa o del número de aletas.

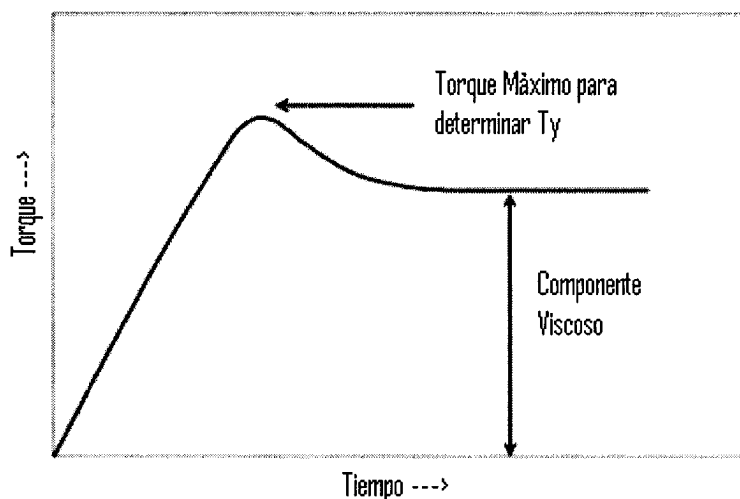


Figura 1.13 Dibujo esquemático de una gráfica Torque vs Tiempo para determinar Tensión de resistencia al flujo por el método de espas

b. Medición de Viscosidad: Los parámetros reológicos como viscosidad se miden a través de viscosímetros, a través de la aplicación de un esfuerzo cortante y determinando la tasa de corte dependiente del tipo de fluido en estudio; el resultado es un reograma como el de la Fig. 1.9.

Generalmente, los viscosímetros empleados en lodos de perforación consisten de cilindros concéntricos con radios definidos. En este caso el cilindro interior rota a una velocidad determinada mientras que el exterior se mantiene fijo y contiene la muestra, generando así un anulo entre ambos. El gradiente de velocidad o tasa de corte ($\dot{\gamma}$) entre ambos es función de la velocidad angular aplicada al cilindro interior y de los radios de ambos [31,32]. Mientras que el esfuerzo cortante (τ) o de cizalla están relacionado con el torque aplicado el radio y la longitud del cilindro interior en movimiento [30]. La obtención del reograma τ vs $\dot{\gamma}$ se realiza al tomar diferentes puntos experimentales por variación del torque y determinando la tasa de corte y viscosidad. Una vez obtenido cada punto del reo-grama, se ajusta la curva normalmente por métodos estadísticos a las ecuaciones matemáticas anteriormente comentadas. El valor de la tensión de resistencia al flujo, se obtiene por extrapolación de los datos experimentales a tasa de corte cero, o por determinación del corte definido en las ecuaciones matemáticas presentadas. Al introducir estos parámetros en la ecuación de *Navier–Stokes* desarrollada para coordenadas cilíndricas, se puede determinar también la viscosidad para una condición específica de torque y velocidad angular.

A pesar que las medición de la tensión de resistencia al flujo en campo no es realizada directamente, las regresiones sobre viscosímetros de cilindro concéntricos para determinar dicha propiedad son muy similares y próximas a las determinadas por el método de espas (vane) [36].

4.- Antecedentes

El estudio de arcillas desde el punto de vista teórico se ha desarrollado de manera incipiente y sólo a través de la simplificación del sistema. Esto es, por descripción de la interacción de dos láminas o placas cargadas en un medio formado por una solución de iones puntuales. Esto ha logrado, en primera instancia, que el problema sea abordado a través de la teoría más elemental de la llamada *Doble Capa Eléctrica*. En consecuencia, no es de extrañar que las primeras aproximaciones para estudios en sistemas arcillosos, hayan sido realizadas con la teoría de la doble capa difusa para una sola placa de Gouy – Chapman (GC).

En efecto, investigadores como Bolt en 1956 [37], Olsen y Mesri en 1970-1971 [38, 39], entre otros, basaron sus estudios a través de la teoría GC, la cual supone que la distribución de cargas puntuales en el medio acuoso es del tipo Poisson – Boltzman. Sin embargo, esta teoría es aplicable a sistemas simples de interacción de placas de arcillas, en la cual las láminas están separadas por distancias relativamente grandes, equivalente a dispersiones de arcillas muy diluidas, en donde las doble-capas individuales no se solapan [40], pero además, siempre y cuando las cargas iónicas y superficies sean bajas.

Posteriormente, muchos investigadores han intentado usar la teoría de GC para determinar la presión de hinchamiento de arcillas [41], prolongando el uso de ésta técnica hasta hoy día. Trabajos como el de Barcey et al. (1972) [42], Low (1980) [43], Pusch 1982 [44], Pashley 1981 [45] e Israelachvili 1982 [46]. No obstante, los resultados de presión de hinchamiento obtenidos a través de la teoría de GC muestran diferencias con respecto a datos experimentales. Varios factores se han atribuido a esas diferencias [41], las más importantes son: i) existencia de fuerzas atractivas, ii) presencia de cationes multivalentes, iii) efecto del tamaño del ión y de partículas, iv) efectos de adsorción, entre otros.

Al mismo tiempo que se utilizaba la teoría de GC, se iban proponiendo algunas modificaciones a dicha teoría y su modelo, con la finalidad de reducir las diferencias encontradas entre los estudios experimentales y teóricos. El resultado de la inclusión de algunos o varios factores descritos en el párrafo anterior para el estudio de placas cargadas, dio origen a otras teorías. Una de ellas, conocida como MGC o GC modificada, reformuló la teoría de doble capa de GC concediéndole tamaño finito a los iones para incluir el efecto de la interacción ión – superficie. Esto hace que los iones puedan acercarse a la superficie hasta una distancia crítica, correspondiente al radio hidratado del ión. En consecuencia, los iones establecerán el límite interior de la parte difusa de la doble capa. Sin embargo, en la aproximación de GC modificada (MGC), el

tamaño del ión es despreciado en las interacciones ión – ión de la solución. En otras palabras, la teoría toma en cuenta únicamente el tamaño del ión para las interacciones ión – superficie. Algunos de los desarrollos de esta teoría fueron introducidos por Henderson y Blum (1978) [47], y Torrie y Valleau (1979) [48]. No obstante, sus aplicaciones apenas fueron introducidas para el cálculo de la presión de hinchamiento de arcillas por Huerta y McQuarrie (1991) [49], Huerta et al. 1992 [50], y Greathouse et al. 1994 [51].

A pesar del éxito de la teoría MGC en la predicción de muchas observaciones experimentales, ésta ha sido criticada por sus fallas en la descripción de sistemas que contienen iones divalentes, e incluso en sistemas de de electrolitos monovalentes en soluciones concentradas (>1 mol/l).

Otro de los factores propuestos en el pasado para tratar de simplificar la teoría de GC y su ecuación fue presentado por la teoría de Derjaguin [52] difundida en occidente por Verwey y Overbeek y mal conocida como DLVO. Esta teoría incluyó las fuerzas atractivas de van der Waals entre placas, además de las fuerzas repulsivas electrostáticas de la doble capa. Posteriormente, en 1976, Israelachvili logró medir las fuerzas entre dos superficies cargadas de mica [53] y determinó que a grandes separaciones (>7.5 nm), las fuerzas medidas son las predichas por la teoría DLVO, siendo siempre repulsivas, pero a distancias pequeñas entre las superficies, la aparición de fuerzas oscilatorias no podía ser predichas por la misma.

Años después del trabajo de Israelachvili, Olivares y McQuarrie en 1979 [54] obtuvieron una expresión para el cálculo de la fuerza entre dos placas planas paralelas, de área infinita y uniformemente cargadas, separadas entre sí por una solución electrolítica. Luego, en 1984 Lozada–Cassou y colaboradores [55] derivaron una expresión para el perfil de densidad de iones entre placas cargadas, utilizando la teoría “Hypernetted Chain-(HNC)”. Tal aproximación corresponde equivalentemente a la ecuación LMBW-singlete [56], resuelta por Colmenares y Olivares [57]. Estas teorías emplean la aproximación de campo medio (MSA) en el bulto para la función de correlación directa entre iones dentro del poro plano, formado por las placas. Ambas son equivalentes a la solución de la ecuación HNC/MSA singlete de Lozada y Henderson [56], la cual es una primera aproximación a lo que Lozada llama el método directo de la extensión de tres puntos de la ecuación HNC (TPE-HNC) [55].

Los trabajos de Olivares y McQuarrie, y de Lozada – Cassou y col., establecieron las bases para una explicación posterior de los efectos de fuerzas oscilantes encontradas por Israelachvili en 1976 [53]. Fue así, como en trabajos posteriores a través de resultados numéricos obtenidos por

Lozada, Henderson, Olivares y colaboradores [58-63] justificaron de manera cualitativa tal fenómeno.

De la misma manera que Olivares, Lozada y otros desarrollaban las bases para la resolución de problemas del balance de fuerza entre dos placas planas cargadas en medio electrolíticos, Kjellander et al. (1988), por su parte, emplearon una ecuación integral al cual denominaron HNC Anisotrópica (AHNC) [64]. Esta técnica es una aplicación del mismo método de ecuaciones integrales de la física del estado líquido, empleado en problema de fluidos iónicos inhomogéneos cerca de una superficie cargada, en donde se conserva el comportamiento anisotrópico de las funciones de correlación directa. Estos investigadores realizaron una aplicación sobre hinchamiento de arcillas basado las interacciones de doble capas de los contra-iones presentes [64, 65]. En sus estudios Kjellander, Marčelja, Pashley y Quirk, analizaron en especial el comportamiento del hinchamiento limitado de la *montmorillonita* cálcica, además de las vermiculitas e illitas inmersas en agua pura [64]. Ellos tomaron en cuenta las fuerzas atractivas de van der Waals sin consideración del espesor de la placa de arcilla y a través de la ecuación de Lifshitz. En los resultados Kjellander et al [64, 65] pudieron corroborar las diferencias entre una teoría AHNC y la que ellos denominaron "DLVO", que en realidad corresponde a la aproximación no lineal descrita antes como MGC con contribuciones van der Waals. Además, obtuvieron para la fuerza una función no monotónica de la separación de las placas, y una alta precisión en sus resultados comparados con estudios de simulación. Además, discuten sobre el origen del hinchamiento limitado de la *montmorillonita* cálcica con contra-iones divalentes. Para los sistemas iónicos estudiados, las teorías A-HNC, HNC/MSA y LMBW/MSA dan idénticos resultados, siendo HNC/MSA y LMBW/MSA mucho más fácil de resolver numéricamente.

Otro trabajo realizado con la teoría HNC para predicción de propiedades de arcillas fue el de Feller y McQuarrie en 1994 [66], empleando un método variacional desarrollado por Olivares y McQuarrie [67]. En el trabajo de Feller et al., los autores calculan la presión neta entre dos placas de arcillas, que representa la presión de hinchamiento, a potencial superficial constante y sin tomar en cuenta las contribuciones realizadas por las fuerzas atractivas de van der Waals. El sistema en estudio (arcilla) se encuentra sumergido en una solución de baja concentración electrolítica (0.01 mol/l) y una baja carga superficial de 0.08 C/m^2 , correspondiente a un potencial constante de de 113 mV. Los resultados obtenidos por Feller y McQuarrie son comparados con los reportados experimentalmente por Lubetkin y colaboradores [68], encontrando excelente concordancia entre ambos. Hasta donde se ha podido revisar, no se conoce algún otro estudio del hinchamiento de arcillas mediante la ecuación HNC, posteriores a lo de Feller y McQuarrie en 1994.

Por otra parte, en cuanto a la predicción de propiedades reológicas de sistemas coloidales a partir de las relaciones inter-partículas, se han realizado muchas investigaciones desde el punto de vista experimental. Las primeras probablemente se realizaron entre 1954 [69], 1964 [70], 1974 [71] en ellas ya se proponía al efecto de la "doble capa eléctrica" como la responsable del comportamiento reológico de las suspensiones de *montmorillonita*. Sin embargo, no se tiene registro claro de cuando se implementó por primera vez una ecuación que incluía los efectos electrostáticos en sistemas arcillosos, aunque algunos trabajos relacionados datan desde mediados del siglo pasado [1, 69-72]. Así, los datos experimentales de Hunter et al [73] y las consideraciones teóricas por Gillespie [74], como los trabajos de Norrish [69], Callaghan [71] van Olphen [70], han servido de apoyo, para Chen et al [75] en 1990, Miano et al [76] y Sakairi, Kobayashi y Adachi [72] en el 2005 para hacer las primeras aproximaciones teóricas de datos experimentales de suspensiones de monmorillonitas. Los primeros, Chen et al, asumieron que la tensión de resistencia al flujo es proporcional a la energía de enlaces de las unidades de flujo por unidad de volumen; mientras que los últimos Sakairi et al, expresan: "el esfuerzo necesario a proporcionar para vencer el umbral de deformación plástica y lograr su fluidez es igual a la fuerza de repulsión electrostática". De allí que su ecuación para la tensión de Resistencia al Flujo en suspensiones de *Montmorillonita*, contenga únicamente la contribución electrostática de la ecuación de DLVO en función de la fracción volumétrica de arcilla. Además, para llegar a esta ecuación Sakairi et al., proponen que las placas de arcillas estén arregladas en paralelo, es decir que su estructura es tipo cara-cara tal como se ha demostrado en muchos trabajos experimentales es la forma predominante de asociación de las arcillas (ver fig I.14). Sin embargo, en ese trabajo no se considera la carga como una propiedad intrínseca del material y se apela a fijar arbitrariamente el potencial de superficie en 100mV. Los cálculos reportados en el artículo de Sakairi et al [72] parecen aproximarse a los experimentales, sin embargo la ecuación usada no es reproducible; lo cual ha válido el ser duramente criticado por otros investigadores [77, 78].

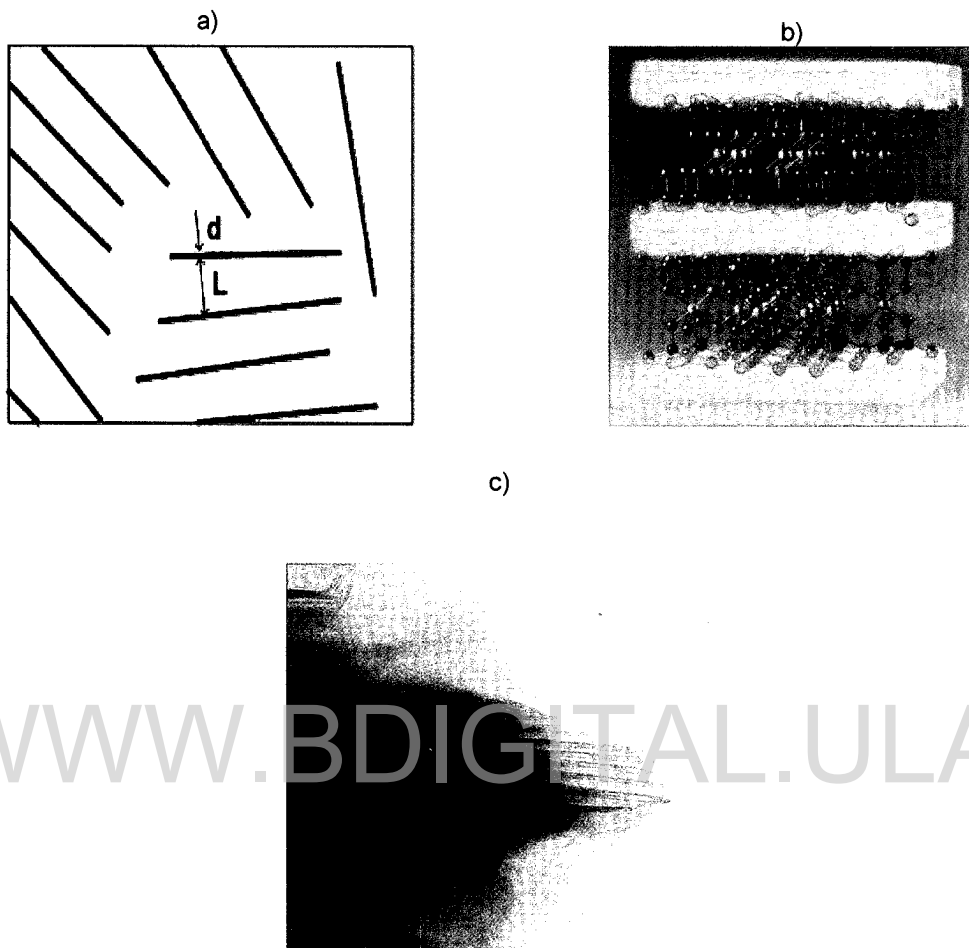


Figura 1.14 Ilustración esquemática del arreglo de montmorillonita en suspensión según Sakairi [28] b) Modelo Molecular y c) Micrografía de Montmorillonita de Barclay y Thompson [79]

Otros trabajos posteriores intentan mejorar las fallas de Sakairi et al., llegando a considerar no sólo los efectos electrostáticos sino también las interacciones de van der Waals, tal como lo reporta Laxton y Berg [77] en 2006. Sin embargo, la tensión de resistencia al flujo es considerada proporcional a la energía total de interacción multiplicada por un factor que contiene el cuadrado de su fracción volumétrica por unidad de área de la partícula de arcilla. Esta ecuación contiene la aproximación de Derjaguin, es decir contiene la contribución electrostática y de van der Waals. En el trabajo, Laxton et al. describen el sistema de arcillas como placas planas, con cargas negativas en las caras y positivas en las puntas por lo que asumen que la estructura es del tipo castillo de naipes como demuestra la Fig 1.15.

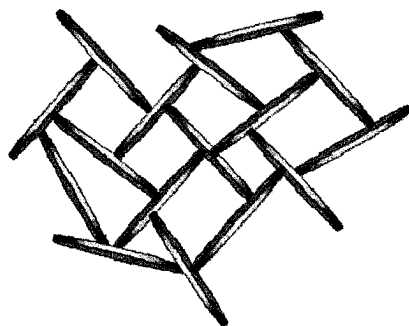


Figura I.15. Microestructura de arcillas tipo "castillo de naipes" donde la carga positiva de las puntas son atraídas electrostáticamente por la negativa de las caras [73].

Las consideraciones hechas por Laxton et al [77] sobre la tensión de resistencia al flujo, están basadas en la expresión presentada por Larson [80], citada por Russel et al [81] y quienes la obtuvieron del trabajo de Goodwin et al. [82] para dispersiones de poliestireno. La ecuación original de Goodwin et al [82] estima la tensión de resistencia al flujo de sistemas dispersos con sólidos esféricos, considerando los potenciales de interacción electrostáticos y de van der Waals. A pesar de ello, la ecuación es implementada para el sistema de arcillas cuya geometría es plana y estructura como se dibuja en la Fig. I.14. Por lo tanto, la ecuación para tensión de resistencia al flujo para sistemas esféricos no corresponde para las características de las arcillas como lo implementa Laxton y et al [77]. Además, se hace suposición errónea entre los potenciales de interacción entre las puntas y caras de las arcillas, alterando la ecuación de Derjaguin y por ende saltando cualquier lógica física del sistema. Por lo tanto, la ecuación final de Laxton et al, tiene signo contrario al correcto, con lo cual busca arbitrariamente un mejor ajuste a los datos experimentales.

Otro trabajo relevante en este campo fue realizado por Kelessidis et al en 2008 [83]. Ellos emplean la ecuación para suspensiones de esferas de alúmina deducida por Zhou [84], y aplicada a dispersiones de bentonitas Wyoming y Zenith. En esta ecuación sólo se considera las interacciones de van der Waals. Sin embargo, Kelessidis et al [83], encontraron un dilema con el valor de la constante de Hamaker. Para resolverlo tomaron el valor más bajo de los previamente reportados en otros trabajos y lo redujeron en uno o dos órdenes de magnitud, con lo cual se aproximaron a los medidos experimentalmente por ellos.

El trabajo más reciente en la predicción de la tensión de resistencia al flujo en sistemas arcillosos pertenece a Teh et al [85] en el 2009. En él se utiliza una relación similar a la ecuación

de Goodwin et al [82] para esferas no deformables, pero, a diferencia de Laxton et al., utiliza el término electrostático para esferas a potencial de superficie constante.

El presente trabajo conjuga un estudio de las propiedades coloidales y reológicas de las dispersiones de arcilla en medio electrolítico a través del empleo de la teoría formal HNC a carga constante. Esto representa una continuación y aplicación de los trabajos realizados por Olivares–Rivas, Sulbarán y Lozada–Cassou [58, 63, 86], al introducir las fuerzas de van der Waals en el balance de fuerza de placas paralelas cargadas, en sistemas como las dispersiones de arcillas y tomando en consideración el espesor de sus placas. Además, los resultados siempre se compararán con los obtenidos mediante la ecuación de DLVO, dado que esta sigue siendo ampliamente utilizada, sin discriminación alguna, en predicción de propiedades en sistemas dispersos arcillosos como Tensión de Resistencia al Flujo y Presión de Hinchamiento.

5. Justificación del Trabajo

Las arcillas constituyen un material de gran importancia en la industria petrolera. A pesar de existir una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos sobre el comportamiento de las arcillas, existe igualmente una gran cantidad de inconsistencias y contradicciones al momento de interpretar los resultados; especialmente en el Yield Stress. Por ello es necesario un análisis sistemático de los distintos modelos y aproximaciones involucradas, empleado desarrollos mecánico estadísticos formales con el fin de despejar cualquier duda y/o contradicción sobre los mismos. El énfasis en este trabajo se hace en mejorar la predicción de propiedades coloidales y reológicas como la Presión de Hinchamiento el cual se ha correlacionado directamente con la Tensión de resistencia al flujo en dispersiones de arcilla. Para ello se han de determinar estas propiedades bajo la condición de carga superficial constante, parámetro conocido del material, y estudiando los efectos del espesor de las placas de arcillas no considerado en los trabajo de hoy día, además del tamaño de ión, las fuerzas electrostáticas y de van der Waals bien descritas según la geometría específica del material.

6. Objetivos

El objetivo general de este trabajo se pueden resumir como:

Determinar la existencia de una equivalencia entre la presión de hinchamiento y la tensión de Resistencia al flujo en suspensiones de arcillas y evaluarla mediante teorías mecanico estadísticas modernas.

Para ello se establecen los siguientes objetivos específicos:

- i. Determinar los efectos del espesor de las placas y las correlaciones ión-ión en el cálculo de la presión de hinchamiento de dispersiones de *arcillas* en medio acuoso (lodo de perforación) a carga superficial constante y a diversas concentraciones de electrolito.
- ii. Calcular la presión de hinchamiento de dispersiones de *esmeclitas* en medio acuoso en presencia de electrolitos 1:1 a concentraciones determinadas entre 10^{-4} hasta 1 mol/l; considerando espesor de placas y tamaño de ión finitos y la carga superficial constante.
- iii. Establecer rangos de uso aceptable para ecuaciones comunes en la predicción de hinchamiento de dispersiones de arcillas en medio electrolítico.
- iv. Determinar las diferencias ocasionadas en la presión de hinchamiento, al adicionar el término de las fuerzas de van de Waals entre las placas de espesor nanométrico.
- v. Comprobar las diferencias en la predicción de presión de hinchamiento entre los modelos y teorías clásicas, DLVO y MGC, y un acercamiento que denominaremos Derjaguin- HNC, el cual combina la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA y las interacciones de van der Waals.
- vi. Establecer una expresión o ecuación para la tensión de resistencia al flujo, además de las correlaciones probables entre presión de hinchamiento y tensión de resistencia al flujo
- vii. Calcular la tensión de resistencia al flujo en dispersiones de *esmeclitas* en medio acuoso electrolítico.
- viii. Contrastar los valores calculados de tensión de resistencia al flujo con ecuaciones y datos experimentales reportados en la literatura.

7. Metodología

El presente trabajo se lleva a cabo desde el punto vista teórico, es decir, a través de la proposición de ecuaciones desarrolladas en el campo microscópico que pueden predecir de manera aproximada el comportamiento macroscópico del sistema.

Las ecuaciones desarrolladas dependerán del modelo empleado, es decir, de la manera como se ha supuesto corresponde el arreglo microscópico de las arcillas según su geometría y propiedades. En este trabajo se presentan tres modelos, cada uno de ellos explicado en detalle en cada capítulo a continuación. Con ellos se pretenden estudiar los efectos de espesor placas y tamaño de ión a condiciones de potencial de superficie constante y densidades de carga constante equivalentes a sistemas de suspensiones arcillosas.

Licencia Creative Commons:

30

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Los modelos, en general, han asumido a la suspensión de arcilla constituida por placas paralelas cargadas negativamente, tal como se ha encontrado en investigaciones experimentales [1,4, 14-23, 25-28]. Las dimensiones de estas placas son extremadamente grandes comparadas con las del diámetro de un ión hidratado. Los espesores de estas placas oscilaran entre muy grandes, pareciéndose más a un bloque, hasta dimensiones de 1nm correspondientes al espesor de una placa de arcilla esméctica [10,13-14, 16, 21, 79]. El medio dispersante en la que se encuentra las arcillas es el agua, en cuyo caso se considera medio continuo representado por la constante dieléctrica afectada solo por la temperatura a la que se encuentra el sistema. Los iones en solución se han considerado en algunos casos como puntiformes, en los casos más rigurosos esferas de diámetro finito en cuyo centro se encuentra la carga del mismo.

Se verá durante el trabajo cómo se puede obtener ecuaciones aproximadas sencillas de fácil uso, aunque de limitada validez, como la teoría DLVO. Sin embargo, algunos casos como en la teoría de MGC para dos placas de espesor infinito, la solución se realizará a través de métodos numéricos que están implementados en el paquete Wolfram-MATHEMATICA, empleando el programa QUIFFIS/MGC.nb , desarrollado en el Grupo QUIFFIS (Grupo de Quimicofísica de Fluidos y Fenómenos Interfaciales-ULA), basado en el programa para GC sugerido por Chan [87]. Mientras que en los más rigurosos como HNC, se emplean los programas QUIFFIS/HNC-PSI.f (potencial constante) [63] y QUIFFIS/HNC-SIGMA.f (carga constante) [86,88] desarrollado por el mismo grupo bajo el lenguaje FORTRAN. Estos implementan la resolución de las ecuaciones integrales a través de iteraciones con una cuadratura gaussiana, empleando el método elementos finitos [59]. La teoría MGC para placas de espesor finito, se calcula como una opción de HNC-SIGMA.f , despreciando correlaciones ión-ión.

A través de las ecuaciones de cada combinación de modelo y teoría, GC, DLVO, DH, MGC y HNC, se estimaran las contribuciones de presiones electrostáticas. Luego, se calculará la presión atractiva de van der Waals según sea el modelo. Se asume que las contribuciones electrostáticas y de van der Waals dan lugar a la presión de hinchamiento de la suspensión. Los valores calculados de esta propiedad en función de la concentración, espesor de placas, potencial o densidad de carga de superficie y tamaño de ión se compararán con datos experimentales para relacionar la aproximación de la teoría. Por último, se presentará una ecuación la cual relaciona la Tensión de Resistencia al Flujo con la Presión de Hinchamiento, por lo tanto el cálculo de esta última dará valor a la primera.

Referencias Bibliográficas

1. Luckham Paul F., Rossi Sylvia. "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions". *Adv. Colloid Interface Sci.* 82: 43 – 92. 1999.
2. Durand C., Forsans T., Ruffet C., Onaisi A., Audibert A. "Influence of clays on borehole stability: a literature survey. Part one". *Revue de L'Institut Français du Petrolé.* 50(2): 187 – 218.
3. Komine H., Ogata N. "Predicting Swelling Characteristic of Bentonites." *J. Geotechnical and Geoenvironmental Eng.* 130(8): 818-829. 2004
4. Gray George R., Darley H. C. H. *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids.* Fourth ed. Gulf Publishing Company. USA. 1980.
5. Barberii E. "El Pozo Ilustrado". 1ra edición. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo (FONCIED). 1998
6. Bailey, S.W."Summary of recommendations of AIPEA". *Clays Clays Miner.* 28. 73-78. 1980
7. Sondi I., Pravdic V. "Electrokinetics of Clay Mineral Surfaces". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* 1887-1893. 2002.
8. Newman A.C.D. *Chemistry of Clays and Clay Mineral.* John Wiley & Sons. USA. 1987
9. Lagaly G., Ziesmer S. "Colloid chemistry of clays minerals: The coagulation of monmorillonoite dispersions". *Adv. Colloid Interface Sci.* 100-102: 105-128. 2003.
10. Grim Ralph E. *Clay Mineralogy.* McGraw-Hill.USA. 1953.
11. Sposito Garrison. *The Surface Chemistry of Soils.* Oxford University Press, Inc. USA.1984
12. Bejoain Eduardo. *Mineralogía de arcillas de suelos.* Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica. 1985.
13. Mouchid A., Delville A., Lambard J., Lécolier E., Levitz P. "Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particle: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions. *Langmuir.* 11: 1942 – 1950. 1995.
14. Mossa S., De Michele C., Sciortino F. Aging in a Laponite colloidal suspension: A Brownian dynamics simulation study. *J. Chemical Physics.* 126(1): .2007.

15. Martin C., Pignon F., Magnin A., Meireles M., Lelievre V., Lindner P., Cabane B. "Osmotic Compression and Expansion of Highly Ordered Clay Dispersions". *Langmuir*. 22: 4065 – 4075. 2006.
16. Low P. "Structural component of the swelling pressure of Clays". *Langmuir*. 3:18 – 25.1987.
17. Lubetkin S. D., Middleton S. R., Ottwill R. S. "Some properties of clay-water dispersions". *Phil. Trans. R. Soc. Lond A*. 311: 353-368. 1984
18. Fanisandier K., Pons C. H., Tchoubar D., Thomas F. "Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses". *Clays and Clays Minerals*.6 (6). 636 – 648. 1998.
19. Swartsen – Allen S. L. , Matijević E. "Surface and Colloid chemistry of Clays". *Chem. Rev.* 74 (3): 385 – 400. 1974.
20. Israelachvili J. *Intermolecular & Surface Force..* Second ed. Academic Press. USA. 1992
21. Viani. B., Low P., Roth C. "Direct measurement of the relation between Interlayer Force and Interlayer Distance in the Swelling of Montmorillonite". *J. Colloid. Interface. Sci.* 96 (1): 229 – 244. 1983
22. Hiemenz P., Rajagopalan R. "Principle of colloid and surface chemistry". 3^a ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1997
23. Russel W. B., Saville D.A., Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press. 1991.
24. Norrish K. "The swelling of montmorillonite". *Discuss. Faraday Soc.* 18: 120 *Clay & Clay Miner.* 38. 123 – 131. 1954
25. Callaghan I. C; Ottewill R H. "Interparticle Forces in Montmorillonite Gels". *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57. 110 – 118. 1974
26. Vali H., Bachmann L. "Ultrastructure and Flow Behavior of Colloidal Smectite Dispersions". *J. Colloid. Interface. Sci.* 126 (1): 278 – 291. 1988
27. Brandenburg U., Lagaly G. "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions". *Applied Clay Science.* 3(3):263-279. 1988

28. Lagaly G. "Principles of flow of Kaolin and Bentonite Dispersions". *Applied Clay Science*. 4(2): 105-123. 1989
29. Gouy, G. *Comt.Rend.* 149, 654 (1909), *J.Phys.* 4, 9, 457. 1910
30. Chapman, D.L. *Phil.Mag.*, 6, 25, 475. 1913
31. Bird Robert; "Fenómenos de Transporte". Reverté. México. 1993
32. Macosko C. *Rheology: Measurements and applications*. VCH publishers. USA. 1994.
33. Briceño M.. "Reología. Conceptos básicos". Cuaderno FIRP N° 523. 1999
34. Power D., Zamora M. "Drilling Fluid Yield Stress: Measurement Techniques for Improved Understanding of Critical Drilling Fluid Parameters". *American Association of Drilling Engineers. Technical Conference*. AADE-03-NTCE-35. 2003.
35. ASME., Shale Shaker Committee. "Drilling Fluids Processing Handbook". Elsevier. USA. 2005.
36. Alderman N. J., Meeten G. H., Sherwood J. D. "Vane Rheometry of Bentonite Gels". *Journal of Non-Newtonian Mechanics*. 39:291 -310. 1991.
37. Bolt G. H. "Physico – chemical analysis of the compressibility of pure clays". *Géotechnique*. 6 (2): 86 – 93. 1956.
38. Olsen R.E., Mesri G. "Mechanism controlling the compressibility of clays". *J. the Soil Mechanics and Foundation Division*. ASCE. 96 (SM6): 1863 – 1878. 1970
39. Mesri G., y Olsen R.E. "Consolidation characteristics of montmorillonite". *Géotechnique*. 21 (4): 341 –352. 1971
40. Thripathy S., Schanz T. "Compressibility of clays at large pressures". *Can. Geotechn. J.* 44: 355 – 362. 2007.
41. Thripathy S., Sridharan A., Schanz T. "Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory". *Can. Geotechn. J.* 41: 437 – 450. 2004.
42. Barcey L., Harrington A., Otewill R. H. "The measurement of forces between particles in disperse systems". *Kolloid Zeitschrift fuer Polymere*. 250: 655 – 666. 1972
43. Low P. F. "The swelling of clays. I. Montmorillonites". *J. Soil Sci. Soc. Am.* 44 (4): 667 – 676. 1980.

44. Pusch R. "Mineral – water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite". *Can. Geotechn. J.* 19: 381 – 387. 1982.
45. Pashley, R.M. "DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺ electrolyte solutions: a correlation of a double layer and hydration forces with surface cation exchange properties. *J. Colloid Interface Sci.* 83: 531 – 546. 1981.
46. Israelachvili J. M. "Forces between surfaces in liquids". *Adv. Colloid Interface Sci.* 16: 31 – 47. 1982
47. Henderson D., Blum L. "Some exact results and the application of the mean spherical approximation to charged hard sphere a charged hard wall". *J. Chem. Phys.* 69(12): 5441 – 5449. 1978
48. Torrie G. M., Valleau J. P. "A Monte Carlo study of an Electrical Double Layers". *J. Chem. Phys.* 65(2): 343 – 346. 1979
49. Huerta M. McQuarrie D. "Predicted trend in swelling pressure measurements for Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium Montmorillonite". *Electrochim. Acta.* 36 (11/12): 1751 – 1752. 1991.
50. Huerta M. Curry J. E., McQuarrie D. "The effect of unequal ionic size on the swelling pressure in clays". *Clays and Clay Minerals.* 40 (5): 491 – 500. 1992.
51. Greathouse J., Feller S. E., McQuarrie D. "The Modified Gouy – Chapman theory: Comparisons between Electrical Double Layer Models of Clay Swelling". *Langmuir.* 10 (7): 2125 – 2130. 1994.
52. Derjaguin B. V. "On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols". *Trans. Faraday Soc.* 36: 203-211. 1940
53. Israelachvili J. M., Adams G.E. "Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solutions". *Nature.* 262: 774 - 776 .1976.
54. Olivares W. McQuarrie D. "Interaction between Double Layers". *J. Phys. Chem.* 84 (8): 863 – 867. 1979.
55. Lozada – Cassou M. "The forces between two planar electrical double layers". *J. Chem Phys.* 80(7): 3344 – 3349. 1984.

56. Lozada – Cassou M. Henderson D. "The force between two planar electrical double layers". Chem. Phys. Lett. 127 (4): 392 – 397. 1986
57. Colmenares P., Olivares W., "Numerical solution of two new integral equations for the electrical double layer". J Chem Phys. 88(5): 3221 – 3226. 1988
58. Olivares-Rivas, Wilmer and Sulbarán, Belky , "Electrokinetic Phenomena in Narrow Pores at Constant Surface Charge". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. x:x,pp – pp. 2005.
59. LozadaCassou, M. SaavedraBarrera, Henderson D. J. "The Application of the Hypernetted Chain approximation to the Electrical Double Layer: Comparison with Monte Carlo results for symmetric salts., JChem. Phys. 77: 5150-5156. 1982.
60. Blum, L., and Henderson D., 1992. Statistical mechanics of electrolytes at interfaces , *Fundamentals of inhomogeneous Fluids* Henderson, D.J. (Ed.), Marcel Dekker, Inc. 1992.
61. LozadaCassou, M. Fluid between walls and in pores , in *Fundamentals of inhomogeneous Fluids*, Henderson, D.J. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., 1992.
62. Olivares Rivas W., Fillous L. and Sulbar´an B., IonMembrane Interactions, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*,(A. Hubbard, Ed.), Marcel Dekker Inc., N.Y. 2892-2904. 2002
63. Olivares W., Sulbarán B., Lozada – Cassou M. "Static and transport properties of symmetric and asymmetric electrolytes in micropores at fixed surface potential". J. Chem. Phys. 103 (18): 8179 – 8188. 1995.
64. Kjellander R., Marčelja S. "Attractive Double – Layer Interactions between Calcium Clay particles". J. Colloid Interface Sci. 1 (1):194 – 211. 1988
65. Kjellander R., Marčelja S., Pashley R. M., Quirk J. P. "Double – Layer Ion Correlation Forces Restrict Calcium – Clay swelling". J. Phys.Chem. 92 (23):6489 – 6492. 1988
66. Feller S., McQuarrie D. "Ion Distribution and Force Between Two Charged Plates: A variational Solution of the Three Point Extension Hypernetted Chain Equatios". J. Colloid Interface Sci. 1620 (1): 208 – 213. 1994.
67. Olivares W. McQuarrie D. "A variational approach to the theory of ionic solutions J. Chem. Phys. 65: 3604 – 3610. 1976.
68. Lubetkin S. D., Middleton S. R., Ottewill R. H. "Some properties of clay – water dispersions". Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 311: 353 – 368. 1984

69. Norrish K. "The swelling of montmorillonite". Discuss. Faraday Soc. 18: 120 Clay & Clay Miner. 38. 123 – 131. 1954
70. Van Olphen H. "Internal mutual flocculation in clay suspensions". *J. of Colloid Science*. 19 (4):313-322. 1964
71. Callaghan I. C; Ottewill R H. "Interparticle Forces in Monmorillonite Gels". Faraday Discuss. Chem. Soc. 57. 110 – 118. 1974
72. Sakairi N., Kobayashi M., Adachi Y. "Effect on salt concentration on the yield stress of sodium monmorillonite. *J. Colloid Interface Sci*. 283: 243 – 250. 2005.
73. Hunter J., Nicol S. "The dependence of plastic flow behavior of clay suspensions on surface properties". *J. Colloid Interface Scie*. 2:250-259. 1968
74. Gillespie T. "Analysis of the flow of shear thinning colloidal and polymeric systems which exhibit elastic recovery or rigidity". *J. Colloid Interface Scie*. 22 (6):563-572. 1966
75. Chen J., Cushman H., Low P. "Rheological behavior of Na. Monmorillonite suspensions al low electrolyte concentration". *Clays & Clay Minerals*. 38(1): 57 -62. 1990
76. Miano F., Rabaioli M. "Rheological scaling of monmorillonita suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes". *Colloid & Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*. 84: 229-237. 1994
77. Laxton P. B., Berg J. C. "Relating clay yield stress to colloidal parameters". *J. Colloid Interface Scie*. 296: 749 – 755. 2006
78. Kelessidis V.C., Dalamirinis T., Tombacz R. "Influence of Electrolyte Concentration on Rheological Properties of Zenith and Wyoming Bentonites- Water Suspensions". *Mineral Wealth*. 144: 31-45. 2007.
79. Barclay L.; Thompson D. "Electron Microscopy of Sodium Montmorillonite". *Nature*. 222 (5190). 263. 1969
80. Larson. "The Structure and Rheology of Complex Fluids". Oxford University Press. England. 1999.
81. Russel W. B., Saville D.A., Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press. 1991.

82. Goodwin J. W., Hughes R. W., Partridge S. J., Zukoski C. F. "The elasticity of weakly flocculated suspensions". *J. Chem Phys.* 85: 559-566. 1986
83. Kelessidis V.C., Maglione R. "Yield stress of water bentonite dispersions". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 318 : 217-21. 2008
84. Zhou Z., Solomon M. J., Scales P. J., Boger D. V. "The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles" *J. Rheol.* 43(3):651-671. 1999.
85. Teh E., Leong Y. K., Liu Y., Fourie A.B., Fahey M. "Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries: The source of the variations". *Chem. Eng. Science.* 64: 3817-3825. 2009
86. Sulbarán Belky. "Electrolitos confinados a carga superficial constante: Electroneutralidad Y Propiedades Estáticas y Dinámicas". Trabajo de Grado de Maestría. Universidad de Los Andes. 1996.
87. Chan Derek. "A Simple Algorithm for Calculating Electrical Double Layer Interactions in Asymmetric Electrolytes – Poisson – Boltzmann Theory". *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2): 307-310. 2002
88. M. Lozada-Cassou, W. Olivares-Rivas, B. Sulbarán-Maldonado. Violation of the Local electroneutrality in pores at fixed surface charge. *Physical Review E*, 53, 552, 1996.

CAPÍTULO II

POTENCIAL CONSTANTE: EFECTO DE SUPERPOSICIÓN EN EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

1. Introducción

Los estudios previos en materiales de arcillas han demostrado que estas pueden considerarse como placas cargadas eléctricamente. Esto ha servido de apoyo a trabajos como los de Callaghan et al [1], y Norrish [2] realizados a suspensiones de arcillas. Allí se señalan a las fuerzas electrostáticas de doble capa como las responsables de su estructura en agregados del tipo placa-placa [1,3-5], denominadas comúnmente "cara-cara". Por esta razón, la mayoría de las expresiones propuestas para predecir propiedades reológicas y coloidales, como la "Tensión de resistencia al flujo" y "Presión de Hinchamiento" se basan en el estudio de las interacciones entre placas planas. Las interacciones más comúnmente consideradas son del tipo electrostáticas o de doble capa eléctrica y las de corto alcance tipo van der Waals. Por lo que el sistema involucra un balance de fuerzas entre las atractivas por formación de dipolos momentáneos entre átomos o moléculas constituyentes del material y las electrostáticas, debidas a la carga del material y de los iones en solución.

El desarrollo de teorías, ecuaciones y/o aproximaciones para determinar el balance de fuerzas entre coloides cargados e inmersos en soluciones iónicas, tal como las dispersiones de arcillas en medio electrolítico, es bien conocido en la literatura moderna [6-10]. Sin embargo, muchas de las teorías presentadas en la mayoría de los textos especializados basan su discusión en la fórmula derivada por Derjaguin en 1925 y conocida como DLVO. La parte electrostática de esta teoría aproxima el perfil de potencial entre dos placas como la **superposición** del perfil correspondiente a dos placas independientes. La validez de este último criterio se evalúa en este capítulo, en donde se estudia la presión de hinchamiento de dispersiones de arcillas en medio electrolítico, manteniendo el potencial superficial constante.

Modelos de arcillas

Las dispersiones de arcillas inmersas en soluciones electrolíticas, como puede ser el caso de un lodo de perforación simple base-agua, puede describirse por modelos sencillos basados en dos placas paralelas, como puede observarse de la Fig. (II.1). En este modelo las placas tienen

espesor "d" infinito semejante a un bloque con carga uniformemente repartida en su superficie σ (carga superficial), la cual genera un campo eléctrico y por ende un potencial electrostático $\psi(0)$ dependiente de la distancia L de separación entre estos "bloques" y las cargas o iones en solución. Estos últimos son considerados puntuales o puntiformes, es decir, sin tamaño. Mientras que el solvente es considerado como medio continuo de constante dieléctrica uniforme " ϵ ".

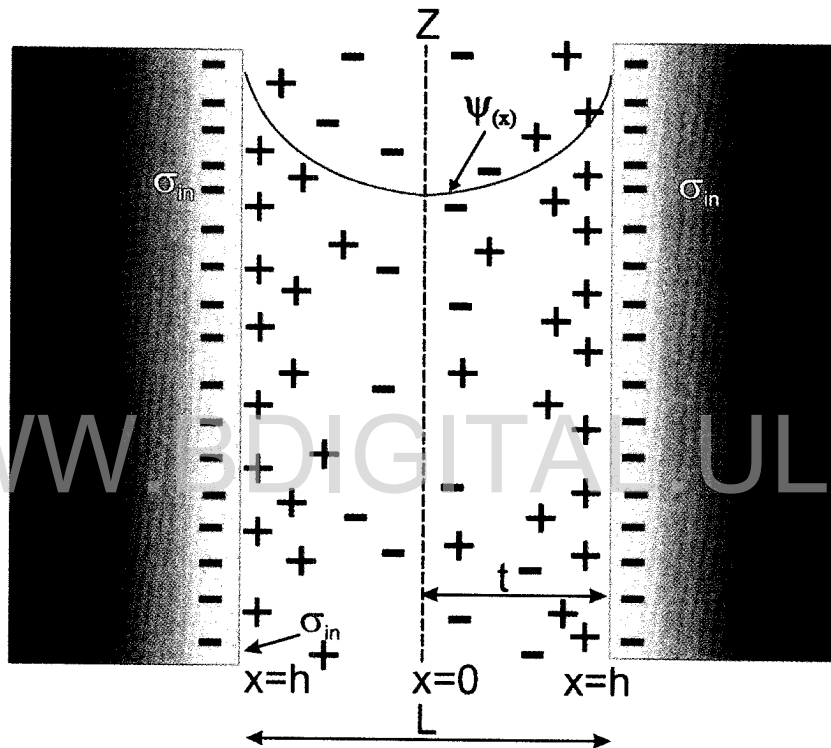


Figura II.1. MODELO I (a Carga constante) : Esquema representativo del modelo de placas planas cargadas. El espesor de las placas es infinito y los iones son cargas puntuales. A carga superficial constante, la carga distribuida uniformemente en superficie es constante para todas las separaciones L de las placas.

Dado a que la Presión de Hinchamiento considerada en este trabajo contiene las contribuciones electrostáticas y las de van der Waals, es necesario determinar cada una de estas a fin de poder estimar la Presión de Hinchamiento. Sin embargo, el problema central en este sistema está en la determinación de la presión electrostática. Para resolverlo es necesario conocer el potencial electrostático $\psi(x)$ en el centro del poro. Esto se hace a través de diversos métodos de acuerdo a ciertas particularidades del sistema. La forma como se determina este potencial electrostático $\psi(x)$ conlleva a ecuaciones conocidas en el campo coloidal. Una de las aproximaciones más comúnmente empleada en la obtención de este potencial es la llamada

“superposición de potenciales” que ha dado lugar a ecuaciones muchas veces erróneas aunque sencillas de fácil uso y de allí su gran popularidad.

Por otra parte, la presión debido a las fuerzas atractivas de van der Waals, se obtienen según la suposición al considerar la energía de interacción como la suma de las contribuciones de todos los posibles pares de átomos o moléculas [6] en el material y tomando en cuenta la geometría del mismo. Por lo tanto se hace uso de las ecuaciones plenamente desarrolladas que se encuentra a disposición en la literatura [6, 7,8] para el caso de placas de espesor infinito o bloques.

En este capítulo se hará énfasis en una variante del modelo anterior, que es muy común en la literatura coloidal y que se muestra en la Fig. (II.2). Este considera en la superficie del material se produce un potencial electrostático denominado ψ_0 . Además, se mantiene constante indistintamente de la concentración de cargas en la superficie y el medio e independiente de la separación entre bloques. Por lo tanto, la densidad de carga superficial σ , cambiará en función de estos parámetros para mantener este potencial de superficie constante. Aunque este criterio carece de sentido físico, ha permitido la obtención de ecuaciones más sencillas y de fácil uso.

La finalidad del presente capítulo es calcular la presión de hinchamiento de suspensiones de arcillas según el modelo descrito en la Fig II.2; esto es, espesor infinito de placas de arcilla y despreciando tamaño de iones. La determinación de esta propiedad se realiza de manera general con y sin el criterio de superposición de potenciales para estimar las contribuciones electrostáticas. Además, se implementa la suposición de potencial constante como condición de borde. Por lo tanto, las ecuaciones obtenidas para calcular la presión electrostática comienzan por la general para este modelo como la no lineal exacta de Poisson-Boltzman (PB) conocida como la teoría de Gouy y Chapman (GC); seguida de la lineal de Debye –Hückel (DH); la **ecuación no lineal** de GC para placas independientes con criterio de superposición a la que se le ha denominado “Gouy - Chapman con Superposición” (GC-S), **la lineal y con criterio de Superposición** conocida como la aproximación de Derjaguin ó parte electrostática de DLVO. Una vez calculada la presión electrostática según ecuaciones mencionadas anteriormente se adicionan las de van der Waals con la cual se obtendría la Presión de Hinchamiento. Cada contribución a esta propiedad es presentada en una sección aparte para poder establecer diferencias entre ecuaciones. Sin embargo, el efecto por espesor de placas podrá observarse a partir de siguientes capítulo donde se varié dicho espesor.

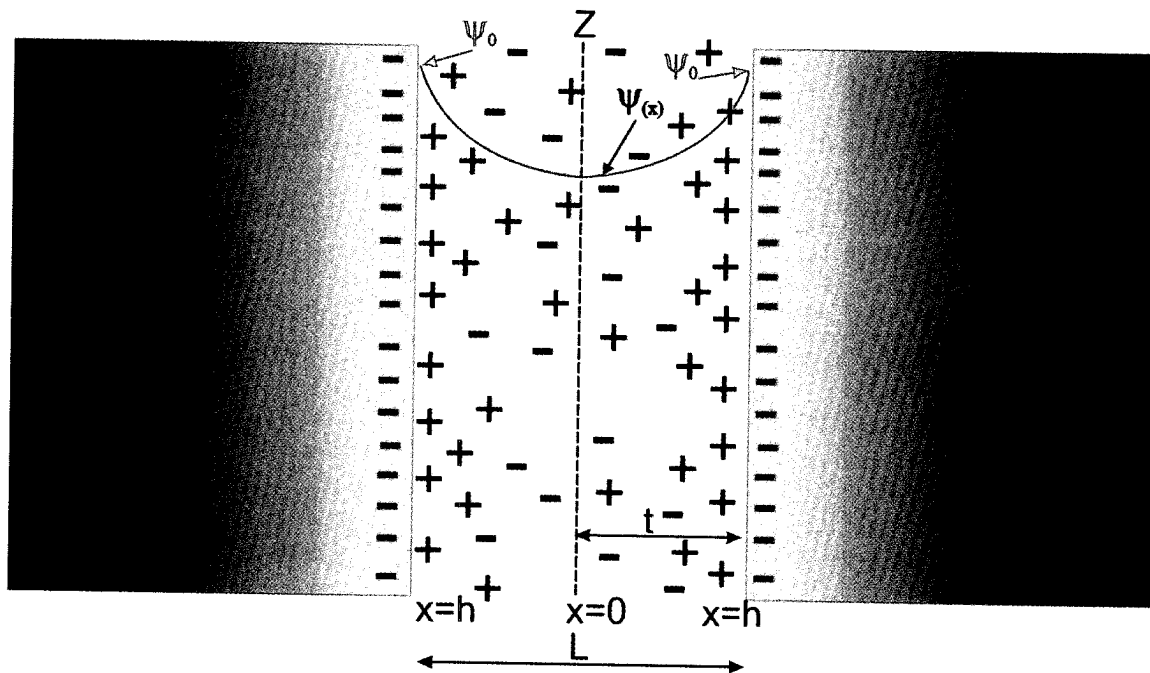


Figura II.2. MODELO I (Potencial constante): Modelo implementado en el cálculo de presión de hinchamiento en suspensiones de arcillas suponiendo potencial de superficie constante.

2.- Teorías y Ecuaciones Basadas en Iones Puntuales

En las siguientes sub secciones se presentan las ecuaciones más comúnmente empleadas para determinar la presión electrostática. La gama de ecuaciones comienza por la más general y termina en la más simplificada. Todas desarrolladas según el modelo establecido en la Fig. (II.2) e implementando en algunos casos el criterio de superposición de potenciales.

2.1.-Presión Electrostática entre bloques cargados e iones puntuales

Las fuerzas electrostáticas entre coloides cargados según el modelo de la fig II.2, pueden conllevar a diversas ecuaciones como las que se presentan a continuación, teniendo en cuenta algunos criterios como se presenta en cada sub-sección. Todas se ha desarrollado por implementación del criterio de potencial de superficie constante como condición de borde en la resolución de la ecuación de Poisson - Boltzman.

2.1.1.- Teoría de Gouy Chapman (GC):

La ecuación de Presión electrostática para dos placas paralelas cargadas resuelta por Gouy y Chapman, se resuelve partiendo de la ecuación de Poisson para la variación del potencial producido por placas paralelas de superficies cargadas. Esta a su vez es unida con la de distribución de cargas para iones de Boltzmann, produciendo la conocida ecuación de Poisson-Boltzman (PB):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \sum_i \frac{z_i e \cdot \rho_i}{\epsilon} \cdot e^{-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}} \quad (\text{II. 1})$$

donde z_i , es el número de carga de la especie iónica; e : es la magnitud de carga del electrón k es la constante de Boltzman; T es la temperatura del sistema; ρ_i es la concentración de la especie "i" del electrolito en el seno de la solución, y ψ es el potencial electrostático medio.

Para un electrolito z:z, si $\rho_+ = \rho_- = C_{sal}$; C_{sal} es la concentración de la sal en solución, y también $\rho_+ + \rho_- = 2C_{sal} = \rho$

Además, se definen:

$$\varphi(x) = \frac{ze_j \psi(x)}{kT} \quad (\text{II. 2})$$

$$\kappa^2 = \frac{z^2 e^2 \rho}{kT \epsilon} \quad (\text{II. 3})$$

Desarrollando la ec. (1), se obtiene:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \kappa^2 \cdot \sinh(\varphi(x)) \quad (\text{II. 4})$$

La ec. (4) se puede transformar a:

$$\frac{1}{2} d \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \kappa^2 \cdot \sinh(\varphi(x)) d\varphi$$

Integrando desde el centro de las placas $x=0$ ($\varphi = \varphi_m$) hasta un punto cualquiera:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = 2\kappa^2 [\cosh \varphi_{(x)} - \cosh \varphi_m] \quad (\text{II. 5})$$

Y definiendo

$$G(\varphi, u) = \frac{[\cosh \varphi_{(x)} - \cosh u]^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (\text{II. 6})$$

Sustituyendo (6) en la ecuación (5) se obtiene:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = 2\kappa \cdot G(\varphi, u)$$

Separando términos e integrando de lado:

$$\kappa L = \int_{\varphi_0}^{\varphi_m} \frac{d\varphi}{G(\varphi, u)} \quad (\text{II. 7})$$

el componente eléctrico del tensor de presión entre dos placas planas, en la aproximación de GC de iones puntuales, es como sigue a continuación:

$$P_{el}^{GC} = kT\rho[\cosh \varphi_m - 1] \quad (\text{II. 8})$$

En términos de G, esta expresión puede reescribirse equivalentemente como:

$$P_{el}^{GC} = 2kT\rho \cdot G^2(\varphi_m, 0) \quad (\text{II. 9})$$

La ecuación (7) es una integral elíptica de primera clase que debe ser resuelta a través de métodos numéricos. Dado un valor de φ_m se obtiene κL , y se construye la función $\varphi_m(\kappa L)$. La obtención de los valores de φ_m en función de κL , por la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann (PB), se realiza a través del algoritmo sugerido por Chan [10] para el programa de MATHEMATICA, que puede ser implementado en cualquier PC. El mismo fue mejorado y ampliado por Olivares & Colmenraes en el grupo de QUIFFIS y denominado QUIFFIS-MGC.nb

2.1.2.-Aproximación de Debye y Hückel (DH) para Dos Placas

La aproximación de Debye-Hückel (DH) corresponde al límite de la teoría de Gouy-Chapman (GC) para placas con potenciales superficiales pequeños, es decir $\varphi_0 \ll 1$. En esta ecuación se linealiza $\sinh \varphi(x) \cong \varphi(x)$ en la ecuación de GC, Ec.(4) , se obtiene la ecuación

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \kappa^2 \cdot \varphi(x) \quad (\text{II. 10})$$

Alternativamente, partiendo directamente de la solución de la ecuación GC, Ec. (9) e integrando como antes, desde el centro del poro $x=0$, $\varphi_x = \varphi_m$, hasta la superficie de las placas, donde $x=L/2$ y $\varphi_x = \varphi_0$, pero ahora se linealiza el $\cosh(\varphi) \cong 1 + \frac{\varphi^2}{2}$, se obtiene

$$\frac{\kappa L}{2} = \int_{\varphi_0}^{\varphi_m} \frac{d\varphi_x}{\sqrt{2(\varphi_x^2 - \varphi_m^2)}} \quad (\text{II. 11})$$

La cual puede ser evaluada analíticamente:

$$\frac{\kappa L}{2} = \ln \left[\frac{\varphi_0 + \sqrt{(\varphi_0^2 - \varphi_m^2)}}{\varphi_m} \right] \quad (\text{II. 12})$$

De donde se despeja

$$\varphi_m = \frac{\varphi_0}{\cosh\left(\frac{\kappa L}{2}\right)} = \frac{2\varphi_0 e^{-\frac{\kappa L}{2}}}{1 + e^{-\frac{\kappa L}{2}}} \quad (\text{II. 13})$$

Puesto que se trata de potenciales bajos la ecuación (8) puede linealizarse y transformarse el $\cosh(\varphi_m)$ en:

$$P_{el}^{DH} = kT\rho \frac{\varphi_m^2}{2} \quad (\text{II. 14})$$

al sustituirse el potencial reducido en la ecuación anterior se obtiene:

$$P_{el}^{DH} = \frac{2kT\rho\varphi_0^2 e^{-\kappa L}}{(1 + e^{-\kappa L/2})^2} \quad (\text{II. 15})$$

2.1.3. Aproximación de Gouy Chapman Con Superposición (GC/S)

Las Ec. (12)-(15) sólo pueden resolverse numéricamente; esto representó una seria limitante a mediados del siglo pasado; en donde se requería el uso de equipos de gran capacidad de procesamiento y tiempo extensos de computo. En contra parte, hoy en día cualquier PC arroja resultados casi instantáneamente. No obstante, desde del siglo pasado se conoce que la teoría de GC para una doble capa plana **aislada** puede resolverse analíticamente, lo cual facilitó el uso de la aproximación de superposición. Éste consiste en suponer que el potencial entre las dos placas es la suma de los potenciales generados por cada una de ellas por separado, tal como se puede ver en la figura 3 y 4, es decir,

$$\varphi_s(x) = \varphi_1(x) + \varphi_2(L - x) \quad (\text{II. 16})$$

En esta sección se empleará este criterio en su forma más general, partiendo de la ecuación de GC de una placa

$$\varphi(x) = 4 \tanh^{-1} \gamma(x) \quad (\text{II. 17})$$

donde

$$\gamma = \gamma_0 e^{-kx} \quad (\text{II. 18})$$

La distancia x es medida desde la pared, por lo tanto

$$\gamma_0 = \tanh \frac{\varphi_0}{4} \quad (\text{II. 19})$$

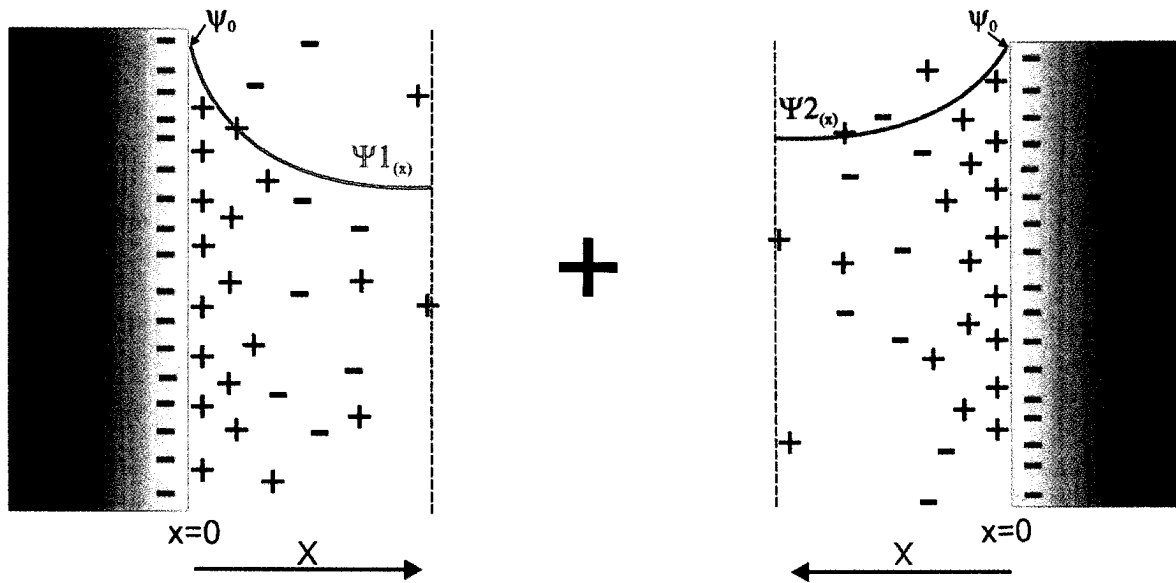


Figura II.3. Representación esquemática del criterio de superposición de potenciales de placas cargadas sumergidas en medio electrolítico

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

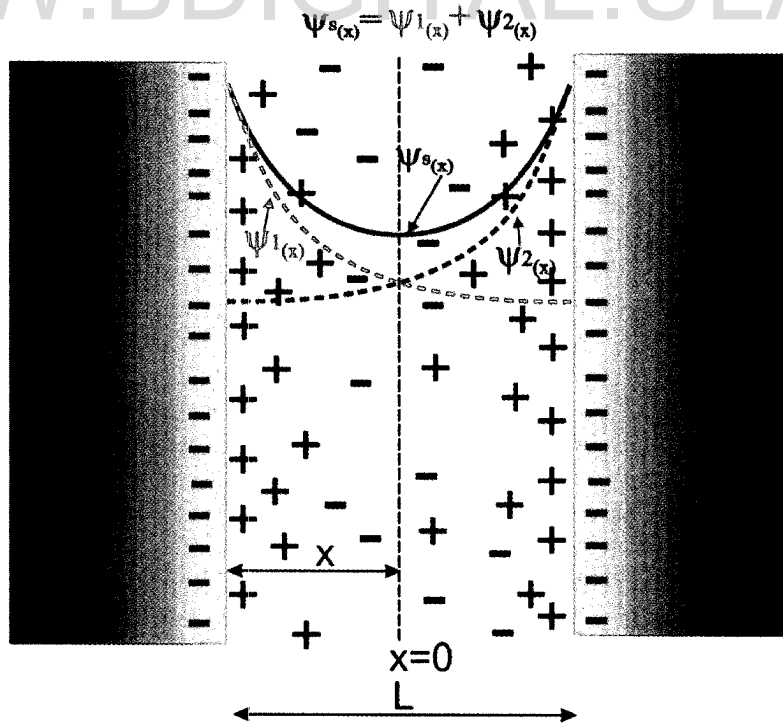


Figura II.4. Representación esquemática de dos placas cargadas sumergidas en medio electrolítico mostrando el resultado de criterio de superposición mencionado en la Fig. II.3

Licencia Creative Commons:

Asumiendo superposición, en cualquier punto entre dos placas, Fig.(2c), el potencial estará representado por la Ec. (18). Es evidente que esta aproximación sólo tiene validez para valores de L suficientemente grandes. De hecho, para L pequeños el potencial en la superficie, $\varphi(x=0)$, no satisface la condición de borde, pues $\varphi_s \rightarrow 2\varphi_0$. No obstante, en el centro de un poro de separación muy grande se puede aproximar:

$$\varphi_m = \left[\varphi \left(x = \frac{L}{2} \right) \right]_s = \varphi_1 \left(\frac{L}{2} \right) + \varphi_2 \left(L - \frac{L}{2} \right) \quad (\text{II. 20})$$

y

$$\varphi_m \approx 4 \cdot \tanh^{-1}[\gamma_1(L/2)] + 4 \cdot \tanh^{-1}[\gamma_2(L/2)] \quad (\text{II. 21})$$

Esto conlleva a la expresión:

$$\varphi_m = 8 \cdot \tanh^{-1}(\gamma_m) \quad (\text{II. 22})$$

por lo tanto

$$\gamma_m = \gamma_0 e^{-\kappa(L/2)} \quad (\text{II. 23})$$

la expresión (23) en la ec. 8, obteniéndose:

$$P_{el}^{GC/S} = kT\rho [\cosh(8 \tanh^{-1}\{\gamma_0 e^{-\kappa(L/2)}\}) - 1] \quad (\text{II. 24})$$

2.1.4.- Teoría de Derjaguin (DLVO)

La llamada teoría DLVO fue obtenida por primera vez por Derjaguin y posteriormente publicada en 1941 por Derjaguin y Landau [13] y descrita en el famoso libro texto de Verwey y Overbeek [7]. La parte electrostática propuesta en la teoría de **DLVO**, se desarrolla al suponer cargas puntuales, y además la existencia de superposición de doble capas eléctricas, es decir, el potencial medio de interacción entre dos placas es la sumatoria de los potenciales de cada placa; y este a su vez debe ser pequeño. Razón por la cual, esta aproximación parte de la anterior GC/S con la suposición **adicional** $\varphi_m \ll 1$, equivalente a $\gamma_m \ll 1$, por lo que la Ec. (22) puede expresarse como:

$$\varphi_m \approx 8 \cdot \gamma_m \quad (\text{II. 25})$$

Sustituyendo en la ec. (8)

$$P_{el} = kT\rho \cdot [\cosh(8 \cdot \gamma_m) - 1] \quad (\text{II. 26})$$

al linealizar el cosh(y) se obtiene la expresión

$$P_{el}^{DLVO} = 32 kT \rho \gamma_0^2 e^{-\kappa L} \quad (\text{II. 27})$$

Esta ecuación se puede reconvertir en la notación de Hiemmenz [6], como es más conocida la teoría DLVO, tomando en cuenta que $\rho = \rho_+ + \rho_- = 2\rho_{sal}$

$$P_{el}^{DLVO} = 64 \cdot kT \cdot \rho_{sal} \cdot \gamma_0^2 e^{-\kappa L} \quad (\text{II. 28})$$

En la siguiente tabla se resumen las distintas fórmulas derivadas en esta sección y las condiciones de validez de cada una. La Tabla permite una rápida comparación entre las distintas aproximaciones. Todas ellas se derivan de la ecuación aproximada de Poisson-Boltzmann, la cual asume iones puntuales ($a=0$) y se restringen a bajas concentraciones del electrolito (ρ bajo), de tal manera que las correlaciones de corto alcance ion-ion pueden ser despreciadas. La aproximación DH se deriva de la GC, con la restricción de bajos potenciales superficiales (φ_0 bajo). La aproximación GC/S se deriva también de la GC con la asunción de superposición, lo cual la restringe a grandes separaciones de las placas (L grande). La aproximación electrostática de DLVO se deriva de GC/S para potenciales pequeños en el medio de las placas (φ_m bajo), lo cual la restringe a altas separaciones (L grande). Así pues, DLVO es un híbrido entre GC/S y DH.

TABLA II.1.- Comparación resumida de las distintas aproximaciones para la componente eléctrica del tensor de presión entre dos placas planas. $\gamma_0 = \tanh \frac{\varphi_0}{4}$

CONDICIONES DE VALIDEZ		
TEORIA	RESTRICCION	FORMULA $P_{el}/kT\rho_{sal}$
GC	iones puntuales [a=0; ρ bajo]	$4G^2(\varphi_m, 0)$ (φ_m numérica)
DH	iones puntuales + bajo potencial en pared [a=0; ρ bajo]; φ_0 bajo	$4\varphi_0^2 \frac{e^{-\kappa L}}{(1 + e^{-\kappa L/2})^2}$ $\kappa^2 = \frac{z^2 e^2 \rho}{kT\epsilon}$
GC/S	iones puntuales + Superposición [a=0; ρ bajo]; L grande	$2[\cosh(8 \tanh^{-1}\{\gamma_0 e^{-\kappa L/2}\}) - 1]$
DLVO	iones puntuales + Superposición + bajo potencial en el medio [a=0; ρ bajo]; L grande; φ_m bajo	$64\gamma_0^2 e^{-\kappa L}$

2.2.- Fuerzas de van der Waals

Las atracciones ejercidas entre placas paralelas de espesor infinito o bloques según geometría mostrada en fig II.2, considerando las interacciones moleculares, de una placa a otra, como pares aditivos, se rige bajo la siguiente ecuación:

$$P_{vdw} = -\frac{A}{6\pi L^3} \quad (II. 27)$$

Donde A es la constante de Hamaker, que para el caso de arcillas tiene un valor de $2,2 \times 10^{-20} J$ [6,7,10]. L es la separación entre placas

2.3.- Presión de Hinchamiento

Como se comentó en el primer capítulo, en este trabajo se ha definido la presión de hinchamiento como el resultado de las contribuciones electrostáticas y de van der Waals, despreciando otras fuerzas. Esto es:

$$\Pi = P_{el}^{PB} + P_{vdw} \quad (II.28)$$

Cuya expresión queda:

$$\Pi = kT\rho[\cosh \varphi_m - 1] - \frac{A}{6\pi L^3} \quad (II.29)$$

La Ec. (29) es la expresión general de la presión de hinchamiento de dos placas cuyas cargas se encuentran repartidas uniformemente sobre su superficie, y están sumergidas en solución electrolítica. De acuerdo al criterio empleado para el cálculo de la presión electrostática, como se presenta en la tabla II.1, la Ec. (29) puede particularizarse para DH, GC/S y DLVO

3.- Resultados y Discusión

Se desea analizar la presión de hinchamiento de arcillas calculada por ecuaciones que usan de alguna manera el criterio de superposición y compararlas con la ecuación exacta de GC. Para ello se realiza un estudio a través del modelo presentado en la fig. II.2, en el que se considera espesor de placas infinitas y tamaño de iones despreciable suponiendo potencial de superficie constante. Los valores de este último parámetro se fijan en 25, 50 y 100 mV, correspondientes al rango determinado indirecta y experimentalmente para suspensiones de arcillas [12-13] y algunos otros por suposición directa [14-15] sin alguna explicación lógica. El medio electrolítico variará desde concentraciones desde 10^{-4} hasta 1mol/l a 298K.

3.1.-Presión electrostática en función de la separación entre placas

En esta sección se presentan gráficos, $P_{el}/(kT\rho)$ vs κL a potenciales de superficie constante de 25, 50 y 100mV, siendo $\kappa = \sqrt{z^2 e^2 \rho / kT \epsilon}$. Estos factores adimensionales muestran el comportamiento de la presión electrostática bajo cualquier concentración y temperatura.

3.1.1.- Efecto de la variación del potencial de superficie

En la actualidad no se conoce ningún reporte de sistemas arcillosos donde el potencial de superficie tenga el valor de 25mV, sin embargo, por razones didácticas e ilustrativas se escogió este valor para poder hacer comparaciones con el criterio de potencial bajo. El potencial reducido correspondiente es cercano a la unidad. Este primer caso corresponde al de la Fig. (II.5), donde se observa la existencia de dos pares de teorías semejantes, es decir, la existencia de ecuaciones con mayor similitud entre sí como ocurre entre el par GC/S – DLVO con criterio de superposición, con una misma tendencia como es de esperarse; mientras que GC y DH también lo hacen por su parte. En el primer caso, existe una tendencia monótonica creciente a medida que κL disminuye; a diferencia de las curvas de GC y DH, las cuales presentan una inflexión notable para valores pequeños de κL .

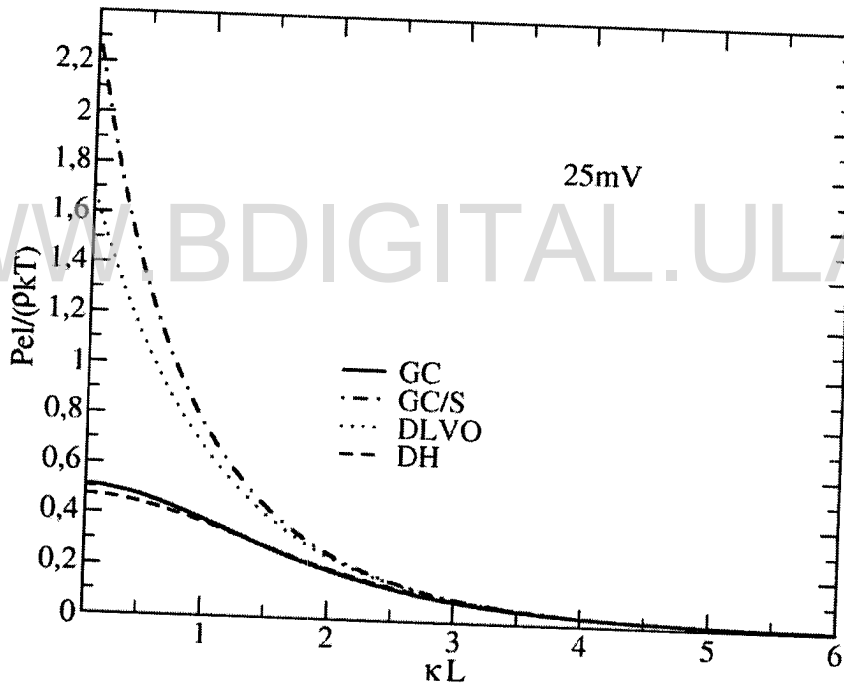


Figura II.5. Presión electrostática, entre placas cargadas inmersas en una solución electrolítica, $P_{el}/\rho kT$, en función de la distancia reducida entre las placas κL , para un potencial superficial reducido bajo $\varphi_0=0.973$ ($\psi_0=25mV$). La línea continua (—) corresponde a la teoría no lineal, sin superposición, GC. La línea (----) corresponde a la aproximación también sin superposición, pero linealizada, DH. La línea (-.-.-.-) corresponde al resultado de superponer el potencial de dos placas planas, GC/S. La línea punteada (.....) corresponde a la aproximación híbrida, superposición más linealización, conocida como DLVO.

Bajo las condiciones presentadas en la Fig.(II.5), la aproximación que mejor ajusta el comportamiento descrito por la ecuación de GC en todo su rango, es la curva de DH, válida a bajos potenciales. Mientras que las aproximaciones con superposición son aceptables solamente para valores de $\kappa L > 2.5$ lo que implica separaciones grandes entre placas de alrededor de 80nm, para una concentración en el seno de la solución de 10^{-4} mol (para condiciones establecidas al inicio de esta sección). Además, estas últimas se diferencian una de la otra cada vez más en tanto κL sea más pequeño. Sin embargo, la semejanzas entre todas las ecuaciones se presenta a valores de $\kappa L > 2.5$, donde las distancias de separación entre placas parecen ser lo suficientemente grandes para que se cumplan las restricciones indicadas en la Tabla I.

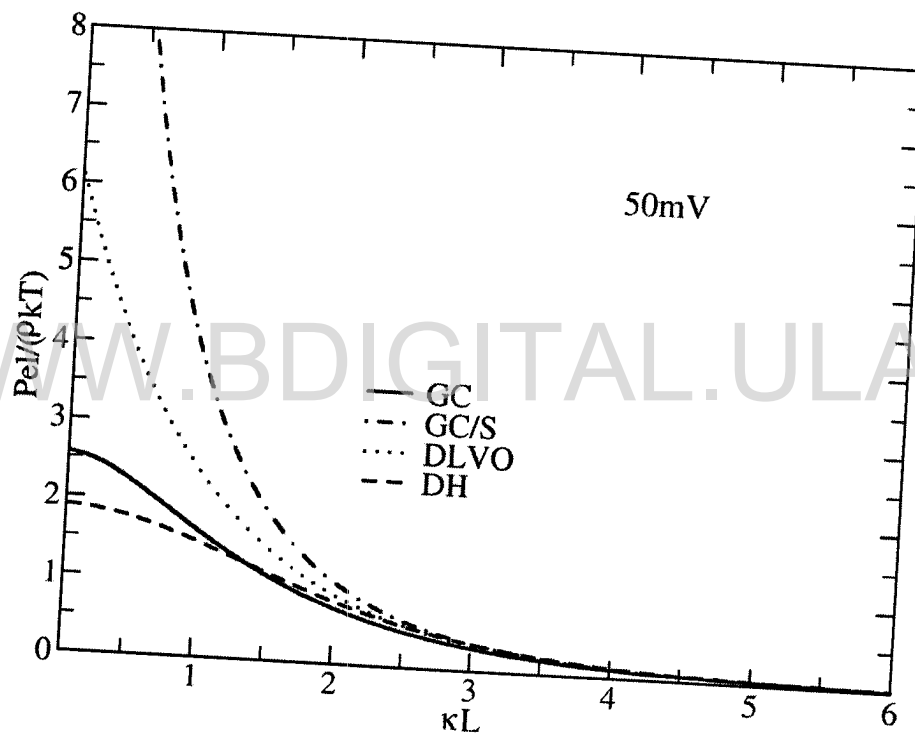


Figura II.6. Presión osmótica o fuerza de repulsión entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica
Calculado a partir de DLVO, GC/S y GC para $\phi=1,95$. ($\psi_0=50\text{mV}$)

Al incrementarse el potencial de superficie de 25 a 50 y 100mV, aumenta la fuerza electrostática como se puede observar en las Fig. (II.6) y (II.7). Sin embargo, en la teoría de DH esto tiende a hacerse con menor intensidad que en las demás teorías, quedando mucho más rezagada respecto a la de GC mientras mayor sea el incremento del potencial. Esto se debe a que la teoría de DH se basa en la suposición de bajos potenciales y el cálculo se realiza a alto potencial sobrepasando así el rango de validez para la teoría.

Así mismo, la aproximación de superposición GC/S pierde su validez a potenciales altos y tiende a alejarse por exceso de la de GC. Es decir, los valores obtenidos de presión electrostática por esta ecuación son siempre superiores y su discrepancia es mayor, respecto a la de GC, a medida que se incrementa el potencial de superficie. En consecuencia, se puede decir que se tienen dos extremos: por un lado la ley límite de DH que se aproxima por defecto, por el otro, la de GC/S lo hace por exceso. En medio de estas dos aproximaciones aparece la de DLVO la cual, como se comentó antes, asume, no sólo el criterio de superposición, sino también de potenciales bajos, como DH.

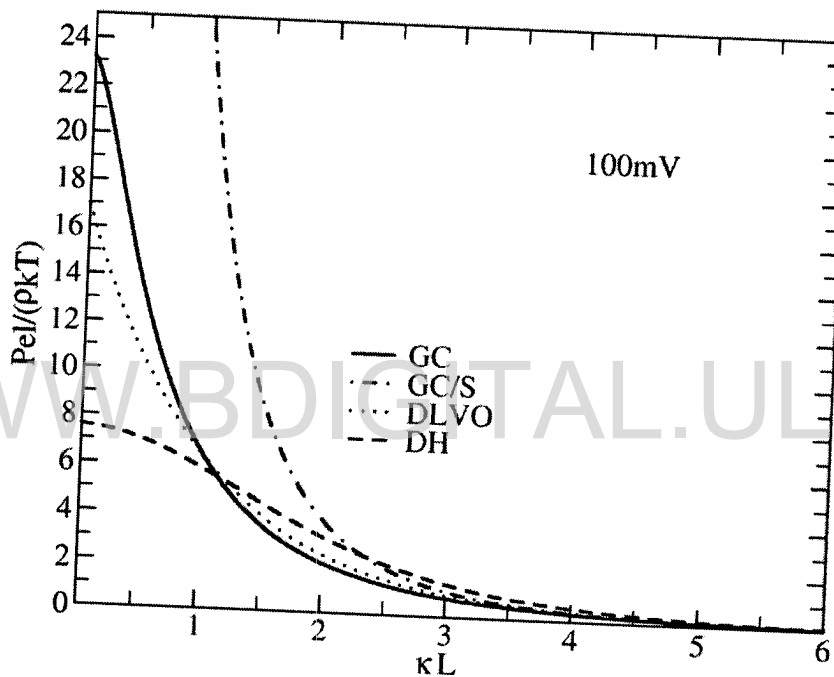


Figura II.7. Presión electrostática, entre placas cargadas inmersas en una solución electrolítica, $P_{el}/kT\rho$, en función de la distancia reducida entre las placas κL , para un potencial superficial muy alto, $\psi_0=3.89$ ($\psi_0=100$ mV). Las curvas GC, DH, GC/S y DLVO están identificadas como en las Figs.(II.5).

La aproximación electrostática de DLVO no sólo asume criterio de superposición sino también que el potencial en el centro ϕ_{cm} es pequeño, indistintamente del potencial superficial ϕ_0 . El hecho de combinar estos dos criterios de aproximación, uno que predice por exceso $P_{el}/kT\rho$ y el otro que lo hace por defecto causa que la curva electrostática de DLVO se mantenga a un nivel de valores de presión osmótica cercanos a los de GC para potenciales de superficie relativamente altos [7]. Esto no implica directamente que el criterio sea correcto, sino meramente que el resultado

es fortuito debido a la cancelación de errores entre las suposiciones consideradas al momento de la deducción de la ecuación.

Los sistemas de bloques cargados en medio electrolítico a 100mV, Fig.(II.7), muestran que las teorías DLVO, DH y GC/S describen bien la teoría no lineal de GC para dos doble capas interactuantes sólo para grandes distancias, es decir para $\kappa L > 3.5$. Puesto que la teoría GC es válida solamente a bajas cargas y concentraciones de electrolito, fijando carga de 1:1 y $10^{-4}M$, implicaría distancias placa-placa mayores a 100 nm.

En general, se puede observar que las ecuaciones de DLVO y GC/S, las cuales utilizan el criterio de superposición de potenciales, son válidas para bajos valores de estos y para separación de placas grandes. Esto implicaría, que para suspensiones coloidales de arcillas se debe tener extremadamente cuidado con el uso de estas ecuaciones, debido a que la densidad de carga superficial de estos materiales es alta, produciendo según la concentración electrolítica, potenciales de superficie relativamente altos, entre 100 y 200 mV, en donde las desviaciones son considerables. Además, se debe tomar en cuenta la separación de placas para el uso correcto de estas teorías, de acuerdo a lo anteriormente presentado se requieren grandes separaciones, lo que implicaría soluciones muy diluidas en arcillas.

3.2.- Presión debido a fuerzas de van der Waals

La presión debida a las fuerzas de van der Waals no dependen de la concentración, tal como puede verse de la Ec.(27). Además, puede notarse en el gráfico de la Fig. (II.8), su tendencia siempre es monotónica y negativa (atractiva), aumentando cúbicamente en valor absoluto con la disminución de la separación entre bloques o placas de espesor infinito.

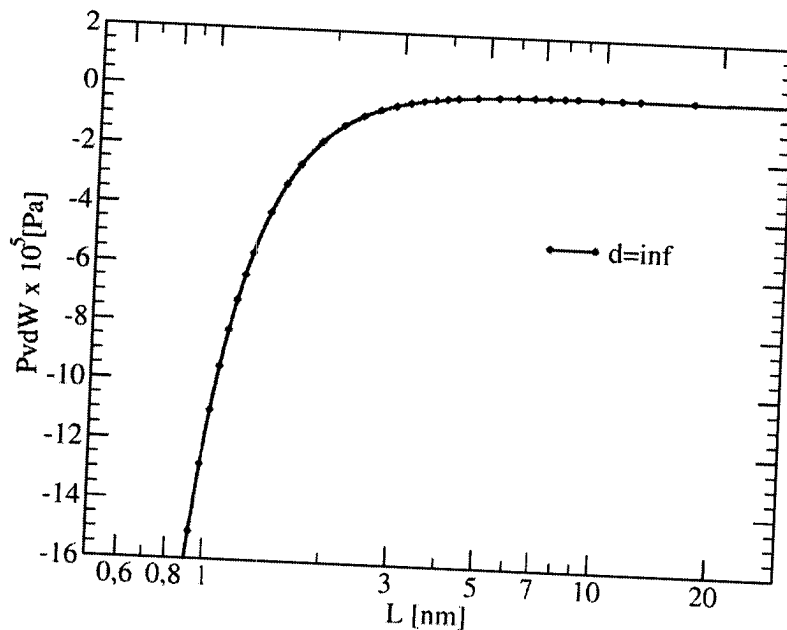


Figura II.8. Presión debido a las fuerzas de van der Waals entre placas de espesor infinito a $T=298,15K.$, para material con constante de Hamaker es $A=2.2 \times 10^{-20} J.$

3.3.- Presión de Hinchamiento en función de la separación entre placas

3.3.1.- Efecto de la Concentración

La aproximación de iones puntuales asociada a la ecuación PB, descrita en la sección de ecuaciones, da como resultado que la presión osmótica de origen electrostático sea siempre repulsiva. La presión proveniente de la interacción de van der Waals entre las placas es siempre atractiva e independiente de los parámetros del electrolito agregado como pudo notarse en la sección anterior. Por su parte, la presión de Hinchamiento resulta de la adición de estas dos contribuciones, pudiendo ser tanto atractiva como repulsiva dependiendo de la separación L y de la concentración de la sal. A continuación se presentan casos de Presión de hinchamiento para los sistemas estudiados en la sección de Presión electrostática con el fin de contrastar el dominio de cada una de las contribuciones tomadas en la Presión de Hinchamiento

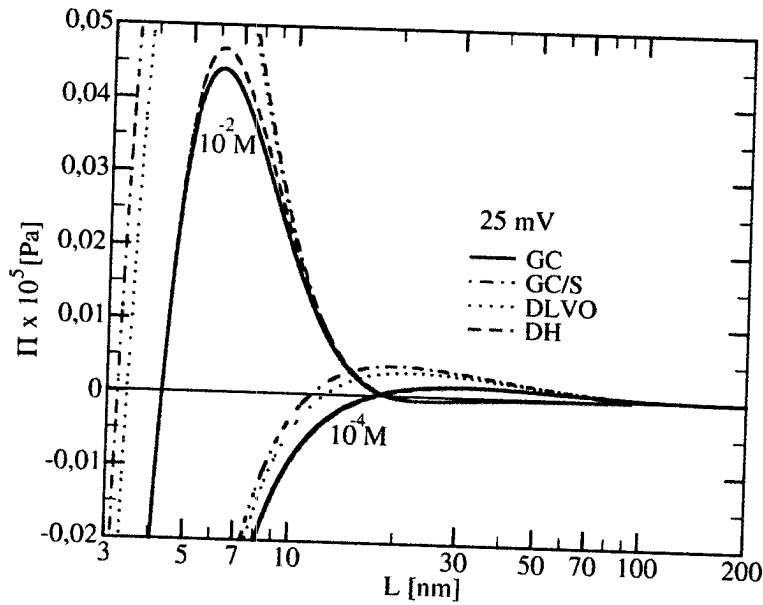


Figura II.9a. Presión Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a bajas concentraciones 10^{-4} y $10^{-2} M$, indicadas para cada conjunto de curvas. $T=298,15K$ y $\psi_0=25mV$.

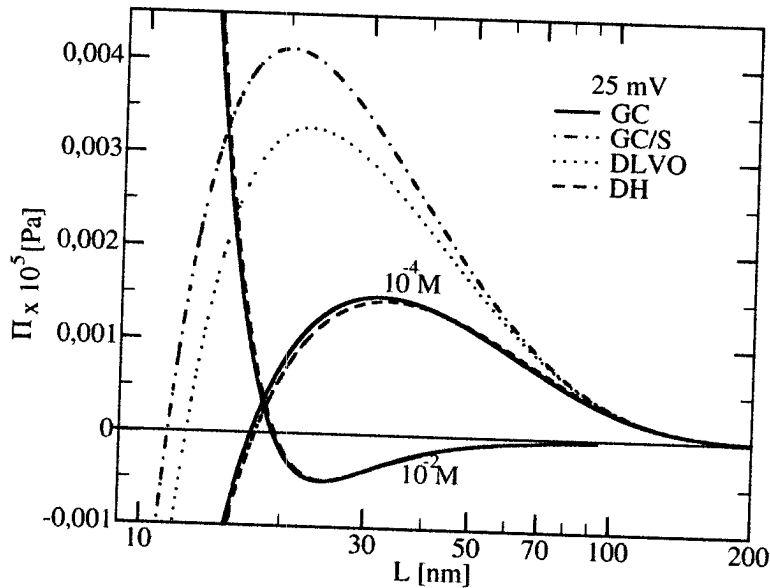


Figura II.9b. Presión de Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre placas L , a bajas concentraciones 10^{-4} y $10^{-2} M$. $T=298,15K$ y $\psi_0=25mV$. Presiones extremadamente bajas.

Licencia Creative Commons:

Las Figs.(II.9a), (II.9b) y (II.10), muestran la presión de hinchamiento en función de la separación entre placas a un bajo potencial de superficie de 25mV. En ellas se puede observar diferencias como:

a) Máximo repulsivo. a bajas separaciones. Éste tiende a disminuir su amplitud a medida se incrementa la concentración, es así como para a 10^{-4} mol/l el máximo se sale de escala para las aproximaciones GC/S y DLVO y es del orden de 4000 Pa para GC y DH mientras que para una concentración mayor de 10^{-2} mol/l, el máximo es un orden de magnitud menor. En general estos máximos desaparecen a concentraciones mayores, como se aprecia en la Fig. (II.10). Además, son consecuencias del predominio de las fuerzas electrostáticas, siempre repulsivas para iones puntuales, sobre las fuerzas van der Waals, siempre atractivas. Un hecho curioso se presenta en la Fig. (II.10), para 0.1 M, donde las presiones de hinchamiento, a pesar de ser negativas, es decir atractivas en todo su rango, presentan inflexiones. Esto se debe a que las Fuerzas de van der Waals a pesar de ser mayores en valor absoluto, no logran predominar sobre las electrostáticas para dar estabilidad a esas distancias y dan solamente comportamientos como los presentados en la figura.

b) Mínimo secundario. a grandes separaciones, al aumentar la concentración de 10^{-4} M a 10^{-2} M (Fig. II.9b). Este punto crítico es usualmente referido como el "mínimo secundario", para distinguirlo del "mínimo primario" que ocurre a distancias muy pequeñas, cuando las placas casi se juntan.

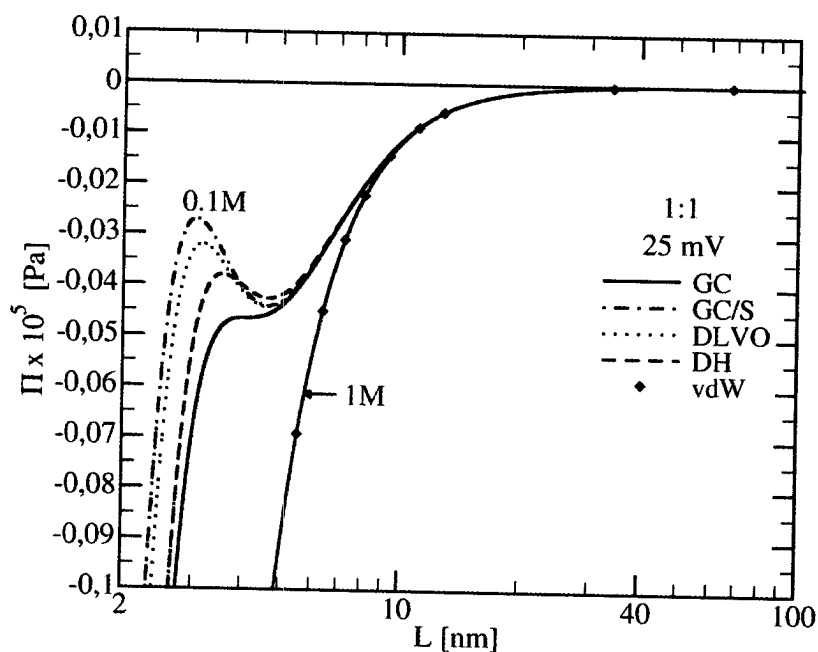


Figura II.10. Presión de Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas en una solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a altas concentraciones 0.1 y 1M, indicadas para cada conjunto de curvas. $T=298,15K$ y $\psi_0=25$ mV. Las curvas están identificadas como en las figuras anteriores.

c) **Π de equilibrio.** A 25 mV (Figs. (II.9-II.10)) se observa que la presión de hinchamiento se hace cero a una distancia entre 17 y 19 nm aproximadamente. En esta distancia la presión interna balancea la presión externa, correspondiendo por tanto a la distancia de equilibrio. Además, a pesar de no existir un mínimo para la solución 10^{-4} M, la distancia de equilibrio ($\Pi = 0$) es muy cercana a la de la solución 10^{-2} M.

d) **Comportamientos límites.** En las condiciones de la Fig. (II.9a) y (II.9b), o sea bajos potenciales y bajas concentraciones, la aproximación analítica DH es casi idéntica a la teoría numérica no lineal GC. La aproximación de superposición GC/S predice valores mucho más altos y la ecuación de DLVO ajusta la curva GC sólo para separaciones grandes.

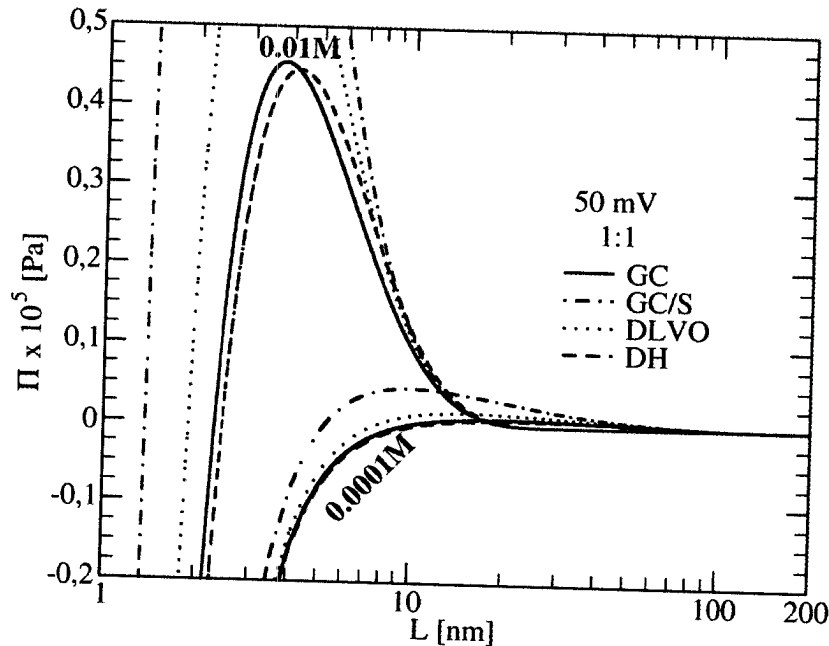


Figura II.11. Presión de Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a bajas concentraciones 10^{-4} y 10^{-2} M. $T=298,15\text{K}$ y $\psi_0=50\text{mV}$.

Al considerar potenciales más altos como en las Figs. (II.11), (II.12) y (II.13), donde se muestra la presión de hinchamiento en función de la separación entre placas a potencial de superficie de 50mV y 100mV, pueden hacer las siguientes observaciones:

- Máximos repulsivos.** El hecho de incrementar el potencial de superficie genera Presiones más altas, en consecuencia los máximos se pueden apreciar en todo el rango de concentraciones estudiadas; lo que no ocurre a bajos potenciales y altas concentraciones.
- Atracción a alta concentración.** En estos casos, se puede observar mejor la reducción de la amplitud del máximo con el aumento de la concentración. Incluso, se puede visualizar la presencia de un mínimo mucho más evidente en la medida que se incrementa la concentración.
- Mayores discrepancias a bajas separaciones.** A bajas concentraciones y potenciales de superficie de 50mV, la ecuación de DH tiende a acercarse mejor a la ecuación no lineal numérica de GC; a pesar del alto valor de ψ_0 . Sin embargo, a 1M e igual potencial de superficie y separaciones $<3\text{nm}$ las discrepancias tienden a marcarse mucho más en tanto se disminuyen las distancias entre placas.

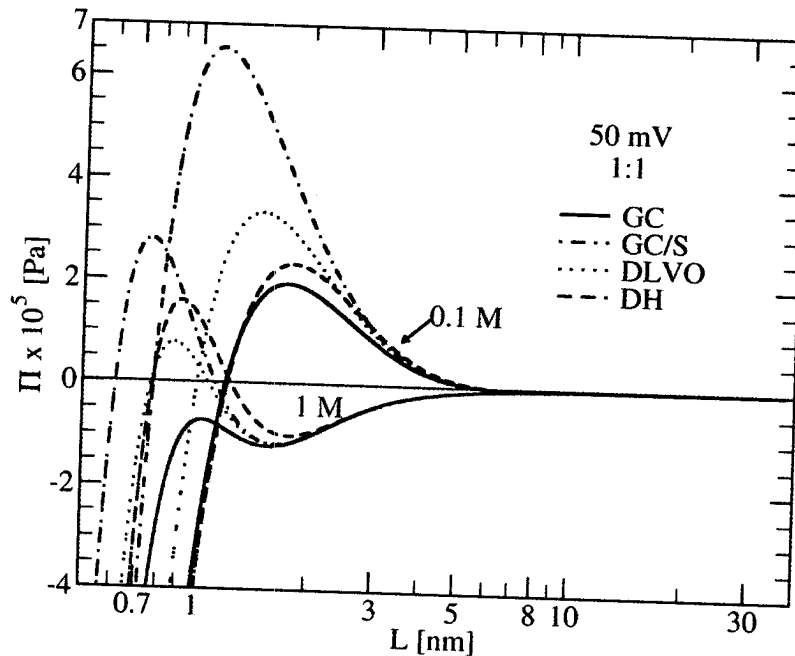


Figura II.12. Presión de Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a altas concentraciones 0.1 y 1 M. $T=298,15\text{K}$ y $\psi_0=50\text{ mV}$.

c) **Compensación de errores en DLVO.** La presión de hinchamiento estimada por la ecuación de DLVO a altos potenciales y altas concentraciones tiende a aproximarse mejor a la ecuación no lineal numérica de GC incluso para separaciones entre placas pequeñas

d) **Distancias de equilibrio.** A distancias entre placa superiores a 6nm para sistemas a altas concentraciones y alto potencial de superficie, se puede notar que el sistema está equilibrado, es decir, la presión interna balancea la presión externa, correspondiendo por tanto a la distancia de equilibrio, donde $\Pi \approx 0$. Sin embargo, existe adicionalmente otro punto donde la presión de hinchamiento es cero, lo que equivale a decir distancia de equilibrio, esto ocurre a separaciones entre placas muy pequeñas (<2nm), incluso de hasta casi menos de un diámetro molecular lo que físicamente sería imposible.

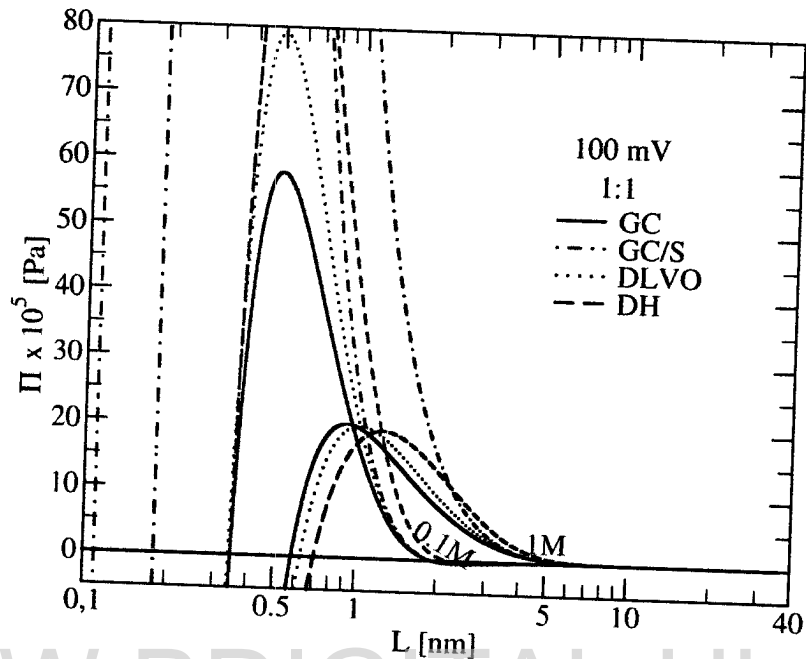


Figura II.13. Presión de Hinchamiento Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a altas concentraciones 0.1 y 1 M. $T=298,15K$ y $\psi_0=100mV$.

En general, se puede apreciar que el incremento de concentración disminuye la amplitud de los máximos de presión presentados a bajas separaciones. A altas concentraciones y bajo potencial las fuerzas atractivas predominan generando alisamiento de los máximos, no obstante, al aumentar el potencial se incrementarían los máximos incluso a altas concentraciones.

3.4.-Efecto del Cambio de carga del electrolito

En esta sub sección se analiza el efecto de la variación de la carga del electrolito en la predicción de los valores de Presión de hinchamiento, por las ecuaciones establecidas previamente, a condiciones de alto potencial con baja y alta concentración del electrolito. Las presiones presentadas son el resultado de las fuerzas repulsivas y atractivas el cual se ha denominado "Presión de hinchamiento", estas se reportan en función de la separación de placas cargadas de espesor infinito.

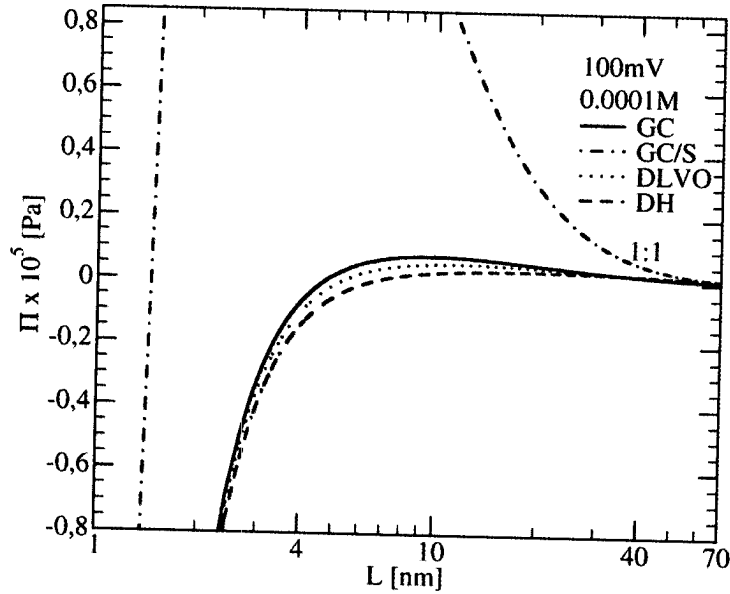
De las Figs.(II.14) y (II.15), se puede apreciar la presión de hinchamiento en función de la separación entre placas a potencial de superficie de 100mV. De ellas se pueden hacer las siguientes observaciones:

Licencia Creative Commons:

62

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

a)



b)

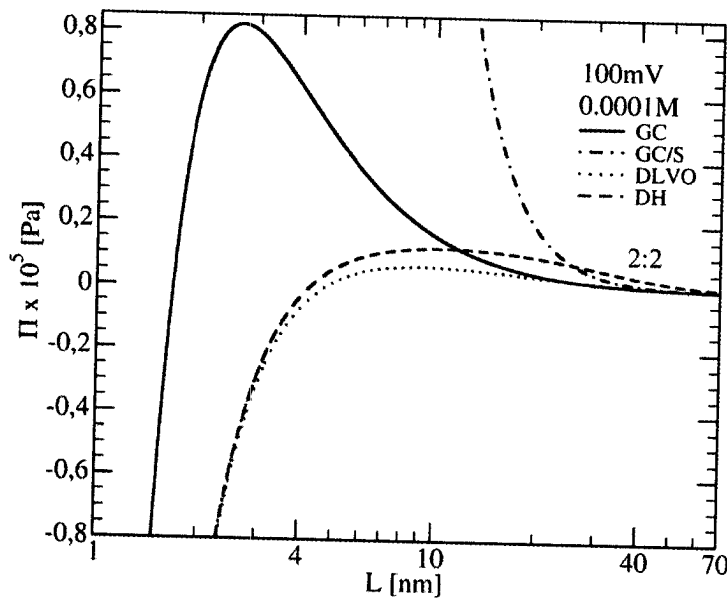


Figura II.12. Presión de hinchamiento entre placas cargadas inmersas en solución de 10^{-4} mol/l para electrolitos a) 1:1 y b) 2:2. Calculado a partir de DLVO, GC/S GC para $\phi=0,973$. ($\psi_0=25mV$) $T=298,15K$

Licencia Creative Commons:

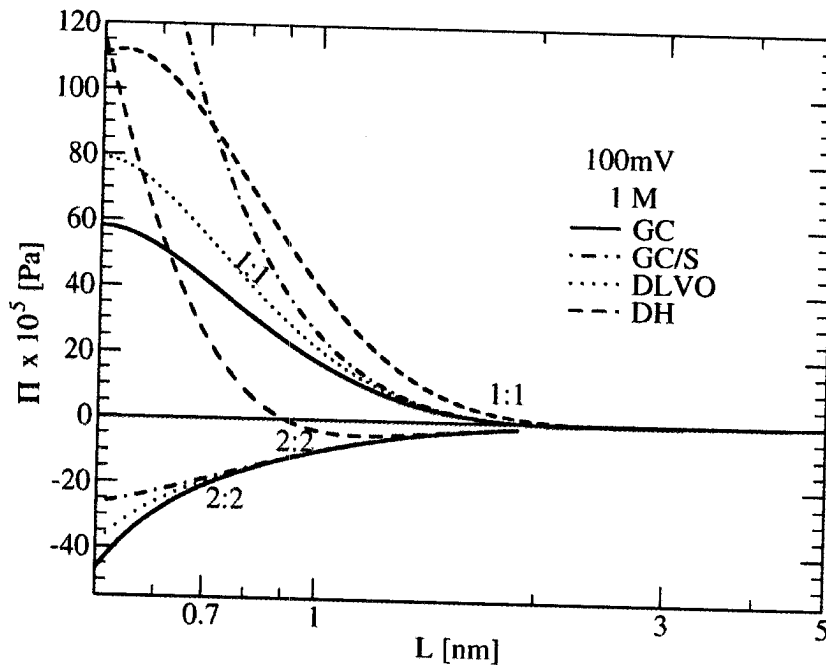


Figura II.13. Presión de hinchamiento entre placas cargadas inmersas en solución de 1 mol/l para electrolitos 1:1 y 2:2. Calculado a partir de DLVO, GC/S GC para $\phi=0,973$. ($\psi_0=25mV$) $T=298,15K$

a) Fallas de las aproximaciones. Todas las ecuaciones derivadas de simplificaciones de PB fallan drásticamente con respecto a la ecuación numérica no lineal de GC, a bajas concentraciones y electrolitos 2:2. Sin embargo, al aumentar la concentración hasta 1M, las discrepancias se reducen considerablemente hasta el punto de converger en un rango de separaciones superiores a 0.8 nm aproximadamente. Esto debido al apantallamiento de las cargas de las placas por parte de un electrolito doblemente cargado es mayor que uno simple, en consecuencia las fuerzas de van der Waals predominan fuertemente sobre las electrostáticas.

b) Marcados cambios de comportamiento. En electrolitos 2:2, ocurre el efecto inverso al de 1:1; esto es, hay una disminución aparente de las discrepancias, entre las diversas teorías con respecto a la de GC al aumentar de la concentración. Esto se debe a que en sistemas de mayor carga como el de 2:2, la compensación de cargas entre electrolitos y la carga de las paredes de la arcilla ocurre con una menor cantidad de partículas que si fuese a 1:1, en consecuencia quedan más partículas libres y por ende el efecto electrostático tiende a predominar más que el de Van der Waals. Además, como se vio en la sub sección precedente para electrolitos 1:1, al aumentar las concentraciones y potenciales; las discrepancias respecto a GC, son mayores. Por su parte la ecuación de DLVO en sistemas 2:2 a baja concentración de electrolito, tiende a quedarse muy

Licencia Creative Commons:

cerca de GC 1:1, y alejada del comportamiento 2:2 presentada por GC, lo que demuestra su poca certeza en estos sistemas.

4.- Conclusiones

Se debe tener cuidado con la elección de ecuaciones en la determinación de Presión de hinchamiento en sistemas arcillosos; correspondiente a un sistema de placas cargadas sumergido en solución electrolítica. Del presente estudio en este capítulo se puede observar que la ecuación de DH menos implementada para análisis de sistemas coloidales tiende a ajustarse mejor a la de GC, pero esto lo hace en rangos de bajo potencial.

El criterio de superposición, predice valores muy alejados de los de GC en cualquier situación expuesta, a excepción en sistemas donde las separaciones de placas sean lo suficientemente grandes.

El éxito de la ecuación de DLVO es debido a la compensación de errores. Su región de validez es sumamente limitada. No es muy conveniente si no se tiene potenciales bajos y distancia entre placas extremadamente grandes, a pesar que en algunos casos puede ajustarse bien a los valores de GC, por razones meramente fortuitas. Hoy en día la fácil implementación de paquetes como el programa QUIFFIS-MGC.nb, escrito para la plataforma de *MATHEMATICA*, hace completamente injustificado el uso de la teoría DLVO.

Al considerar el efecto de la concentración y la carga, se debe tener claro que en algunos rangos las fuerzas predominantes son las atractivas al punto de poder contrarrestar cualquier suposición errónea (superposición, bajo potencial) en la determinación de la ecuación de la presión electrostática. En estos casos, no existen diferencias entre teorías para la determinación la presión de hinchamiento.

Finalmente, si se desea tomar las interacciones entre placas para correlacionar o predecir algunos fenómenos como la Tensión de Resistencia al flujo, es conveniente tener en cuenta al menos estas dos fuerzas debido a las fluctuaciones en diversos rangos y a diferentes concentraciones. El uso único de la parte electrostática o de van der Waals puede conllevar a resultados y apreciaciones erróneas sobre el fenómeno.

CAPÍTULO III

POTENCIAL CONSTANTE: EFECTO DEL TAMAÑO IÓNICO EN EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

1.- Introducción

Ciertamente, las ecuaciones abordadas en el capítulo anterior pueden proporcionar valores aproximados a la Presión electrostática, puesto que todas ellas son soluciones analíticas derivadas de la ecuación de Poisson – Boltzmann (PB), en las que se han despreciado los efectos de tamaño iónico y las consecuentes correlaciones entre ellos. Por lo tanto, siempre predicen contribuciones electrostáticas totalmente repulsivas entre dos coloides de igual carga. No obstante, Langmuir sostenía la posibilidad de atracciones entre partículas coloidales igualmente cargas [1], por efectos de la presencia de iones de carga opuesta o contra-iones en soluciones; lo cual contradice los resultados discutidos en el capítulo anterior para la teoría GC, basada en la ecuación de PB. Debido a esto, se han realizado muchas investigaciones en torno a este carácter atractivo de dos macro-iones en solución electrolítica, en las cuales se ha podido demostrar fluctuaciones en el potencial como consecuencia del tamaño de los pequeños iones [1].

Debido a esto, en este capítulo se considerará el tamaño de los iones y se comparará con la teoría DLVO, la cual considera los iones como puntuales. La finalidad del presente capítulo es, pues, determinar el efecto sobre la presión de hinchamiento calculada al introducir el efecto del tamaño iónico y establecer rangos de aplicabilidad de teorías comúnmente empleados en el campo coloidal. Estas, también suelen utilizarse para describir o estimar el fenómeno de la Tensión de Resistencia al Flujo de suspensiones de arcillas, producido por fuerzas de índole electrostático y de van der Waals [2-4]. Para comparar con los resultados del capítulo anterior, en este capítulo todos los cálculos se harán también a potencial superficial constante.

El presente capítulo se organiza en secciones similares al anterior, iniciándose con la descripción de dos teorías implementadas en el campo coloidal, las cuales consideran el tamaño de partícula de forma diferente como lo son la teoría de Gouy y Chapman Modificada (MGC) y la ecuación integral para las funciones de distribución conocida como HNC por sus siglas en inglés (Hyper Netted Chain) que se traduciría como (diagramas) con Cadenas Hiper Enlazada.

Licencia Creative Commons:

Referencias Bibliográficas

1. Callaghan I. C; Ottewill R H. "Interparticle Forces in Montmorillonite Gels". *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57. 110 – 118. 1974
2. Norrish K. "The swelling of montmorillonite". *Discuss. Faraday Soc.* 18: 120 Clay & Clay Miner. 38. 123 – 131. 1954
3. Vali H., Bachmann L. "Ultrastructure and Flow Behavior of Colloidal Smectite Dispersions". *J. Colloid. Interface. Sci.* 126 (1): 278 – 291. 1988
4. Brandenburg U., Lagaly G. "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions". *Applied Clay Science.* 3(3):263-279. 1988
5. Lagaly G. "Principles of flow of Kaolin and Bentonite Dispersions". *Applied Clay Science.* 4(2): 105-123. 1989
6. Hiemenz P., Rajagopalan R. "Principle of colloid and surface chemistry". 3^a ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1997
7. Verwey E.J.W., Overbeek J. Th. G. "Theory of Stability of Liphobic Colloids". Elsevier. 1948
8. Attard P. "Electrolytes and The Electric Double Layer". *Adv. Chem. Phys.* 92: 1 – 159. 1996.
9. Israelachvili J. *Intermolecular & Surface Force.* Second ed. Academic Press. USA. 1992
10. Russel W. B., Saville D.A., Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions.* Cambridge University Press. 1991.
11. Chan Derek. "A Simple Algorithm for Calculating Electrical Double Layer Interactions in Asymmetric Electrolytes – Poisson – Boltzmann Theory". *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2): 307-310. 2002
12. Derjaguin B., Landau L. *Acta Physiochim. Chim. URSS,* 14:633 – 662. 1941
13. Israelachvili J., Adams G. "Measurements of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100nm". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 74: 975 – 1000. 1978.
14. Sakairi N., Kobayashi M., Adachi Y. "Effect on salt concentration on the yield stress of sodium montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 283: 243 – 250. 2005.
15. Laxton P. B., Berg J. C. "Relating clay yield stress to colloidal parameters". *J. Colloid Interface Sci.* 296: 749 – 755. 2006

CAPÍTULO III

POTENCIAL CONSTANTE: EFECTO DEL TAMAÑO IÓNICO EN EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

1.- Introducción

Ciertamente, las ecuaciones abordadas en el capítulo anterior pueden proporcionar valores aproximados a la Presión electrostática, puesto que todas ellas son soluciones analíticas derivadas de la ecuación de Poisson – Boltzmann (PB), en las que se han despreciado los efectos de tamaño iónico y las consecuentes correlaciones entre ellos. Por lo tanto, siempre predicen contribuciones electrostáticas totalmente repulsivas entre dos coloides de igual carga. No obstante, Langmuir sostenía la posibilidad de atracciones entre partículas coloidales igualmente cargadas [1], por efectos de la presencia de iones de carga opuesta o contra-iones en soluciones; lo cual contradice los resultados discutidos en el capítulo anterior para la teoría GC, basada en la ecuación de PB. Debido a esto, se han realizado muchas investigaciones en torno a este carácter atractivo de dos macro-iones en solución electrolítica, en las cuales se ha podido demostrar fluctuaciones en el potencial como consecuencia del tamaño de los pequeños iones [1].

Debido a esto, en este capítulo se considerará el tamaño de los iones y se comparará con la teoría DLVO, la cual considera los coloides como puntuales. La finalidad del presente capítulo es, pues, determinar el efecto sobre la presión de hinchamiento calculada al introducir el efecto del tamaño iónico y establecer rangos de aplicabilidad de teorías comúnmente empleados en el campo coloidal. Estas, también suelen utilizarse para describir o estimar el fenómeno de la Tensión de Resistencia al Flujo de suspensiones de arcillas, producido por fuerzas de índole electrostático y de van der Waals [2-4]. Para comparar con los resultados del capítulo anterior, en este capítulo todos los cálculos se harán también a potencial superficial constante.

El presente capítulo se organiza en secciones similares al anterior, iniciándose con la descripción de dos teorías implementadas en el campo coloidal, las cuales consideran el tamaño de partícula de forma diferente como lo son la teoría de Gouy y Chapman Modificada (MGC) y la ecuación integral para las funciones de distribución conocida como HNC por sus siglas en inglés (Hyper Netted Chain) que se traduciría como (diagramas) con Cadenas Hiper Enlazada .

Posteriormente, los resultados de los cálculos a la Presión electrostática y de Hinchamiento entre placas obtenidos por estas teorías son comparadas, por referencia, con DLVO.

2.- Modelos y Teorías Basadas en Iones de Tamaño Finito

La mayoría de modelos y teorías que describen mejor el comportamiento de sistemas cargados, como las suspensiones de arcillas en medio electrolítico, realizan alguna modificación a los modelos vistos en el capítulo anterior. Es así, como una de ellas asigna una distancia finita de máximo acercamiento de los iones a la superficie cargada en la teoría de Gouy & Chapman (GC). Con esto se incluye el efecto de interacción ión – superficie, sin embargo se desprecia el tamaño en las interacciones ión – ión de la solución. La primera proposición permite a los electrolitos acercarse a la superficie hasta una distancia crítica equivalente al radio del ión hidratado y por ende será el límite interior de la parte difusa de la doble capa. Esta teoría es comúnmente conocida como Gouy Chapman Modificado, expresado por sus siglas en inglés como MGC [5-6].

Otras teorías más rigurosas, asignan un tamaño finito a los iones tanto cerca de las superficies de las placas como en las correlaciones ión – ión. En este caso se pueden incluir simulaciones de Monte Carlo (MC) o Dinámica Molecular (MD), la ecuación exacta de Lovett, Mou y Buff y Wertheim (LMBW), ó la teoría HNC conocida por sus siglas en inglés como de Hyper Netted Chain. [7-9]

Las propiedades fisicoquímicas de un ión i ubicado a una distancia x desde la distancia media entre las placas, en estos tipos de sistemas se determina a través del potencial químico [5,6]

$$\mu_i(x) = \mu_i^o + kT \ln \rho_i(x) + V_i^s(x) + z_i e \psi(x) - c_i(x) \quad (\text{III. 1})$$

donde μ_i^o es el potencial químico de referencia de la especie i , $V_i^s(x)$ es un potencial de interacción no electrostáticas entre las placas y el ión, esto es un potencial pared rígida-esfera dura. En el reservorio o bulto, $V_i^s(x) = 0$, $\psi(x) = 0$ y ρ_i es la densidad de partículas i

$$\rho_i = \rho_i^{\text{bulto}} \quad (\text{III. 2})$$

Por lo tanto el potencial químico en el reservorio será:

$$\mu_i^{\text{bulto}} = \mu_i^o + kT \ln \rho_i^{\text{bulto}} - c^{\text{bulto}} \quad (\text{III. 3})$$

Mientras que entre placas; el perfil de densidad de partícula local para las especies i a una distancia x de las placas es $\rho_i(x)$. El potencial electrostático medio como función de x , $\psi(x)$, contiene los efectos coulómicos entre placas y entre iones. Adicionalmente está la contribución de la correlación directa de un cuerpo, $c_i(x)$, el cual es un potencial que contiene las contribuciones promedio ión-ión de corto alcance, no coulómicos.

En el equilibrio del sistema, el potencial químico local $\mu_i(x)$ es constante e igual al del reservorio, por lo tanto, $\mu_i(x) = \mu_i^{bulto}$, y la Ec. (1) y 3 dará:

$$\rho_i(x) = \rho_i \cdot e^{-\beta(z_i e \psi(x) + V_i^s(x) - J_i(x))} \quad (\text{III. 5})$$

Tomando $V_i^s(x)$ como un potencial de pared-esfera duras, tenemos

$$\begin{cases} \rho_i(x) = 0 & |x| > h \\ \rho_i(x) = \rho_i \cdot e^{-(\beta z_i e \psi(x) + \beta J_i(x))} & |x| \leq h \end{cases}$$

donde $h=(L-a)/2$ es el plano de máximo acercamiento y a es el diámetro del ión hidratado. Lo cual describe el perfil iónico o la densidad local dependiente de x , dentro de las placas y en equilibrio con la solución del reservorio. Aquí $\beta = 1/kT$ y

$$J_i(x) = c_i(x) - c^{bulto}$$

Por lo tanto, la expresión (5) es una expresión general comparada a la de Boltzmann (6):

$$\rho_i^{PB}(x) = \rho_i e^{-(\beta z_i e \psi(x))} \quad (\text{III. 6})$$

en la cual se ha despreciado las correlaciones ión – ión, es decir, $J_i^{PB}(x) = 0$.

2.1. Fuerzas Electroestática entre bloques cargados e iones con tamaño

En este trabajo solo se han considerado dos teorías que implementan de alguna manera el criterio de tamaño de ión. Por un lado se encuentra la teoría MGC, la más representativa de las derivadas a partir de de la ecuación de PB; y por el otro la teoría HNC, una teoría rigurosa basada en las ecuaciones integrales de la Mecánica Estadística

2.1.1. Teoría de Gouy Chapman Modificado (MGC):

El sistema físico modelado por la teoría denominada MGC (ver Fig. III.1) es similar al de GC. Su diferencia consiste en que los iones no podrán acercarse hasta la pared como en GC; esta vez se le asigna una distancia finita de máximo acercamiento de los iones a la superficie cargada en la plano denominada $a/2$. El potencial en esta distancia de aproximación suele denominarse "Potencial Zeta, ζ " mientras que en la pared se conserva el denominado potencial electrostático denotado como ψ_0 , originado por el campo eléctrico generado por las cargas distribuidas uniformemente sobre las superficie de las placas. Se asume entonces que entre la superficie y la distancia de máximo acercamiento $a/2$, no existen iones; además el perfil del potencial $\psi(x)$, disminuye a medida que la distancia a la placa aumente, hasta llegar a un cierto valor de potencial en el centro del poro, denominado ψ_m . Éste, al igual que $\psi(x)$, es función de la concentración y carga del electrolito, la separación entre placas L , el potencial ψ_0 , el medio de dispersión (solvente) y la temperatura.

Al asignar una distancia finita de máximo acercamiento de los iones a la superficie cargada en la teoría de Gouy & Chapman (GC), se incluye el efecto de interacción ión – superficie, que permite un potencial de pared dura $V_j^s(x)$; lo cual da un plano de exclusión iónica. Sin embargo se desprecia el tamaño en las interacciones ión – ión de la solución. La densidad de iones de especie i a una distancia x es entonces

$$\rho_i^{MGC}(x) = \begin{cases} 0 & |x| > h \\ \rho_i e^{-(\beta z_i e \psi^{MGC}(x))} & |x| \leq h \end{cases} \quad (\text{III. 7})$$

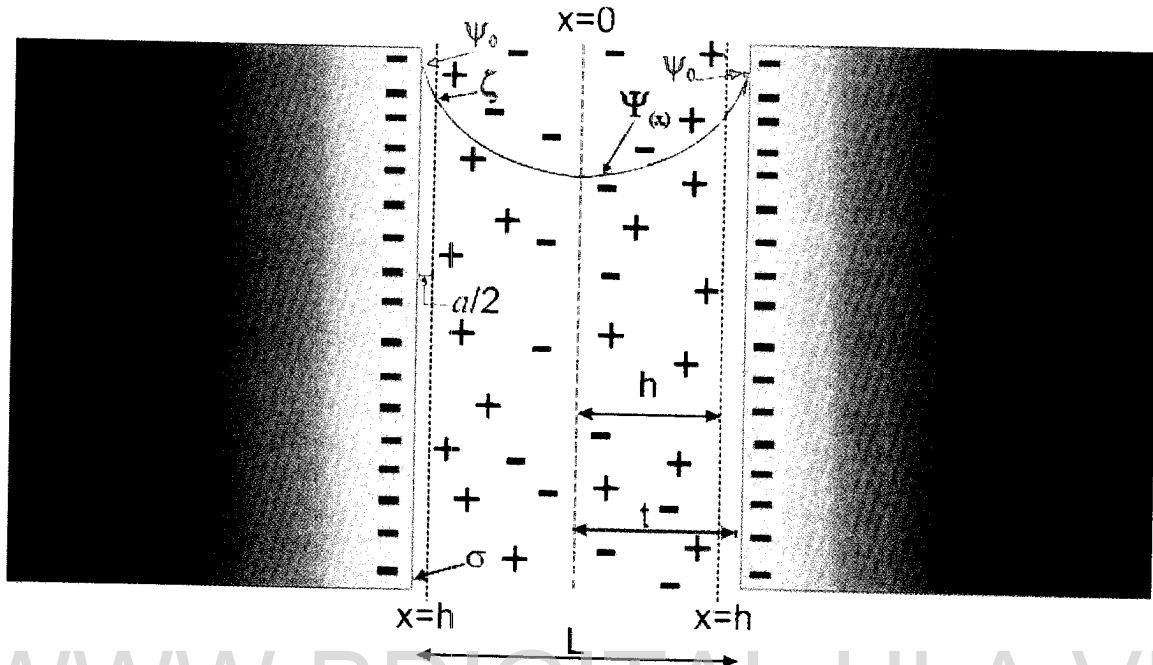


Figura III.1. MODELO II.- Modelo de Estudio para la Teoría MGC. Se consideran los iones puntuales pero con una distancia de máximo acercamiento a las paredes a/2. El grosor de las placas es infinito.

Puesto que la teoría es una modificación a la ecuación no linealizada de PB, resuelta por Gouy & Chapman, se parte de la misma ecuación

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \kappa^2 \cdot \sinh[\varphi(x)] \quad |x| \leq h \quad (III.8)$$

donde

$$\varphi(x) = \beta z e \psi(x) \quad (III.9)$$

y

$$\varphi_0 = \beta z e \psi_0. \quad (III.10)$$

Sin embargo, en la región entre la pared y el contraión en $h=L/2 - a/2$; no hay cargas presentes, por lo que:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 0 \quad |x| > h \quad (\text{III. 11})$$

en la zona de exclusión

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = \frac{\beta z e \sigma}{\epsilon} \quad \frac{L}{2} > |x| > h \quad (\text{III. 12}).$$

a la distancia de aproximación equivalente al radio del ión $a/2$; se tendrá:

$$\varphi(h) = \varphi(-h) = \zeta \quad (\text{III. 13})$$

es decir

$$\zeta = \beta z e \psi(h) \quad (\text{III. 14})$$

Al resolver la ecuación diferencial Ec. (11) y evaluando en las condiciones de borde Ec. (12) se obtiene:

$$\varphi(x) = \varphi_0 - \frac{\beta z e \sigma}{\epsilon} \left(\frac{L}{2} - x\right) \quad \frac{L}{2} > |x| > h \quad (\text{III. 15})$$

al usar la definición Ec. (13) y despejando, el potencial ζ es:

$$\zeta = \varphi_0 - \frac{\beta z e \sigma a}{\epsilon} \frac{1}{2} \quad (\text{III. 16})$$

empleando $\frac{L}{2} - h = \frac{a}{2}$. Para el resto del poro se resuelve de la misma manera que se realizó en el capítulo precedente. Esta vez la integración se realiza desde el centro del poro $x=0$ hasta la distancia de máxima aproximación $|x| = \frac{L}{2} - \frac{a}{2} = h$

$$\kappa(L - a) = \int_{\zeta}^{\varphi_m} \frac{d\varphi}{G(\varphi, u)} \quad (\text{III. 17})$$

$G(\varphi, u)$ está dado por la ec. (III.6) y $u = \varphi_m$. La Presión según la ecuación de MGC para dos placas planas es como sigue a continuación:

$$P_{el}^{MGC} = kT\rho[\cosh \varphi_m - 1] \quad (\text{III. 18})$$

En términos de $G(\varphi, u)$ la Ec. (18) puede reescribirse como:

$$P_{el}^{MGC} = 2kT\rho G^2(\varphi_m, \zeta) \quad (III. 19)$$

En la Fig. (III.2) se hace una comparación entre la teoría de GC y MGC. MGC se obtiene de GC al adicionar el efecto de tamaño creando el plano de acercamiento. Se puede encontrar que las diferencias por adición del tamaño de ión sólo pueden apreciarse considerablemente a partir de separaciones $< 2\text{nm}$, en sistemas cuya concentración sea 1M de electrolito 1:1 a 298,15K, 100mV y constante dieléctrica de solvente de 78.5. También se puede notar que el efecto de superposición con linealización y partículas sin tamaño, es decir, DLVO tiende a parecerse más a GC, como es de esperarse por ser una variante de esta con las condiciones ya comentadas.

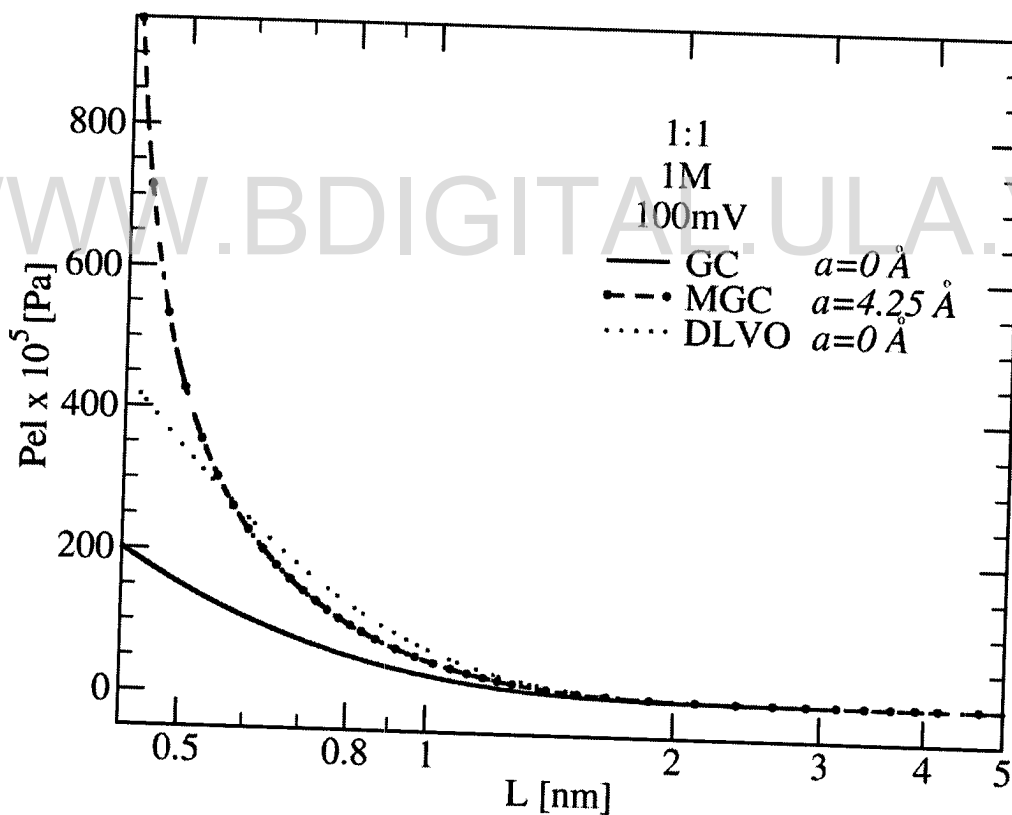


Figura III.2. Diferencias entre teorías con y sin criterio de tamaño ión: MGC, (Modelo II), GC y DLVO (Modelo I), para un par de placas paralelas cargadas inmersas en solución electrolítica de 1M a 298,15K y $\epsilon=78,5$.

2.1.2. Hypernetted Chain (HNC)

El sistema físico modelado por esta teoría se presenta en la Fig (III.3), este consiste de un poro planar de extensión y espesor infinita, separadas por una distancia "L" y cuya densidad de carga superficial es " σ "; sumergida en una solución electrolítica, donde el solvente es tratado como medio continuo de constante dieléctrica uniforme ϵ y los iones se representan por esferas duras de diámetro molecular " a ", cuya carga se sitúa en el centro de la esfera, estas características corresponden al denominado "Modelo Primitivo Restringido".

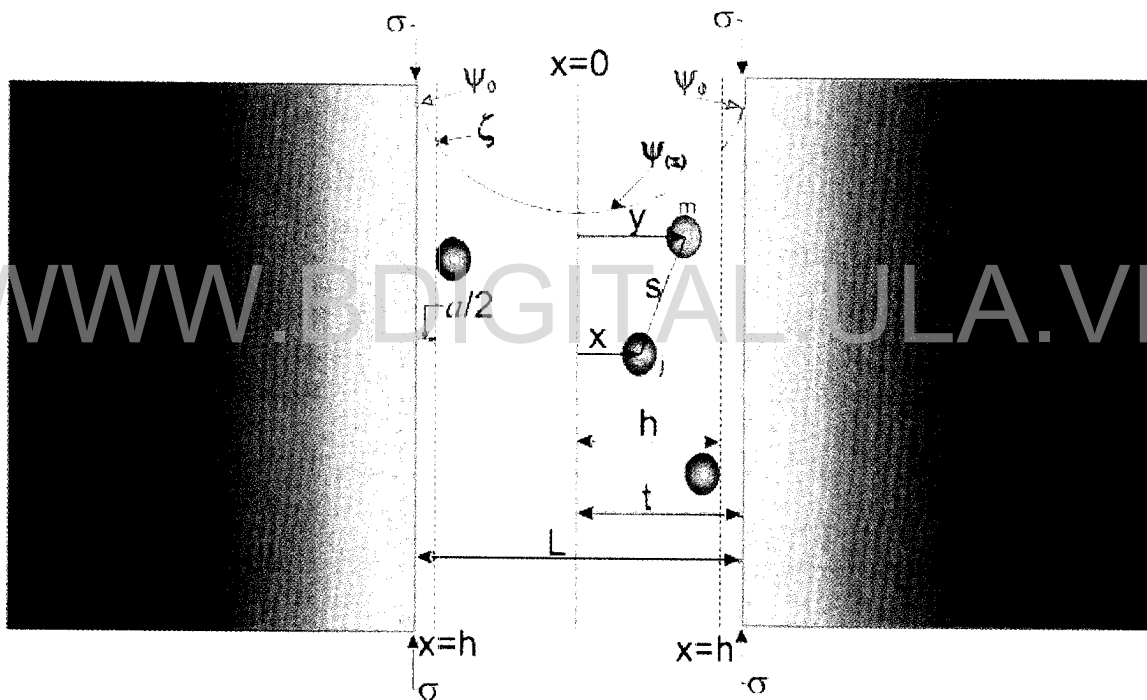


Figura III.3. MODELO IIb. Modelo de Estudio para la Teoría HNC a potencial constante. Este modelo es similar al Modelo II (Fig.III.1) en cuanto a la representación de las interfaces, pero los iones no son puntos sino que están representados en el Modelo Primitivo Restringido de un electrolito.

Por otra parte, en sistemas característicos como suspensiones arcillosas tomado en este estudio, la determinación de la fuerza neta entre dos placas cargadas sumergidas en solución electrolítica comienza al definir la estructura de los electrolitos en solución. Para ello se emplea la función de distribución radial ó función de correlación $g_i(x)$ de un cuerpo relacionado a la densidad local por

$$g_i(x) = \frac{\rho_i(x)}{\rho_i} \quad (\text{III. 20})$$

que por medio de la aproximación HNC/MSA puede escribirse como [7,8]:

$$g_i(x) = e^{-(\beta z_i e \psi(x) - J_i(x))} \quad (\text{III. 21})$$

Al reemplazar Ec. (20) en Ec. (21) se obtiene:

$$\rho_j(x) = \rho_j e^{-\beta(z_j e \psi(x) + J_j(x))} \quad (\text{III. 22})$$

Se puede notar que la Ec. (22) es idéntica a la Ec. (5); sin embargo, $J_j(x)$ no es cero y es un potencial que contiene las contribuciones de corto alcance al potencial total de fuerza media entre las placas y el ión y se define como:

$$\beta J_i(x) = \sum_m \rho_m \cdot \int \left[C_{im}(s) - \beta \frac{z_i z_m e^2}{\epsilon s} \right] \times (g_m(y) - 1) d\vec{r}_m \quad (\text{III. 23})$$

$C_{im}(s)$ es la función de correlación directa de dos cuerpos de especies "i" y "m", separados por una distancia "s", y $d\vec{r}_m$ es el diferencial de volumen alrededor de una especie m. (Fig. III.3). La función de correlación directa dada por la Aproximación Esférica Media, por sus siglas en inglés MSA es [9]:

$$C_{im}(s) = \beta \frac{z_i z_m e^2}{\epsilon s} + C_s^{MSA}(s) + z_i z_m C_D^{MSA}(s) \quad (\text{III. 24})$$

las funciones $C_s^{MSA}(s)$ y $C_D^{MSA}(s)$ son evaluadas analíticamente:

$$s C_s^{MSA}(s) = -\gamma_1 s - \frac{6\eta}{a} \gamma_2 s^2 - \frac{6\eta}{2a^3} \gamma_1 s^4 \quad (\text{III. 25})$$

y

$$s C_D^{MSA}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left\{ 1 - \frac{2\Gamma s}{1 + \Gamma a} + \frac{\Gamma^2 s^2}{(1 + \Gamma a)^2} \right\} \quad (\text{III. 26})$$

donde:

$$\Gamma a = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\kappa a}}{2} \quad (\text{III. 27})$$

$$\eta = \frac{1}{6} \pi a^3 \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (\text{III. 28})$$

$$\gamma_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (\text{III. 29})$$

$$\gamma_2 = \frac{-(1 + \frac{1}{2}\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (\text{III. 30})$$

Además, la expresión general para el potencial electrostático promedio es [7]:

$$\psi(x) = \psi_0 - \frac{1}{2\epsilon} \int_0^{L/2} (|x+y| - L + |x-y|) \rho_c(y) dy, \quad (\text{III. 31})$$

donde la **densidad de carga** local es:

$$\rho_c(x) = \sum_i z_i e \rho_i(x) \quad (\text{III. 32})$$

Puesto que el potencial superficial $\psi_0 = \psi(|x| = L/2)$, estará definido y fijo, por lo que densidad de carga σ , será entonces función de la separación de placas. Esta última se determina por la Ec. (16):

$$\zeta = \varphi_0 + \frac{\beta z e a}{2\epsilon} \sigma \quad (\text{III. 33})$$

y de la condición de electroneutralidad:

$$\sigma = \sigma_{in}(L) = - \int_0^{L/2} \rho_c(y) dy \quad (\text{III. 34})$$

La diferencia entre la presión producida por la solución iónica encerrada entre las placas; $P_{in}(L)$, y la presión debida a la solución del reservorio externa a las placas, $P_{ext} = P_{in}(L \rightarrow \infty)$, genera la presión neta:

$$P_{net}(L) = P_{in}(L) - P_{in}(\infty). \quad (III. 35)$$

Una expresión formal para la presión entre dos doble capas y derivada por Olivares [10] es:

$$P_{in}(L) = -\frac{1}{2\epsilon} \sigma_{in}^2 + kT\rho\left(\frac{a}{2}; L\right) \quad (III. 36)$$

donde σ_{in} se obtiene a través de la Ec. (34), y la concentración total de partículas al contacto es:

$$\rho\left(\frac{a}{2}; L\right) \equiv \sum_i \rho_i\left(\frac{a}{2}; L\right) \quad (III. 37)$$

Por lo que la expresión para la presión electrostática vendrá dada por:

$$P_{el}^{HNC} = -\frac{1}{2\epsilon} [\sigma_{in}^2 - \sigma_{out}^2] + kT \left[\rho\left(\frac{a}{2}; L\right) - \rho\left(\frac{a}{2}; \infty\right) \right] \quad (III. 38)$$

El primer término de la Ec. (38) representa el tensor de Maxwell de origen electrostático, mientras que el segundo es el tensor del esfuerzo cinético de origen principalmente entrópico.

En la siguiente tabla se resumen las dos fórmulas derivadas en esta sección para la presión electrostática, y las condiciones de validez de cada una. La Tabla permite una rápida comparación entre las distintas aproximaciones. Sólo MGC y DLVO se derivan de la ecuación aproximada de Poisson-Boltzmann, sin embargo en MGC se asume iones puntuales ($a=0$) en el seno de la solución, pero una distancia máxima de acercamiento ($a/2$) que dependerá del tamaño del ión y se restringen por tanto a bajas concentraciones del electrolito (ρ bajo) de tal manera que las correlaciones de corto alcance ión – ión pueden ser despreciadas. La aproximación DLVO se deriva para potenciales pequeños en el medio de las placas (ϕ_m bajo), lo cual la restringe a altas separaciones (L grande). Por otra parte, la ecuación integral de HNC, se emplea para hallar la estructura iónica alrededor de las placas cargadas y con este se puede calcular la Presión electrostática a través de la ecuación derivada por Olivares [10] deducida a partir de la de Liouville. En HNC los iones son esferas duras de diámetro a y la carga se encuentra en el centro de estas, por lo que las partículas se correlacionan entre sí. Esta teoría toma en cuenta un mayor número de

contribuciones por lo que la hace más precisa en comparación a las demás estudiadas en este trabajo.

TABLA III.1.- Comparación resumida de las distintas aproximaciones para la componente eléctrica del tensor de presión entre dos placas planas a potencial constante. Aquí $\gamma_0 = \tanh \frac{\varphi_0}{4}$

CONDICIONES DE VALIDEZ		
TEORIA	CRITERIOS	FORMULA $P_{el}/kT\rho_{sat}$
HNC	iones tamaño finito + correlaciones entre iones $a=0.425\text{nm}$	$-\frac{1}{2\epsilon} \frac{[\sigma_{in}^2 - \sigma_{out}^2]}{kT\rho_{sat}} + \frac{[\rho(\frac{a}{2}; L) - \rho(\frac{a}{2}; \infty)]}{\rho_{sat}}$
MGC	iones puntuales en el seno de la solución [$a=0$; ρ bajo] Distancia Máxima de acercamiento de iones a las placas: $a/2$	$4G^2(\varphi_m, \zeta)$ (φ_m numérica) $\zeta = \varphi_0 - \frac{\beta z e \sigma a}{\epsilon} \frac{1}{2}$
DLVO	iones puntuales + Superposición + bajo potencial en el medio [$a=0$; ρ bajo]; L grande; φ_m bajo	$64\gamma_0^2 e^{-\kappa L}$

En este caso, sólo la teoría de DLVO, predice comportamiento universal con variables reducidas κL ; a pesar que la presión depende de L , T , ψ y ρ , por separado. ρ .

2.2. Fuerzas de van der Waals

De la misma manera como se propuso en el capítulo anterior, la presión de hinchamiento es el resultado de adicionarle a las fuerzas electrostáticas las de van der Waals. La ecuación de la presión de van der Waals para placas de espesor infinito (bloques) usado en el capítulo anterior:

$$p_{vdW} = -\frac{A}{6\pi L^3} \quad (\text{III. 39})$$

3. Resultados y Discusión

Se desea analizar la presión de hinchamiento de arcillas calculada por ecuaciones que implementan de forma determinada el criterio del tamaño de ión y compararlas con la ecuación de DLVO una de las más ampliamente utilizadas, la cual desprecia esta consideración. Para ello se realiza un estudio a través de los modelos presentados en la Fig. (III.1) y (III.3), donde se considera espesor de placas infinitas y tamaño de iones según cada teoría; asumiendo potencial de superficie constante. Los valores de este último parámetro se fijan en 50 y 100 mV de la misma manera como se realizó en el capítulo anterior. Los valores corresponden al rango determinado indirecta y experimentalmente para suspensiones de arcillas [12-13]. El medio electrolítico variará desde concentraciones desde 10^{-2} hasta 1mol/l a 298K.

3.1.- Presión electrostática en función de la separación entre placas

En esta sección se presentan gráficos, P_{el} vs L a potenciales de superficie constante de 25, 50 y 100mV. Estos resultados muestran el comportamiento de la presión electrostática en medio electrolítico según las características presentadas en cada caso. En cada una de ellas se puede apreciar las diferencias por la diversidad en la adición del criterio de tamaño de ión en cada teoría.

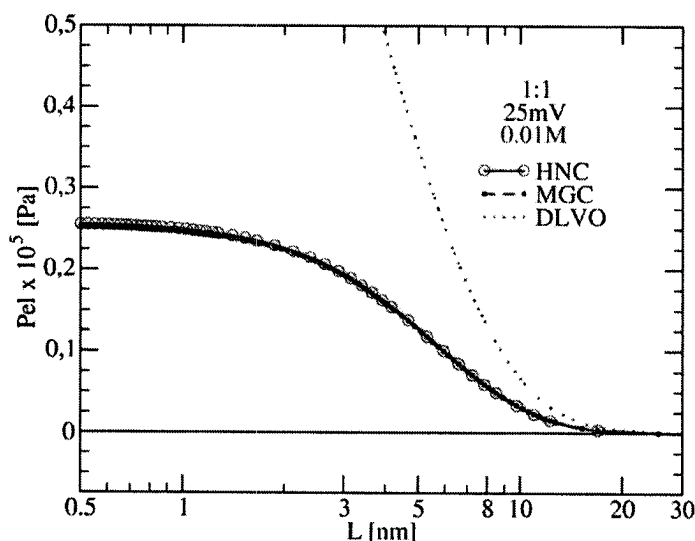


Figura III.4. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.01M en función de la distancia entre las placa, para un potencial superficial reducido bajo de $\varphi_0=0.973$ ($\psi_0=25\text{mV}$). Las líneas continuas con círculos vacíos (o—o—o) corresponden a la teoría HNC, mientras que la línea de trazo discontinuo con puntos grandes (—•—•—) corresponde MGC. La línea punteada (.....) corresponde a la aproximación híbrida, conocida como DLVO.

En el primer caso se presenta las variaciones entras las presiones electrostáticas calculadas por la teorías HNC, MGC y DLVO en sistemas cargados a 25mV en medio electrolítico desde 0.01 a 1M. Aunque no se conoce suspensiones arcillosas con este potencial, se decide hacer este estudio para continuar con el análisis realizado en el capítulo anterior

En estos sistemas se pueden observar lo siguiente:

a) **A baja concentración MGC es válida, DLVO no.** A baja concentración (0.01M) la ecuación de MGC estima valores de presiones electrostáticas muy similares a los de HNC; esto puede apreciarse en la Fig. (III.4) donde las dos curvas se sobreponen. Esto sugiere, que las correlaciones entre iones son muy pequeñas o despreciables, por lo que MGC tiende aproximarse bastante a HNC bajo estas condiciones. De hecho, en estas condiciones no hay diferencias aparentes entre MGC, GC y HNC. Sin embargo, un aumento en la concentración de electrolito genera discrepancias proporcionales al aumento que puede apreciarse únicamente a distancias menores de 3nm aproximadamente (ver Fig. III.5 y III.6). Por su parte, la ecuación de DLVO siempre se aleja de HNC en gran proporción, incluso a baja concentración debido a la sobreestimación de presiones por la inclusión del criterio de superposición como ya se explicó en el capítulo anterior.

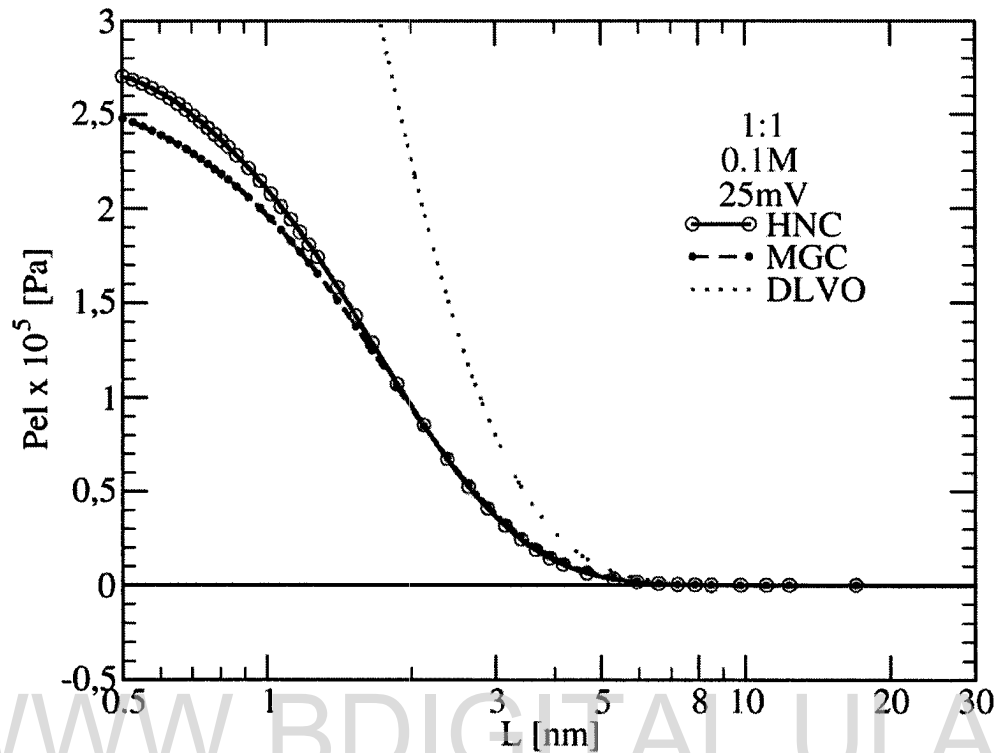


Figura III.5. Presión Electroestática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\varphi_0=0.973$ ($\psi_0=25mV$). Las líneas son iguales a las figuras anteriores.

b) **HNC predice Presiones atractivas.** Bajo los criterios empleados en las teorías de DLVO y MGC, la presión electrostática siempre será repulsiva, mientras que HNC muestra además carácter ligeramente atractivo entre placas de igual carga sumergidas en un medio electrolítico concentrado (1M). En la Fig. (III.6) se aprecia claramente un mínimo a aproximadamente 1,7nm de separación y presión correspondiente cerca de -3700Pa. Esto hace que existan dos puntos en donde la presión electrostática se hace cero a una distancia entre 1,5 y 2,9 nm. En esta distancia la presión interna electrostática balancea la presión externa electrostática. Esta diferencia marcada entre HNC y MGC es consecuencia de la inclusión del tamaño iónico en la solución, al producirse exclusión de volumen o expulsión de iones entre placas al reducirse la distancia entre ellas. En otras palabras, la falta de espacio para contener el mismo número de partículas que a una distancia mayor, hace reduzca el número ellas en el poro descompensando las cargas y dándole un carácter atractivo en lugar de repulsivo.

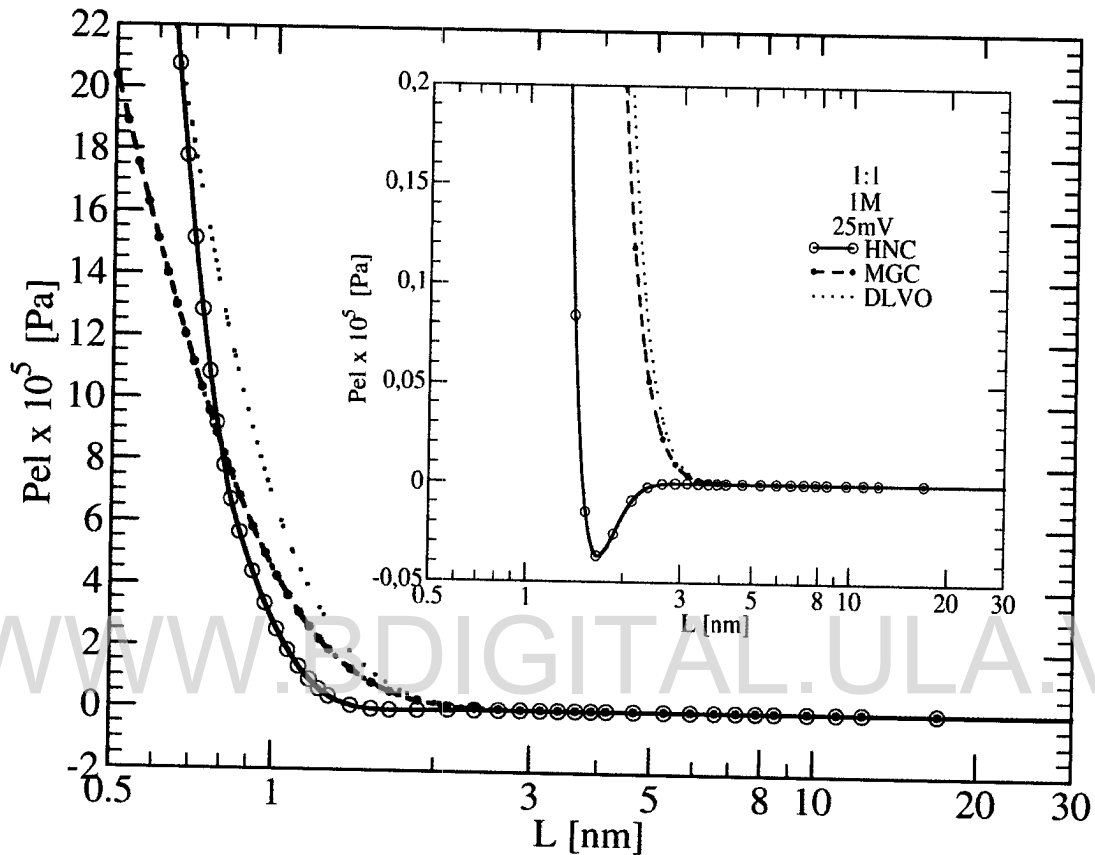


Figura III.6. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\varphi_0=0.973$ ($\psi_0=25\text{mV}$). Las líneas son iguales a las figuras anteriores. La figura insertada amplifica la región donde aparece un mínimo.

Los resultados obtenidos al incrementar el potencial de superficie hasta **50mV** se presentan en las figuras (III.7), (III.8) y (III.9), para las mismas concentraciones. Aquí se observa incrementos de los efectos por aumento de potencial:

a) las curvas de las teorías consideradas mantienen el mismo comportamiento cualitativo que a 25mV, sin embargo, las presiones son mucho mayores que en el caso precedente debido al incremento del potencial de superficie.

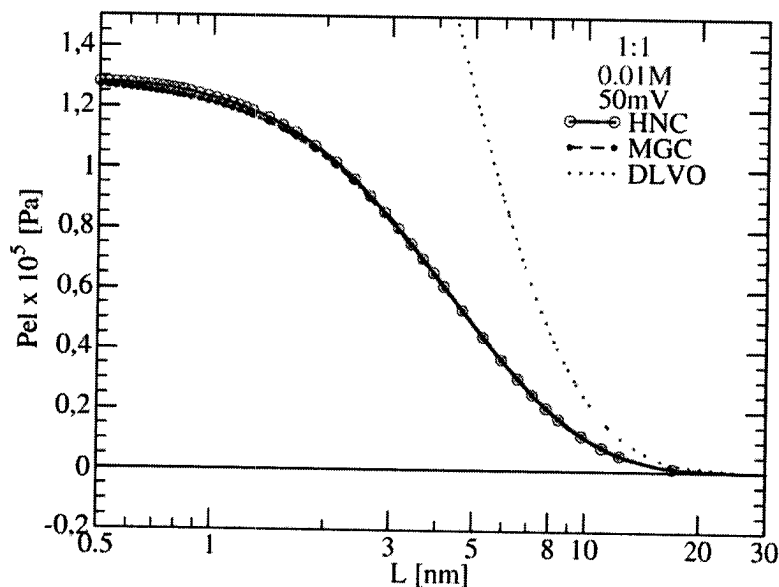


Figura III.7. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.01M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido intermedio de $\phi_0=1.95$ ($\psi_0=50\text{mV}$). Las líneas continuas con círculos vacíos (○—○—○) corresponden a la teoría HNC, mientras que la línea de trazo discontinuo con puntos grandes (— · — · —) corresponde MGC. La línea punteada (· · · · ·) corresponde a la aproximación híbrida, DLVO.

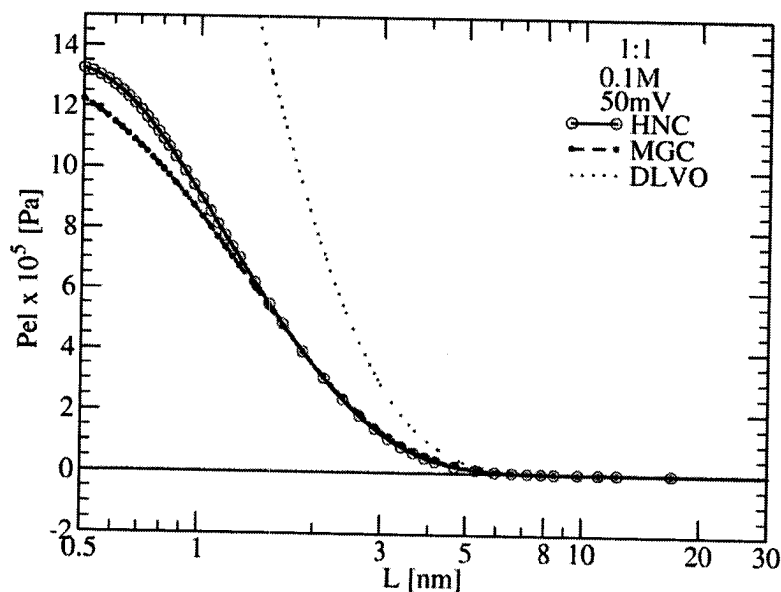


Figura III.8. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\phi_0=1.95$ ($\psi_0=50\text{mV}$).

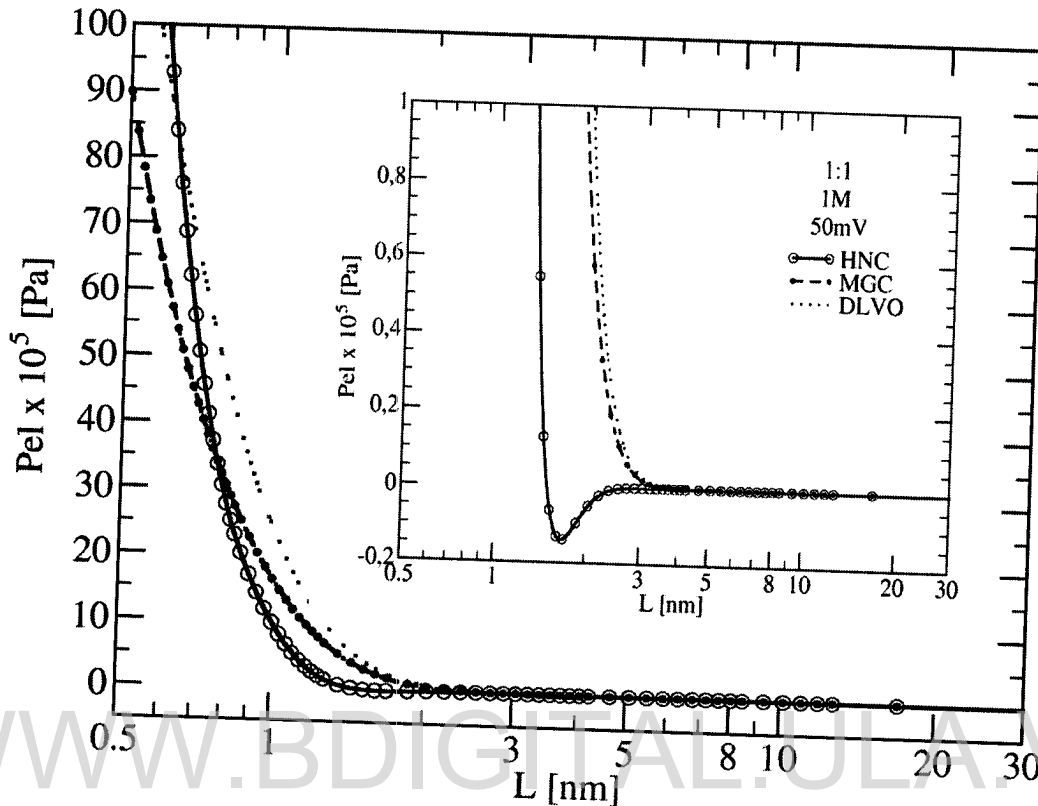


Figura III.9. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\psi_0=1.95$ ($\psi_0=50\text{mV}$). Las líneas son iguales a las figuras anteriores

b) el mínimo presentado por HNC a altas concentraciones, 1M, también se presenta a 50mV en la Fig. (III.9), sin embargo, su valor es mayor que a 25mV, siendo aproximadamente de -14000Pa . El ancho de este mínimo es similar que a 25mV, y los puntos donde se equilibran las presiones electrostáticas interna y externa se acerca a los valores del caso anterior entre 1,5 y 2,9 nm.

Finalmente, a 100mV se genera mayores discrepancias entre teorías como puede visualizarse de las Figs. (III.10), (III.11) y (III.12); de las cuales se nota lo siguiente:

a) se sigue manteniendo el mismo comportamiento cualitativo que a potenciales más bajos (25 y 50mV), esto es, presentación del mínimo en HNC a alta concentración y tendencia única y repulsiva en MGC y DLVO.

b) el valor del mínimo presentado por HNC a altas concentraciones es aproximadamente de -47800Pa. El ancho del pozo de este mínimo se corre ligeramente entre 1,4 y 2,8nm aproximadamente, en cuyos puntos habrá equilibrio entre las presiones electrostáticas interna y externa.

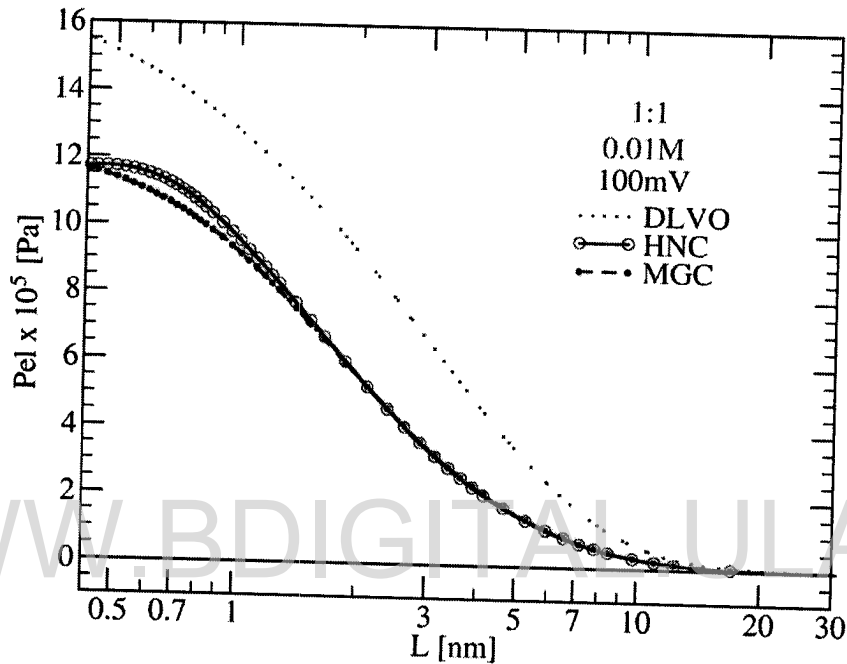


Figura III.10. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.01M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\phi_0=3.89$ ($\psi_0=100mV$). Las líneas continuas con círculos vacíos (○—○—○) corresponden a la teoría HNC, mientras que la línea de trazo discontinuo con puntos grandes (— — —) corresponde MGC. La línea punteada (.....) corresponde a la aproximación híbrida, conocida como DLVO.

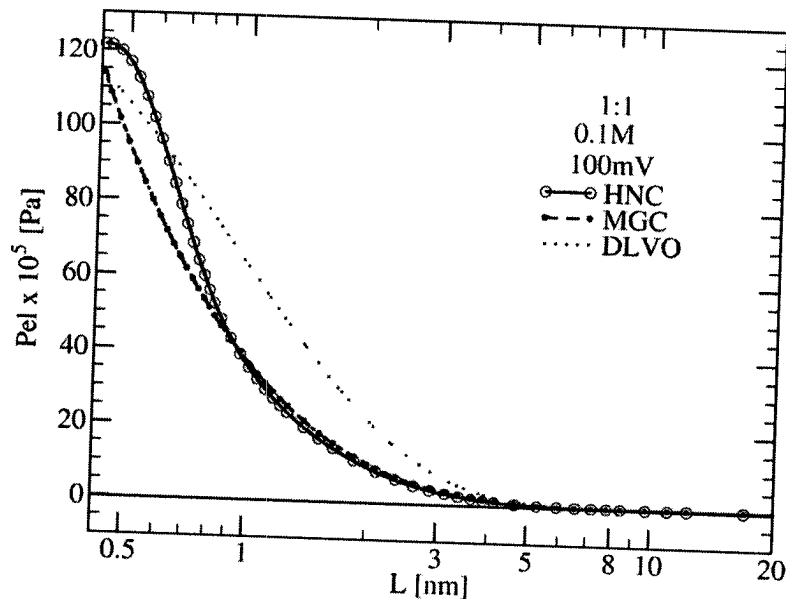


Figura III.11. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 0.1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\phi_0=3.89$ ($\psi_0=100$ mV).

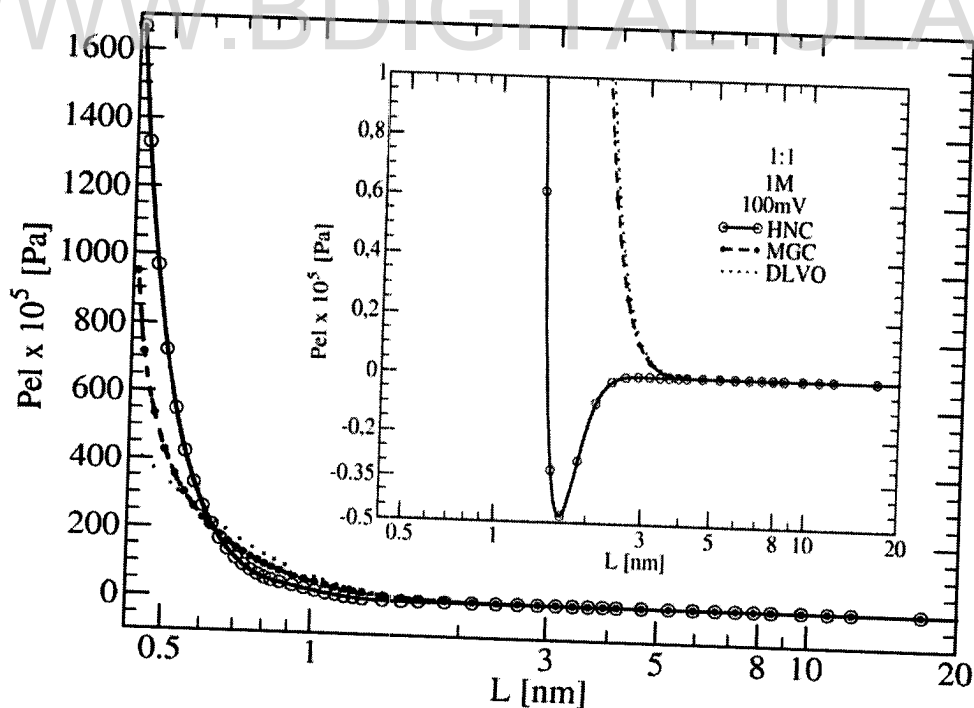


Figura III.12. Presión Electrostática P_{el} , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica de 1M en función de la distancia entre las placa, para potencial superficial reducido bajo de $\phi_0=3.89$ ($\psi_0=100$ mV).

En general, se puede notar que mientras las teorías de MGC y DLVO siempre predicen comportamiento repulsivo en la presión electrostática, HNC para altas concentraciones presenta una ligera atracción. Esto último se debe a las correlaciones ión-ión por consideración de tamaño finito de las partículas en sistemas concentrados, en consecuencia las superficies igualmente cargadas pueden atraerse a distancias determinadas en lugar de repelerse como lo describen las demás teorías planteadas en este trabajo. Además el carácter atractivo en HNC hace que se presente un mínimo que aumenta proporcionalmente al potencial. La teoría clásica DLVO, usada extensamente en la literatura coloidal, es inadecuada para todos los potenciales y concentraciones. Esta teoría sólo se ajusta a las más exactas en el rango de separaciones entre placas muy grandes.

3.2.- Presión Hinchamiento en función de la separación entre placas

En esta sub-sección se presentan las diferencias en la presión de hinchamiento del sistema calculadas por las ecuaciones presentadas. Esta presión está conformada por la suma de efectos electrostáticos como los presentados en la sub-sección precedente y las interacciones atractivas generadas por las fuerzas de van des Waals, esto es:

$$\Pi^{aprox} = P_{el}^{aprox} - \frac{A}{6\pi L^3} \quad (III. 40)$$

Los sistemas característicos estudiados en esta sección son los mismos casos de la sección precedente, por lo tanto, consisten de placas cargadas cuyo potencial de superficie se mantiene constante. Se estudian sistemas con potencial de superficie Ψ_0 constante de 25, 50 y 100mV, variando en cada uno de ellos las concentraciones entre 0.01, y 1M. Los análisis se realizan a partir de gráficos de Π vs L para electrolitos 1:1, temperatura de 298.15 K y constante dieléctrica de 78.5.

En el primer caso se muestran los casos correspondientes a **25mV**, figs. (III.13) y (III.14) tratados en la sección precedente, pero en lugar de la presión electrostática se presenta la de hinchamiento Π , de las cuales se puede hacer las siguientes apreciaciones:

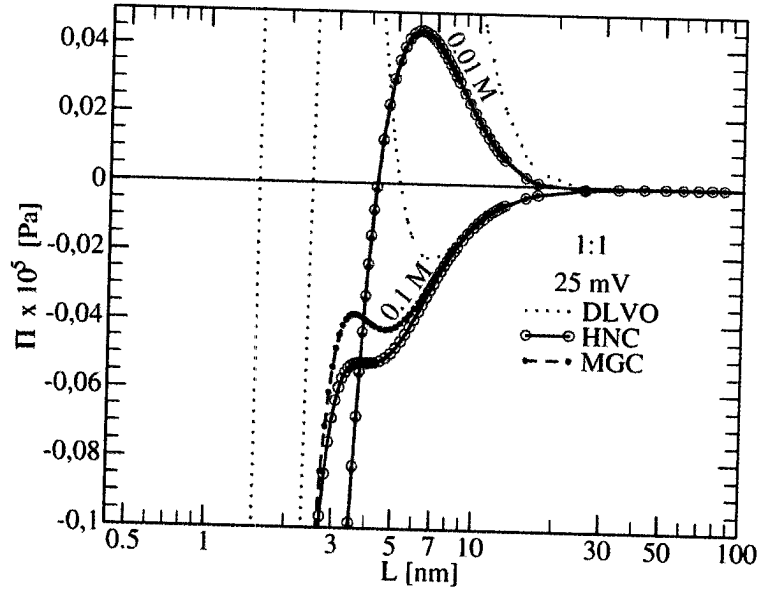


Figura III.13. Presión de hinchamiento, Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a concentraciones 0.01 y 0.1, para $T=298,15K$ y $\psi_0=25mV$. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20} J$

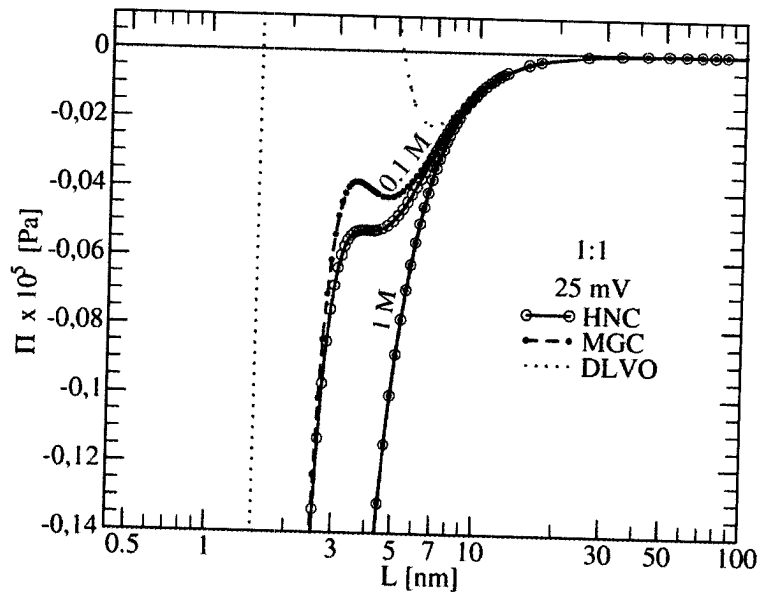


Figura III.14. Presión de hinchamiento, Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a concentraciones 0.1 y 1, para $T=298,15K$ y $\psi_0=25mV$. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20} J$

Licencia Creative Commons:

a) **A 25 mV, Π MGC es comparable a Π HNC.**- En las Figs. (III.13) y (III.14), a 25 mV, las discrepancias entre las Presiones de Hinchamiento calculadas a través de HNC y MGC sumando la presión van der Waals, $\Pi = P_{el} + P_{vdW}$, son despreciables tanto a baja (0.01 M, 0.1M), como a alta concentración (1 M). Sin embargo, este hecho tiene diferentes causas en ambas concentraciones. En el caso de baja concentración, se presentó en la sección 4.1 que la presión electrostática predicha por HNC y MGC son similares y puesto que la presión de van der Waals es única para una separación finita del mismo material, dará como resultado la sobre posición de las curvas de ambas teorías. Por su parte, los sistemas a alta concentración, exhiben efectos electrostáticos significativos como se mostró en la Fig. (III.6). En ese caso, para separaciones menores a 3 nm, donde las fuerzas de van der Waals son extremadamente fuertes, el predominio de estas da como resultado la forma de la curva sea similar a P_{vdW} , opacándose cualquier diferencia entre MGC y HNC. Incluso el mínimo presentado por HNC en P_{el} no se aprecia en la suma $P_{el} + P_{vdW}$.

Sólo pequeñas diferencias entre MGC y HNC se observan a concentraciones de 0.1M, en la región entre 2 y 7nm de la Fig. (III.14), donde la magnitud de las fuerzas electrostáticas, mostradas en la Fig. (III.6), son suficientemente grandes para diferenciarse de las de van de Waals.

b) **Aún a 25 mV DLVO falla, pero el apantallamiento de la carga disimula las discrepancias.** La discrepancias en la Presión de Hinchamiento calculada por la ecuación de DLVO respecto a HNC y MGC son marcadas pero disminuyen con la concentración. Esto es debido al predominio de las fuerzas atractivas de van der Waals como se discutió anteriormente en el apartado (a) para el caso de MGC y HNC a 25mV. Además, DLVO predice comportamiento repulsivo en sistemas cuyas separaciones oscilan entre 1.5 y 4 nm aproximadamente, en lugar de ser atractivo como lo muestran HNC y MGC.

Otro caso de estudio, corresponde a sistemas cuyo valor de potencial de superficie es de 50mV, se muestra en las Figs. (III.15) y (III.16). Se observa el siguiente comportamiento:

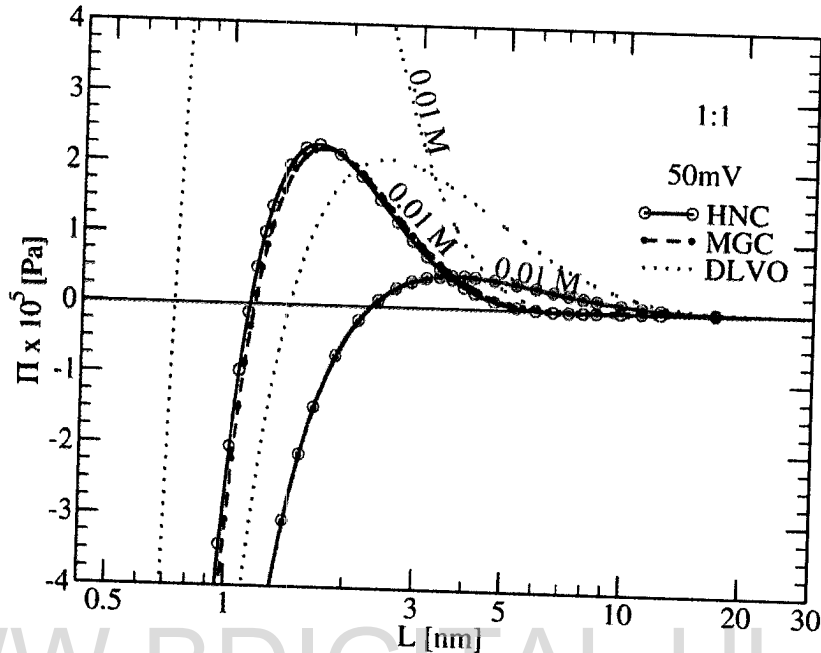


Figura III.15. Presión de hinchamiento, Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a concentraciones 0.01 y 0.1M, a 298,15K y $\psi_0=50$ mV. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20}$ J

a) en 50 mV la contribución electrostática es apreciable. Las fuerzas electrostáticas tienden a ser más significativas al aumentar el potencial, en consecuencia se presenta el fenómeno de hinchamiento en mayor proporción que en sistemas a 25mV, donde sólo ocurre a muy bajas concentraciones. Sin embargo, a 50mV y altas concentraciones de sal, esta particularidad se presentará sólo en sistemas altamente concentrados en arcillas cuyas separaciones entre placas son menores a 1nm, de lo contrario se obtendrá el efecto contrario. Mientras que a la mismas separaciones en sistemas a bajas concentraciones de electrolito, la atracción domina, inhibiendo el hinchamiento.

b) en sistemas arcillosos a concentración electrolítica <1 M, puede observarse máximos en presiones de hinchamiento de manera similar a las mostradas en el capítulo anterior. Sin embargo, el carácter de hinchamiento o repulsivo se puede obtener incluso con concentraciones que a potenciales de 25mV no es posible conseguir.

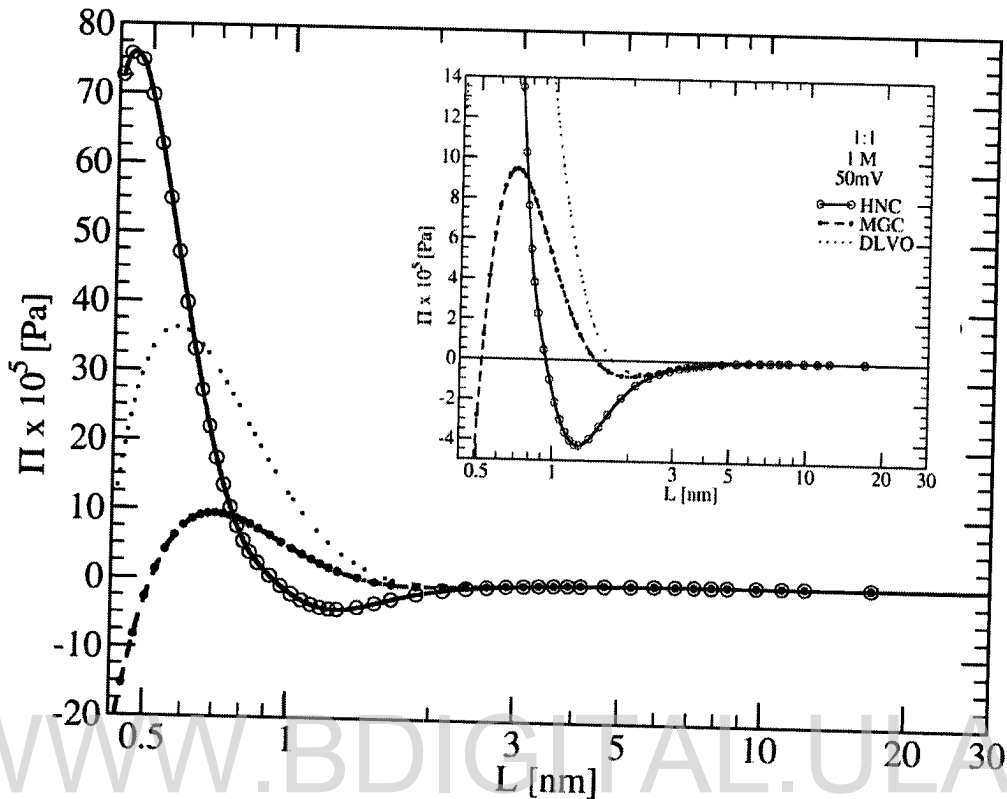


Figura III.16. Presión de hinchamiento, Π entre placas cargadas e inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , con Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20}$ J, a $1M$, $T=298,15K$ y $\psi_0=50mV$.

b) **A 50 mV MGC también falla.** En la Fig. (III.16), para concentraciones electrolíticas de $1M$ y separaciones menores a $3nm$, las discrepancias obtenidas entre las presiones de hinchamiento calculadas por MGC y HNC aumentan con la disminución de las separaciones entre placas. A estas distancias se puede observar un mínimo, el cual suele ser mucho más profundo para HNC (aproximadamente $-427000Pa$). Además, a estas distancias de separaciones entre placas, se puede observar algunos comportamientos totalmente diferentes entre HNC como predicción de un carácter atractivo o repulsivo cuando las teorías MGC y DLVO muestran lo contrario, esto ocurre a separaciones entre placas extremadamente pequeñas cerca de $0,5nm$ y alrededor de $1nm$, respectivamente.

c) **DLVO falla cualitativa y cuantitativamente.** Esta ecuación tiende a sobre estimar los valores de la presión de hinchamiento. Sin embargo, como se puede apreciar en la Fig. (III. 16), en poros

a separaciones cercanas de 0.5nm, para 1M, HNC tiene el valor de presión mucho más alto y las demás se quedan rezagadas.

Finalmente, al incrementar el potencial hasta **100mV** y variar la concentración del medio como se presenta en las figuras (III.17), y (III.18); se nota, como era de esperarse un aumento no lineal del efecto electrostático.

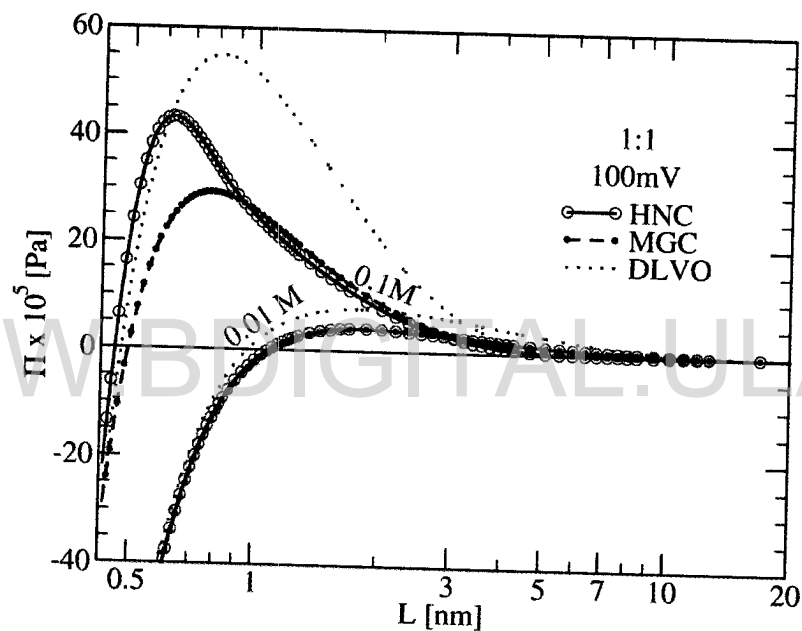


Figura III.17. Presión de hinchamiento, Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a concentraciones 0.01 y 0.1M. $T=298,15K$ y $\psi_0=100mV$. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20} J$.

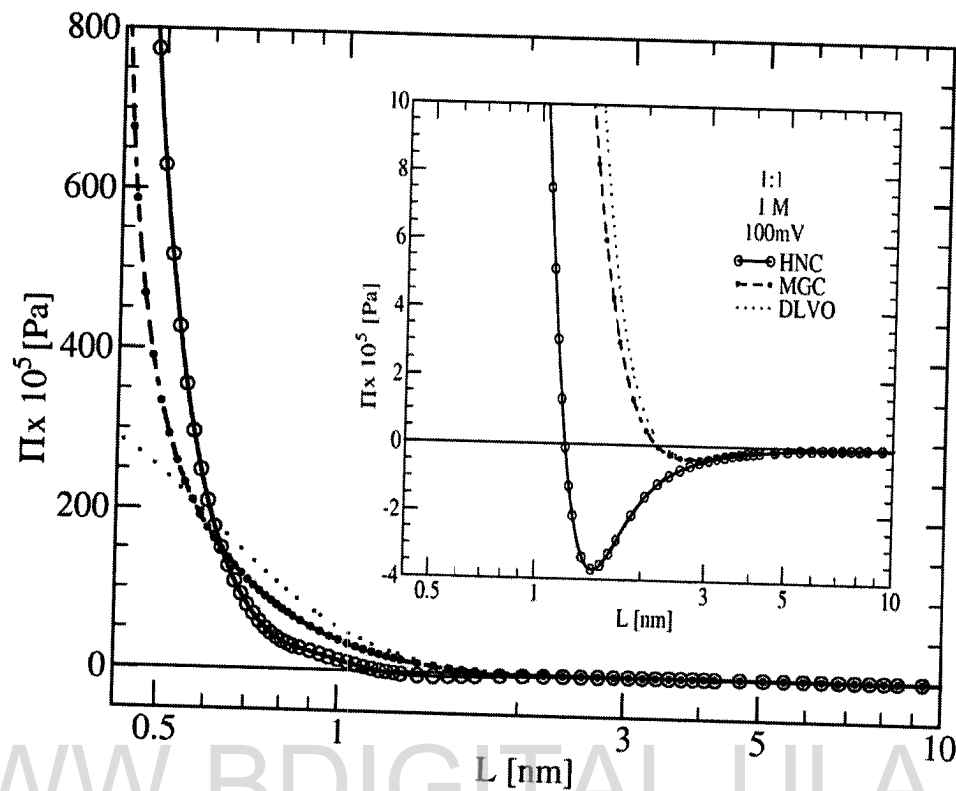


Figura III.18. Presión de hinchamiento, Π , entre placas cargadas inmersas en solución electrolítica, en función de la distancia entre las placas L , a $1M$. $T=298,15K$ $\psi_0=100mV$. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20} J$

En general, se puede apreciar que las diferencias entre la presión de hinchamiento calculada para sistemas cargados y sumergidos en medio electrolítico; se incrementan con la concentración y el potencial de superficie. Sin embargo, estas discrepancias suelen ser realmente significativas a separaciones entre placas muy pequeñas, suspensiones muy concentradas en arcillas, donde los efectos por tamaño de ión son determinantes.

No obstante, en algunos casos los efectos electrostáticos son fuertemente opacados por las fuerzas atractivas de van der Waals, tal es el caso a altas concentraciones y $25mV$ donde el efecto atractivo presentado por HNC en su componente electrostática es absorbida por el fuerte predominio de las fuerzas de van de Waals. Lo contrario ocurre a potenciales de 50 y $100mV$ donde el carácter atractivo predicho por HNC es reforzado mostrando claramente el dominio de las fuerzas electrostáticas sobre las atractivas muy diferente a las demás teorías cuyos efectos electrostáticos predichos sucumben progresivamente con las atractivas a medida que la separación entre placas disminuye.

Por su parte, DLVO a pesar de dar tendencias similares bajos potenciales y concentraciones, no arroja valores aproximados sino en sistemas donde la separación entre placas son relativamente grandes o en condiciones donde las fuerzas de van der Waals predominan fuertemente sobre las electrostática tal como ocurre a bajo potencial y alta concentración, es decir a 25mV y 1M. Sin embargo, a medida que se incrementa el potencial y la concentración puede conseguirse valores de la presión de hinchamiento similares a HNC a separaciones entre placas tan cercanas como 1.5nm aproximadamente, como en el caso de 0.1M y 100mV, debido a compensación de errores como se comentó en el capítulo anterior.

4.- Conclusiones

En el caso de estudio en este trabajo, correspondiente a sistemas cargados se ha podido evidenciar, que la inclusión del efecto del tamaño de iones puede conllevar a la predicción de un comportamiento atractivo en la presión electrostática cuando teorías que no consideran el mismo determinan un carácter opuesto, es decir, repulsivo. Sin embargo, otros efectos como las fuerzas atractivas de van der Waals considerados en el fenómeno global de la presión de hinchamiento de una arcilla pueden conllevar a realzar estas diferencias como se vio en el presente capítulo o simplemente opacarlos por su fuerte predominio. En todo caso, esto implica la obligatoriedad no sólo de considerar ambos efectos, electrostáticos y de van der Waals, sino de saber estimar los rangos de aplicación de una ecuación en donde los efectos de tamaños de los iones y o partículas pueden ser relevantes para la buena determinación de una propiedad macroscópica como la presión de hinchamiento.

15. Laxton P. B., Berg J. C. "Relating clay yield stress to colloidal parameters". J. Colloid Interface Scie. 296: 749 – 755. 2006

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

CAPÍTULO IV

DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL CONSTANTE: EFECTO DEL TAMAÑO DEL ELECTROLITO Y ESPESOR DE PLACAS

1.- Introducción

Una de las características esenciales en todo tipo de arcilla es el grado de sustitución isomórfica, esto es, el reemplazo de un átomo por otro en la estructura del compuesto sin alterar la forma del cristal. Esta es la principal causa de la diversidad de estos materiales y de una de las propiedades relevantes de las arcillas, como lo es la densidad de carga, σ , en sus placas. La sustitución isomórfica es, en consecuencia, la responsable de la imposibilidad de encontrar en la naturaleza dos especímenes de arcillas idénticas en estructura y composición química [1]. Por lo tanto, es entendible la diversidad de potenciales electrostáticos, ψ , generados en sistemas arcillosos y de lo exclusivo de esta propiedad, la cual no debe fijarse arbitrariamente sin tenerse en cuenta que varía con la especie y dentro de estas mismas también suelen haber diferencias. Además, la carga superficial depende solamente de la estructura de la arcilla y del posible intercambio iónico, el cual es minimizado a altos valores del pH. Por otra parte tanto el potencial superficial, ψ_0 , como el potencial zeta, ζ , son altamente dependientes del ambiente químico en las cercanías de la interface y variarían significativamente con el cambio de distancia entre las placas.

Si bien esta diferencia de mantener la condición ψ_0 o σ constantes resulta irrelevante cuando el espesor de las placas cargadas es infinito, para los valores finitos del espesor, las condiciones de contorno dan una clara diferencia.

Tomando en consideración lo anteriormente expuesto, se puede inferir la necesidad de conocer esta propiedad para poder tomar valores más ajustados a la realidad; en lugar de proponer un valor del potencial de superficie arbitrario para cualquier tipo arcilla, sin considerar sus características. Por lo tanto, en esta etapa del trabajo, la densidad de carga superficial será el parámetro a considerar fijo y característico del material de estudio.

En este capítulo se presentan las variaciones de la presión de hinchamiento π , calculada al considerar la carga superficial σ constante en función de la separación de placas L y la concentración de electrolito. Por su parte, el potencial superficial será función de estas variables,

Licencia Creative Commons:

97

Los potenciales químicos dentro y fuera del poro interno se consideran en equilibrio. Por lo tanto, al igual que las propiedades fisicoquímicas de un ión ubicado a una distancia x entre placas se determinan a través del potencial químico en el reservorio [2,3] como se mostro en el capítulo precedente.

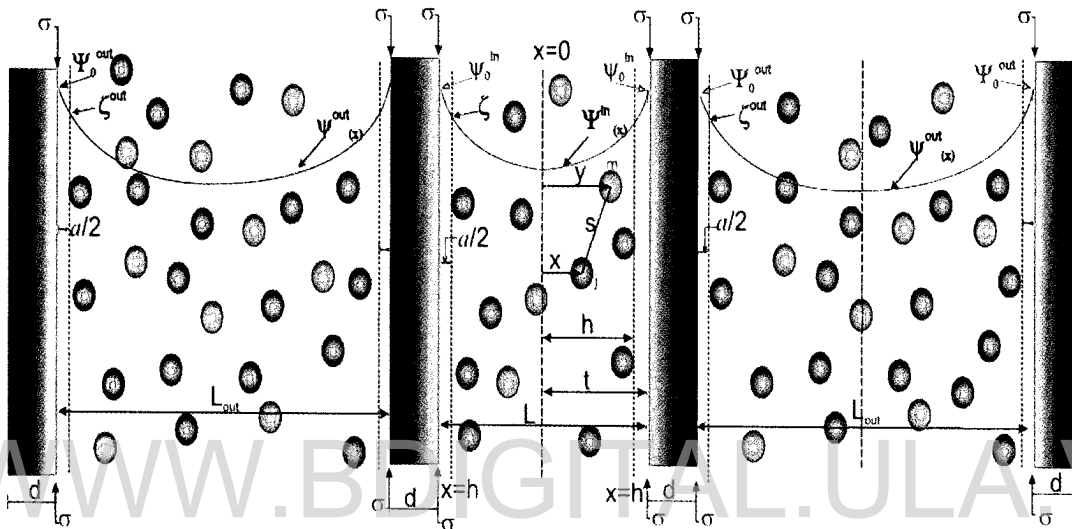


Figura IV.1. Modelo III: Modelo Primitivo Restringido Modificado para HNC y MGC. La carga σ es constante para cualquier valor de L . El espesor d es finito, del orden de 1nm, y el diámetro iónico es $a=0.425$ nm. L_{out} es del orden de 1000a. $\psi_0=\psi_0(L, \sigma)$ no es constante. La región entre 0 y h se denomina "in", mientras que la zona para x entre $X_0=L/2+d+a/2$ y $L_{out}/2$ se denomina "out".

2.1. Teoría Hypernetted Chain (HNC) para el Modelo de Tamaños y Espesor Finito.

La resolución de la teoría HNC para este modelo se hace al considerar el tamaño como esferas rígidas y considerar las correlaciones ión-ión más allá de la distancia máxima de acercamiento. A diferencia del modelo explicado en el capítulo anterior, las placas estarán en interacción con otro par externo y la solución iónica dentro estará en equilibrio con la solución afuera, como se describió anteriormente, en la Fig.(IV.1).

El sistema de ecuaciones es similar al empleado en el capítulo precedente para la teoría HNC a Potencial constante. Sin embargo, el potencial electrostático será diferente dentro y fuera del poro principal (poro central), por lo que dentro se tiene, a una posición $x < h$ [4-5]

$$\psi_{in}(x) = -\frac{1}{\epsilon} \left[\frac{L}{2} \sigma_{in} + \left(\frac{L}{2} + d \right) \sigma_{out} \right] - \frac{1}{2\epsilon} \int_0^{\infty} (|x-y| + x+y) \rho_c(y) dy \quad (IV.1)$$

donde $\rho_c(y)$, la densidad de carga local en solución:

$$\rho_c(x) = \sum_i z_i e \rho_i(x) \quad (IV.2)$$

En el caso específico de estudio, dispersiones de arcillas tipo *Montmorillonitas*, $\sigma_{in} = \sigma_{out} = \sigma$, por lo que la Ec. (IV.1) [4,5] se transforma a:

$$\psi_{in}(x) = -\frac{1}{\epsilon} [(L+d)\sigma] - \frac{1}{2\epsilon} \int_0^h (|x-y| + x+y) \rho_c^{in}(y) dy + \frac{1}{\epsilon} \int_{x_0}^{\infty} y \rho_c^{out}(y) dy \quad (IV.3)$$

donde $X_0 = L/2 + d + a/2$. El potencial electrostático promedio fuera de las placas internas a una posición $x > X_0$ es:

$$\psi_{out}(x) = -\frac{1}{2\epsilon} \int_{x_0}^{\infty} (|x-y| + y-x) \rho_c^{out}(y) dy \quad (IV.4)$$

Se asume que el potencial afuera de las placas se hace cero al alejarse de las paredes, mientras que dentro de las mismas siempre es finito. Esto ocurre especialmente en casos donde las placas están muy cercanas entre sí. Además, la densidad superficial de carga local, paralela a la superficie, está relacionada con el potencial a través de su derivada, la cual se hace cero en la mitad de las placas, por simetría.

Un aspecto importante que resulta de mantener la carga constante, es que, como se expresa en la Ec.(IV.2), el potencial electrostático medio entre las placas, depende del perfil de densidad de carga en la zona externa ρ_c^{out} . Otro aspecto fundamental es que la electroneutralidad total se mantiene pero no así la local [6]. Esto es, si se define σ'_{in} como la "carga local difusa interna" correspondiente al tramo "h", es decir la carga repartida entre $x=0$ hasta $h = L/2 - a/2$ como

$$\sigma'_{in} = \int_0^h \rho_c^{in}(y; L) dy \quad (IV.5)$$

Entonces $\sigma_{in} \neq -\sigma'_{in}$. Esta carga es comúnmente denominada la carga en la doble capa eléctrica. De la misma forma se obtiene la "carga difusa externa" como σ'_{out} , que es la carga correspondiente

al intervalo entre la parte externa de la placa, $X_0=L/2+d+a/2$, y el seno de la solución en el infinito , $\frac{L_{out}}{2} \rightarrow \infty$.

$$\sigma'_{out} = \int_{X_0}^{\infty} \rho_c^{out}(y; L) dy \quad (IV.6)$$

Esta tampoco balancea la carga en la pared exterior $\sigma_{out} \neq -\sigma'_{out}$. En cambio, siempre se cumple que

$$\sigma_{in} + \sigma_{out} = -\sigma'_{in} - \sigma'_{out}$$

Las relaciones de potencial electrostáticos de superficie ψ_0 , y potencial zeta en la distancia de máximo acercamiento ζ , dentro y fuera del poro planar son:

De la Ec.(IV.4), el potencial zeta, ζ^{out} , para $x = X_0 = L/2 + d + a/2$

$$\zeta^{out} = \frac{1}{\epsilon} X_0 \sigma'_{out} - \frac{1}{\epsilon} \int_{X_0}^{\infty} y \rho_D^{out}(y) dy \quad (IV.7)$$

El potencial de superficie en la cara del lado externo al poro central, evaluando la Ec.(IV.4) en $x=L/2+d=X_0-a/2$, es

$$\psi_0^{out} = \zeta^{out} - \frac{1}{\epsilon} \frac{a}{2} \sigma'_{out} \quad (IV.8).$$

De la Ec.(IV.3), (IV.7) y (IV.8), en la cara interna del poro central y el plano de contacto, $x=L/2$ y $x=L/2-a/2=h$, se tiene respectivamente

$$\psi_0^{in} = \psi_0^{out} - \frac{1}{\epsilon} d(\sigma'_{out} + \sigma_{out}) \quad (IV.9)$$

$$\zeta^{in} = \left\{ \psi_0^{out} - \frac{1}{\epsilon} d(\sigma'_{out} + \sigma_{out}) \right\} + \frac{1}{\epsilon} \frac{a}{2} \sigma'_{in} \quad (IV.10)$$

De donde

$$\zeta^{in}(L) = \psi_0^{in}(L) + \frac{1}{\epsilon} \frac{a}{2} \sigma'_{in}(L) \quad (IV.11)$$

La electroneutralidad total, $\sigma_{in} + \sigma_{out} = -(\sigma'_{in} + \sigma'_{out})$, permite re-escribir la Ec.(IV.9) como

$$\psi_0^{in} = \psi_0^{out} + \frac{1}{\epsilon} d[\sigma'_{in} + \sigma_{in}] \quad (IV.12).$$

$$\psi_0^{in} = \zeta^{in} - \frac{1}{\epsilon} \frac{a}{2} \sigma'_{in} \quad (IV.13).$$

Las Ec.(IV.9) y (IV.12) dicen que el potencial superficial no es constante, $\psi_0^{in}(L) \neq \psi_0^{out}(L_{out})$, cuando la electroneutralidad no se cumple, o viceversa, y que la electroneutralidad local sólo se cumple cuando el potencial es constante. Otra observación pertinente para la interpretación de data de materiales arcillosos, es que la Ec.(IV.11) muestra que el potencial zeta no es una característica intrínseca del material, sino que depende de la separación L y por tanto de la concentración o fracción volumétrica de la arcilla.

De acuerdo al modelo presentado, se puede determinar la presión neta electrostática entre dos placas cargadas de área infinita, por la diferencia entre la presión sobre la parte interna de las placas, $P_{in}(L)$, menos la presión sobre la parte externa $P_{out}(L)$ [4-5, 7-9], esto es:

$$P_{el}(L) = P_{in}(L) - P_{out}(L) \quad (IV.14)$$

donde

$$P_{in}(L) = -\frac{1}{2\epsilon} \sigma'_{in}{}^2 + kT\rho^{in}\left(\frac{a}{2}\right) \quad (IV.15)$$

y

$$P_{out}(L) = -\frac{1}{2\epsilon} \sigma'_{out}{}^2 + kT\rho^{out}\left(\frac{a}{2}\right) \quad (IV.16)$$

En las Ecs. (IV.15 - IV.16), la cantidad $\rho(a/2) = \sum_{m=1}^n \rho_m(a/2)$ es la densidad total en el contacto superficial. Los valores del contacto en las caras internas y externas del poro, dependen de la separación entre las placas L y de la escogencia de tamaño del poro de reservorio L_{out} , o sea

$$\rho^{in}\left(\frac{a}{2}\right) = \rho^{in}\left(x = \frac{L}{2} - \frac{a}{2}; L, L_{out}\right)$$

$$\rho^{out}\left(\frac{a}{2}\right) = \rho^{out}\left(y = \frac{L}{2} + d + \frac{a}{2}; L, L_{out}\right)$$

La diferencia entre las Ec. (IV.15) y (IV.16) produce:

$$P_{el}(L) = -\frac{1}{2\epsilon}\sigma'_{in}{}^2 + kT\rho^{in}\left(\frac{a}{2}; L\right) - \left(-\frac{1}{2\epsilon}\sigma'_{out}{}^2 + kT\rho^{out}\left(\frac{a}{2}; L\right)\right) \quad (IV.17)$$

o recolectando términos:

$$P_{el}(L) = P_{Cinético}(L) + P_{Maxwell}(L), \quad (IV.18)$$

donde

$$P_{Cinético}(L) = kT\left[\rho^{in}\left(\frac{a}{2}\right) - \rho^{out}\left(\frac{a}{2}\right)\right], \quad (IV.19)$$

$$P_{Maxwell}(L) = -\frac{1}{2\epsilon}\left[\sigma'_{in}{}^2 - \sigma'_{out}{}^2\right] \quad (IV.20)$$

Sustituyendo se obtiene:

$$P_{el}(L) = -\frac{1}{2\epsilon}\left[\left\{\int_0^h \rho_c^{in}(y; L) dy\right\}^2 - \left\{\int_{x_0}^{\infty} \rho_c^{out}(y; L) dy\right\}^2\right] + kT\left[\rho^{in}\left(\frac{a}{2}\right) - \rho^{out}\left(\frac{a}{2}\right)\right], \quad (IV.21)$$

2.2. Teoría de Gouy Chapman Modificado (MGC) para densidad de carga superficial constante y espesor de placas finitas

A diferencia del modelo II de MGC explicado en el capítulo anterior, en este caso las placas estarán ubicadas dentro de otro par como se describió anteriormente y se muestra en la figura IV.2, a continuación.

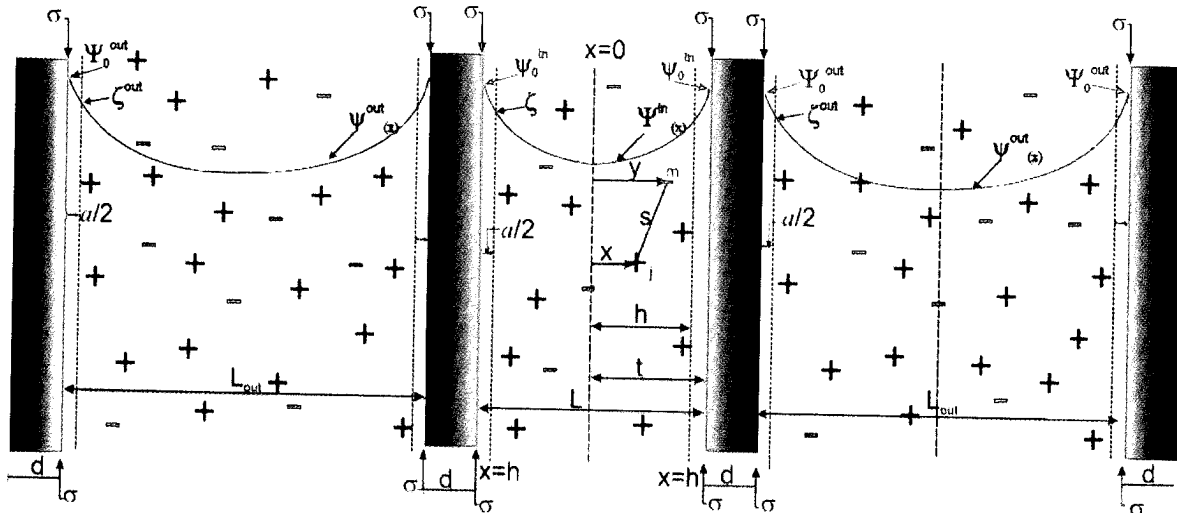


Figura IV.2. Modelo IIIa: Modelo Primitivo Restringido para MGC a carga constante. Como en la Fig. (IV.1), se mantiene d y la distancia de máximo acercamiento $a/2$ finitos, pero los iones son puntuales. Se toman en cuenta las interacciones coulombicas a través de las paredes.

La única diferencia se nota en que los iones son puntuales para efectos de la correlación ión-ión, aunque se mantiene una distancia de máximo acercamiento a las placas. La resolución del modelo para esta teoría se hace partiendo de

$$\rho_j(x) = \rho_j e^{-\beta(V_j^s + z_j e \psi(x) - J_j(x))} \quad (IV. 22),$$

al despreciar las correlaciones ión-ión ($J_j=0$) y el tamaño de los iones ($a=0$) más allá de la distancia máxima de acercamiento. Por lo que la Ec. (15) se transforma a

$$\rho_i(x) = \rho_i e^{-\beta z_i e \psi(x)},$$

comúnmente conocida como factor de Boltzmann.

Al asignar una distancia finita de máximo acercamiento de los iones a la superficie cargada en la teoría de Gouy & Chapman (GC), se incluye el efecto de interacción ión – superficie, que permite un potencial de pared dura $V_i^s(x)$:

$$\rho_i^{MGC}(x) = \begin{cases} 0 & x < a/2 \\ \rho_i e^{-\beta z_i e \psi^{MGC}(x)} & x \geq a/2 \end{cases} \quad (IV. 23)$$

Licencia Creative Commons:

Bajo estas condiciones y tomando el límite de la ecuación de HNC, explicada anteriormente los cálculos para MGC se pueden realizar con el mismo programa de HNC (QUIFFIS-HNC-SIGMA.f) con una opción que hace $J_i=0$.

La teoría MGC usualmente se desarrolla resolviendo la ecuación diferencial que se obtiene, partiendo de la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{\rho_c}{\epsilon}(x) \quad (\text{IV. 24}),$$

donde $\rho_c(x)$ es la densidad de carga local definida anteriormente. Para $x>a/2$

$$\rho_c(x) = \sum_i z_i e \rho_i(x) = \sum_i z_i e \rho_i^{\text{bulto}} e^{-\beta z_i e \psi^{\text{MGC}}(x)} \quad (\text{IV. 25}).$$

Sin embargo, la complejidad del modelo IIIa de la Fig. (IV.2) dificulta la programación en MATEMATICA y ello no representa ninguna ventaja frente a la típica programación en FORTRAN o C. La presión electrostática para esta teoría se calcula, entonces, a través de la misma Ec. (14), que se usa para HNC, pero con el perfil de densidad que se obtiene al despreciar las correlaciones ión-ión ($J_i=0$) y el tamaño de los iones ($\sigma =0$), tal como se hizo para el caso del potencial electrostático.

2.3. Aproximación de Derjaguin (DLVO) para densidad de carga superficial constante

El modelo implementado en esta teoría sigue siendo la misma expuesta en el capítulo III, con placas de espesor infinito y iones puntuales, siendo su parte electrostática expresada en la siguiente ecuación

$$P_{el}^{DLVO} = 64 \cdot kT \cdot \rho_{sal} \cdot \gamma_0^2 e^{-\kappa L} \quad (\text{IV. 23}).$$

Sin embargo, el término

$$\gamma_0 = \tanh \frac{ze_j \psi_0}{4kT} \quad (\text{IV. 24})$$

contiene el potencial electrostático superficial, útil en casos donde este se mantiene constante. Sin embargo, como se comentó previamente, en este capítulo, se desea insertar el valor de carga superficial constante como se cree ocurre en las arcillas, por lo tanto se hace necesario emplear

otra ecuación que permita hacer el cambio de carga superficial a potencial de superficie. Esto se hace bajo las suposiciones a la teoría comentadas en el Capítulo II, en las que el potencial de superficie se determina considerando cada placa por separada, es decir, como si estuviese cada una aislada. Para este caso la solución a la ecuación de Poisson-Boltzmann realizada por Gouy y Chapman (ec. (25)) es:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \kappa^2 \cdot \sinh(\varphi(x)) \quad (\text{IV. 25}),$$

Donde $\varphi(x) = \beta z$ e $\psi(x)$. Al manipular algebraicamente e integrar para el caso de una placa aislada, se obtiene:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \kappa^2 [e^{-ze\psi/2kT} - e^{ze\psi/2kT}]^2 \quad (\text{IV. 26}),$$

sabiendo que cerca de la superficie cuando $x=0$, (ver fig. (II.3))

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = -\frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{IV. 27}).$$

Al combinar las ecs. (25) y (26) y resolver se obtiene

$$\sigma = \frac{2\kappa \epsilon kT}{ze} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \quad (\text{IV. 28})$$

o recordando la definición de κ

$$\sigma = (8\epsilon kT \rho_{sal})^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \quad (\text{IV. 29})$$

al colocar el potencial de superficie en función de la densidad de carga superficial, parámetro conocido de la arcilla, se obtiene, invirtiendo la Ec. (IV.29):

$$\psi_0 = \frac{2kT}{ze} \sinh^{-1}[\sigma(8\epsilon kT \rho_{sal})^{-1/2}] \quad (\text{IV. 30}).$$

La ec. (30) será empleada para convertir la densidad de carga superficial a potencial de superficie y poder utilizar la ec. (23), conocida como la aproximación de Derjaguim, que junto con las fuerzas

de van der Waals se les ha denominado fuerzas de DLVO. Esta ecuación es comúnmente presentada en los textos de coloides como Hiemmenz [10] entre otros.

3.- Resultados y Discusión:

En la Tabla IV.1 se muestra un cuadro resumen de las fórmulas necesarias para el cálculo de la presión de hinchamiento. En la Sección 3.1 se analiza la contribución de las fuerzas de dispersión van der Waals. En las secciones subsecuentes se estudian los efectos sobre la presión de hinchamiento de: el espesor de las placas, d (sección 3.2), la concentración del electrolito ρ_{sal} (sección 3.3), de la carga superficial σ (sección 3.4)

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

TABLA IV.1.- Comparación resumida de las aproximaciones para la componente eléctrica del tensor de presión entre dos placas planas a CARGA CONSTANTE.

CONDICIONES DE VALIDEZ		
TEORIA y MODELO	CRITERIOS	FORMULAS
HNC MODELO III	iones de tamaño finito + correlaciones entre iones+ correlación a través de las paredes (d finito) a=0.425nm; d≈1 nm	$\frac{P_{et}}{kT\rho_{sal}} = -\frac{1}{2\epsilon} \frac{[\sigma'_{in}{}^2 - \sigma'_{out}{}^2]}{kT\rho_{sal}} + \frac{[\rho(\frac{a}{2}; L) - \rho(\frac{a}{2}; \infty)]}{\rho_{sal}}$ $P_{vdw} = \frac{A}{6\pi L^3} \left[\frac{1}{L^3} + \frac{1}{(L+2d)^3} - \frac{2}{(L+d)^3} \right]$ $\rho_j(x) = \rho_j e^{-\beta(v_j^s + z_j e \psi(x) - J_j(x))}$ $\sigma'_{in}(L) = e \int_0^h \rho_D^{in}(L; x) dx$ $\sigma'_{out}(L) = e \int_{x_0}^{\infty} \rho_D^{out}(y) dy$
GC MODELO IIIa	iones puntuales en el seno de la solución. Plano de máximo de acercamiento a/2 . Diámetro=0. Grosor d [MODELO III a] [electrolito 1: 1; σ baja (<0.1 C/m ²) ρ bajo(<0.01M);]	Igual que HNC, pero ρ _j (y) es calculado con J _j (y)=0
DLVO MODELO I	iones puntuales + Superposición + σ muy baja (<0.01 C/m ² , bajo potencial (<25 mV) + espesor d infinito[MODELO I] [a=0; d=∞; ρ muy bajo(<0.001M)]; L muy grande(>50nm); σ muy baja (<0.01 C/m ²) φ ₀ bajo (<<1)]	$\frac{P_{et}}{kT\rho_{sal}} = 64\gamma_0^2 e^{-\kappa L}$ $P_{vdw} = -\frac{A}{6\pi} \left(\frac{1}{L^3} \right)$ $\gamma_0 = \tanh \frac{\varphi_0}{4}$ $\varphi_0 = 2 \sinh^{-1} \left(\frac{ze\sigma}{2\kappa ekT} \right)$

3.1 Fuerzas de van der Waals para placas de espesor finito

Como se ha planteado en capítulos anteriores, la presión de hinchamiento tomada en este trabajo, contiene las contribuciones electrostáticas y de van der Waals. En el caso de este trabajo y particularmente en este capítulo, se ha decidido considerar el espesor de las placas tanto en el cálculo de la contribución electrostática como en la de van der Waals, por lo que los bloques o placas de espesor infinito cambiarán de geometría a placas de espesor finito d , en cuyo caso las ecuaciones correspondiente son [10]:

$$P_{vdw} = -\frac{A}{6\pi} \left[\frac{1}{L^3} + \frac{1}{(L+2d)^3} - \frac{2}{(L+d)^3} \right] \quad (IV.30),$$

mientras que la presión de hinchamiento para cada aproximación será:

$$\Pi^{approx} = P_{el}^{approx}[L, a] - \frac{A}{6\pi} \left(\frac{1}{L^3} + \frac{1}{(L+2d)^3} - \frac{2}{(L+d)^3} \right) \quad (IV.31).$$

En el caso de DLVO la parte atractiva no considera el espesor de placas en cuyo caso la ecuación será:

$$\Pi^{DLVO} = P_{el}^{DLVO}[L, a] - \frac{A}{6\pi} \left(\frac{1}{L^3} \right) \quad (IV.32).$$

En la Fig. (IV.3) se presenta el efecto de espesor de placas en las contribuciones atractivas de van der Waals, de la cual se puede notar lo siguiente:

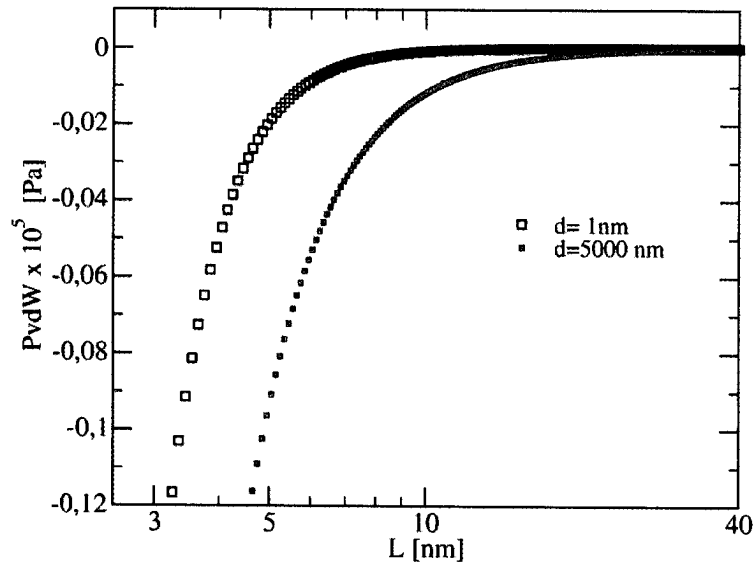


Figura IV.3. Presión debido a las fuerzas de van der Waals entre placas de espesor finito con constante de Hamaker de $A=2.2 \times 10^{-20}$ J. Se compara la fuerza P_{vdW} de la Ec.(IV.30) para dos valores del grosor d . d infinito se toma como 5000nm.

- Su comportamiento es siempre monótonico y negativo (fuerza atractiva),
- Aumentando cúbicamente en valor absoluto con la disminución de la separación entre bloques o placas.
- La atracción van der Waals disminuye al disminuir el espesor de las placas. Lo cual es sumamente importante, pues de ello depende el balance de fuerzas de corto y largo alcance (vdW y electrostática).
- Las discrepancias entre las ecuaciones entre bloques (placas de espesor infinito) y placas de espesor finito d , pueden notarse del gráfico para separaciones menores a 30 nm.

3.2.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con el espesor de placas d :

En esta sección se estudiará el efecto del espesor d , en dos condiciones extremas de carga y concentración. La primera a baja carga ($\sigma = 0.001125$ C/m²) y baja concentración ($\rho_{sal}=0.0001$ M), donde MGC y aún DLVO deben ser válidas. La segunda a alta concentración ($\rho_{sal}=1$ M) y alta carga superficial ($\sigma = 0.17$ C/m²), donde MGC difiere cualitativamente de HNC.

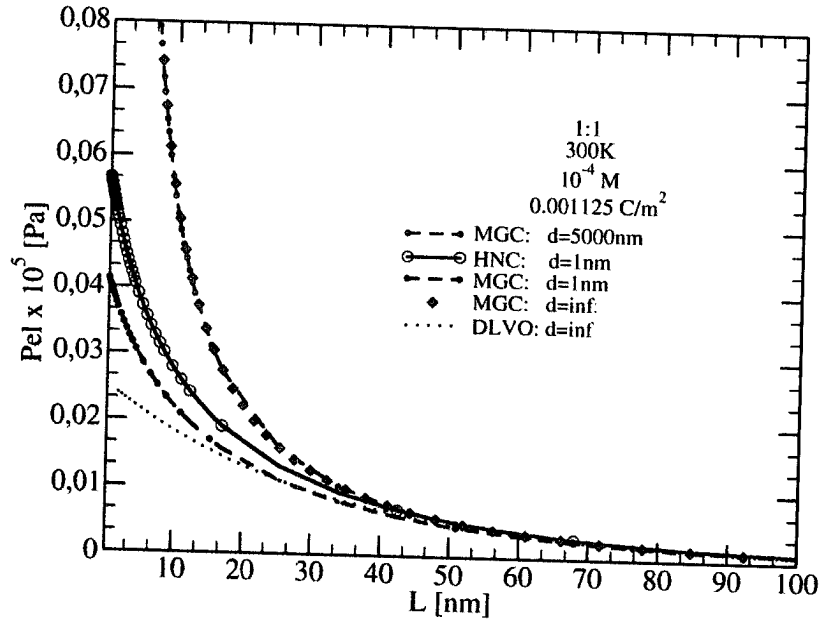


Figura IV.4. Efecto del espesor de placas en la presión electrostática de sistemas con densidad de carga superficial constante de 0.001125 C/m^2 , en solución electrolítica de 0.0001M en función de la distancia entre las placa, a 300K .

En la Fig. (IV.4), se presenta el caso para sistemas con cargas de superficie de platos y concentración de sal tipo 1:1 muy baja de 0.001125 C/m^2 y 10^{-4} M , respectivamente a 300K . En él, se puede observar las diferencias entre los modelos descritos en este capítulo, los cuales consideran el espesor de placas, con los modelos presentados en el capítulo anterior. Una de las particularidades entre estos, ocurre entre la teoría MGC, en donde a pesar de desprejarse el tamaño de iones se aprecian los efectos por espesor de placas "d". Esto puede observarse al comparar las curvas roja (-○-○-○-) y negra de trazos discontinuos con puntos (-◆-◆-◆-), correspondientes a MGC a $d=5000$ y 1 nm , respectivamente. Cuando las placas tienen un espesor de 1nm , los puntos cargados, iones puntuales, tienden a percibir la carga de otros que se encuentran del otro lado de la pared de la arcilla tal como se ha considerado en la ejemplificación de la Figs (IV.1) y (IV.2). Sin embargo, este hecho pareciera ser notable sólo en sistemas de placas cuya separación, para el ejemplo de la Fig. (IV.4), son menores a 50nm aproximadamente, donde las distancias entre iones de un lado del plato con respecto al otro, aún son significativos para percibir sus cargas. Más allá de esta distancia, las cargas de un lado de las placas con respecto al otro, son poco influyentes de tal manera que las curvas de MGC a $d=1$ y 5000nm tienden a unirse

en una sola mostrando que, para esas separaciones, los efectos por espesor de placas son casi nulos.

Por otra parte, el modelo de la figura Fig (IV.2), se hace semejante al Modelo II, del capítulo III, con espesor de placas infinitas, Fig (III.1) del capítulo anterior, al hacer el espesor del primero tan grande como sea posible. En este caso el valor del espesor de placas es de 5000 nm, el cual suele ser mucho mayor que la distancia de separación entre placas. La semejanza entre ambos modelos se observa nuevamente en la Fig.(IV.4), entre las curvas rojas, de trazo discontinuo (---o---o---o), evaluada como una ecuación integral con el programa en FORTRAN QUIFFIS-MGC-Sigm.f, con $J_1=0$, y la de romboides, evaluada como una ecuación diferencial con el programa de MATEMATICA, QUIFFIS-MGC-MAT.nb. La concordancia mostrada es una prueba de la consistencia, teórica y numérica de los métodos empleados.

Esta figura muestra el contexto fino en el cual se ha desarrollado el modelo presentado en este capítulo, generalizando aún más el fenómeno físico de placas cargadas inmersas en solución electrolítica, refinando el modelo y por ende el cálculo hacia determinación de la presión electrostática. Por lo tanto, para cambiar de modelos dentro de una misma teoría, es fácil partir de los modelos más generales de este capítulo y hacer las restricciones correspondientes. Por ejemplo, solamente hace falta fijar un espesor de placas suficientemente grande como el propuesto en este caso de 5000 nm, aunque ya a $d=100$ nm los efectos desaparecen.

Los efectos por desprecio del tamaño a del ión en la solución, también pueden notarse en la Fig. (IV.4), al comparar las curvas de HNC y MGC a $d=1$ nm, correspondiente a las negras de trazo continuo con círculo blanco (—o—o—o) y la de trazo discontinuo con puntos (---o---o---o). Para este caso, el desprecio del tamaño de ión suele afectar el cálculo de la presión electrostática al predecir valores menores que los determinados por HNC en sistemas cuyas separaciones son menores a 50nm aproximadamente. En separaciones mayores a esta, los efectos de tamaño de ión tienen poca contribución, al punto que los valores de presión electrostática tienden a ser semejantes entre estas teorías, sobre todo para electrolitos de baja carga, 1-1.

Por último, se presenta la contribución electrostática de la teoría de DLVO, la cual, como se ha comentado en capítulos previos desprecia el tamaño de iones, considera espesor de placas infinito, implementa el criterio de superposición y además asume potenciales bajos. Estas suposiciones erróneas en este sistema, cuyo potencial de superficie es cercano 45mV, tiende a mostrar discrepancias para sistemas de placas cuyas separaciones son menores a 50nm, lugar donde los efectos despreciados por esta teoría han mostrado previamente son relevantes y muy significativos para el valor de la presión electrostática.

Licencia Creative Commons:

112

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Los efectos del espesor de placa en la Presión de Hinchamiento, se puede observar en la Fig. (IV. 5). A pesar de las discrepancias mostradas en figuras anteriores entre las contribuciones electrostáticas y de van der Waals al considerar espesor de placas, en el caso de MGC, en sistemas de alta carga y alta concentración de electrolito, 0.17C/m^2 y 1M respectivamente, los efectos por espesor de placa muestran poca relevancia en la presión de hinchamiento. En sistemas cuyas separaciones entre placas están aproximadamente entre 1.5 a 2 nm las diferencias son pequeñas, pues las curvas se cruzan; esto puede notarse al observar la curva roja y negra de trazo discontinuo con puntos de la Fig (IV.5). El apantallamiento entre las cargas de las placas y los iones es fuerte debido a la alta concentración de las dos partes, disminuyendo los efectos de los campos eléctricos entre cargas de moderadas a largas distancias, en consecuencia, para MGC, suele ser casi despreciable el efecto de espesor de placas. Sin embargo debe notarse que el mínimo, con valores negativos, mostrado por MGC con d infinito (curva -o-o-o-roja) desaparece cuando se toma en cuenta el espesor de la placa (curva -•-•-•-negra). En la interpretación de data experimental este comportamiento induce errores graves. Así, empleando MGC el modelo más realista, con $d=1\text{nm}$, indica que la solución es estable, mientras que el modelo con d infinito predice una floculación de la dispersión. Cuando en verdad al usar la teoría y el modelo correcto (HNC y $d=1\text{nm}$) se predeciría una floculación, pero con distancias de equilibrio menores.

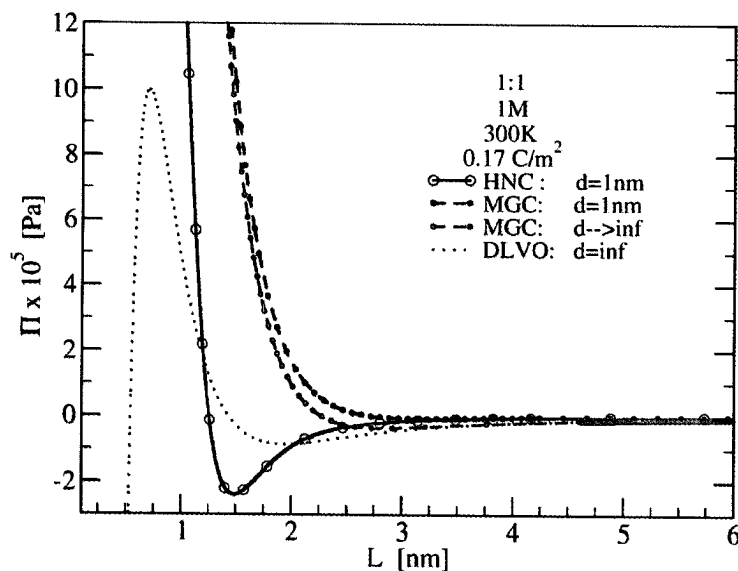


Figura IV.5. Valores de Presión de hinchamiento calculadas para arcillas tipo Otay, $\sigma=0.17\text{C/m}^2$, en solución electrolítica 1M y 300K . $A=2.2\times 10^{-20}\text{J}$.

Licencia Creative Commons:

113

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Sin embargo, las discrepancias entre MGC y HNC son debidas en este caso más a los efectos de tamaño de ión como se demostró en el capítulo anterior y se estudiará también en secciones posteriores. Por su parte, DLVO tiende a predecir comportamiento contrario a MGC y HNC en sistemas cuyas separaciones entre placa son menores a 2.5nm aproximadamente. Para estos sistemas, DLVO tienden a arrojar valores de presión de hinchamiento atractivos en lugar de ser repulsivos y viceversa lo que demuestra lo erróneo de usar esta teoría. DLVO predice la floculación al igual que HNC. Sorprendentemente, el usar un mal modelo ($d=\infty$, $\alpha=0$) junto a malas suposiciones (superposición, carga pequeña, linealización, ausencia de correlación) da una mala teoría con buenos resultados. El comportamiento cualitativo mostrado por la teoría DLVO en la Fig. (IV.5), la curva roja punteada es el comportamiento mostrado y aceptado en los libros textos, que hablan de mínimos y máximos primarios y secundarios, confundiendo al lector desprevenido.

3.3.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con la concentración de electrolito P_{sal}

En esta sección se presenta el comportamiento de la presión de hinchamiento calculada por las teorías HNC, MGC según modelos del capítulo, considerando la densidad de carga superficial de arcillas. Los siguientes resultados son obtenidos para condiciones que corresponden a sistemas de dispersión de arcillas del tipo esmectitas de Otay [11] y bentonita de Wyoming [12], cuyas densidades de carga son 0,17 y 0,116 C/m², respectivamente. Ambos materiales se caracterizan por poseer una alta proporción de *monmorillonita*. Los sólidos se encuentran sumergidos en medio acuoso, a concentraciones de electrolito 1:1, entre 10⁻² y 1M a 300K. Para esta temperatura se ha estimado que la constante dieléctrica del agua es de 78,08. La constante de Hamaker estimada por Israelachvili [13] para sistemas arcillosos es de 2,20 x 10⁻²⁰J. Mientras que el espesor de placas para la *monmorillonita* reportada en la literatura es de aproximadamente 1nm [14 -16].

La variación de la presión de hinchamiento en función del cambio de la concentración puede verse de las Figs. (IV.6) y (IV.7); de las cuales se nota lo siguiente:

a) A 0.01M, Fig (IV.6), puede observarse únicamente de la teoría de HNC máximos y mínimos dentro de un carácter totalmente repulsivo. Mientras que MGC a pesar de considerar las fuerzas atractivas, bajo esta concentración predicen comportamiento monótono. Por su parte DLVO se queda rezagada en comparación con HNC a separaciones de placa menor de 4nm, incluso en sistemas a separaciones menores a esta, dominan las fuerzas atractivas sobre las electrostáticas

calculadas por DLVO por lo cual su comportamiento es totalmente atractivo y diferente a HNC y MGC .

b) En sistemas a alta concentración de electrolito, **1M** (ver Fig. IV.7), en la teoría de HNC, curva de trazo continua con círculos, se presenta comportamiento fuertemente atractivo en lugar del repulsivo mostrado por la curva de MGC. Los efectos mostrados en esta figura, son similares a los presentados en sistemas de alto potencial de superficie en el capítulo anterior, los cuales se deben a la consideración de tamaño de ión, correlaciones entre ellos que causa exclusión de volumen y en consecuencia la forma de la curva mostrada únicamente por HNC. De nuevo el cálculo DLVO da un comportamiento de máximos y mínimos.

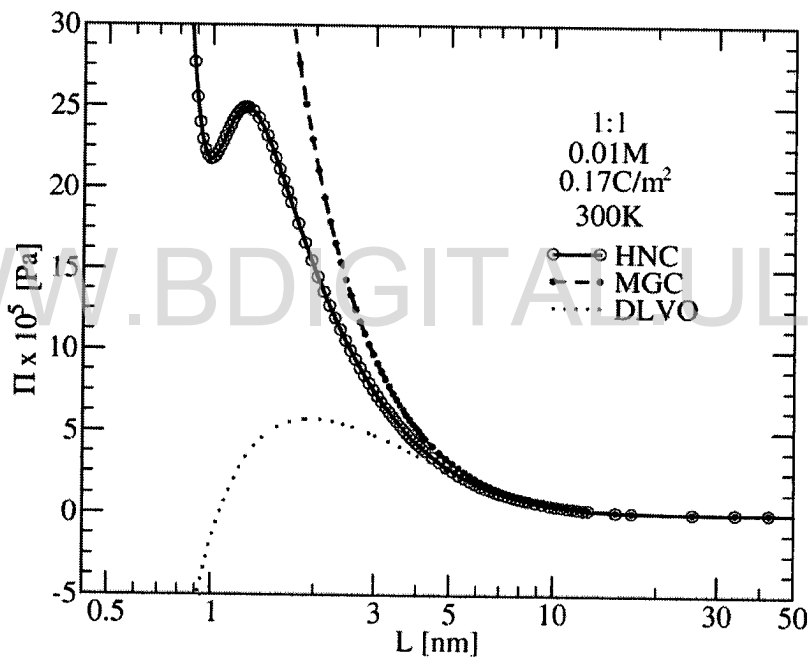


Figura IV.6. Presión de hinchamiento calculada para esmeclitas de Otay a temperatura de 300K. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20} \text{J}$, y espesor de placa $d=10 \text{\AA}$ en solución electrolítica de 0.01M

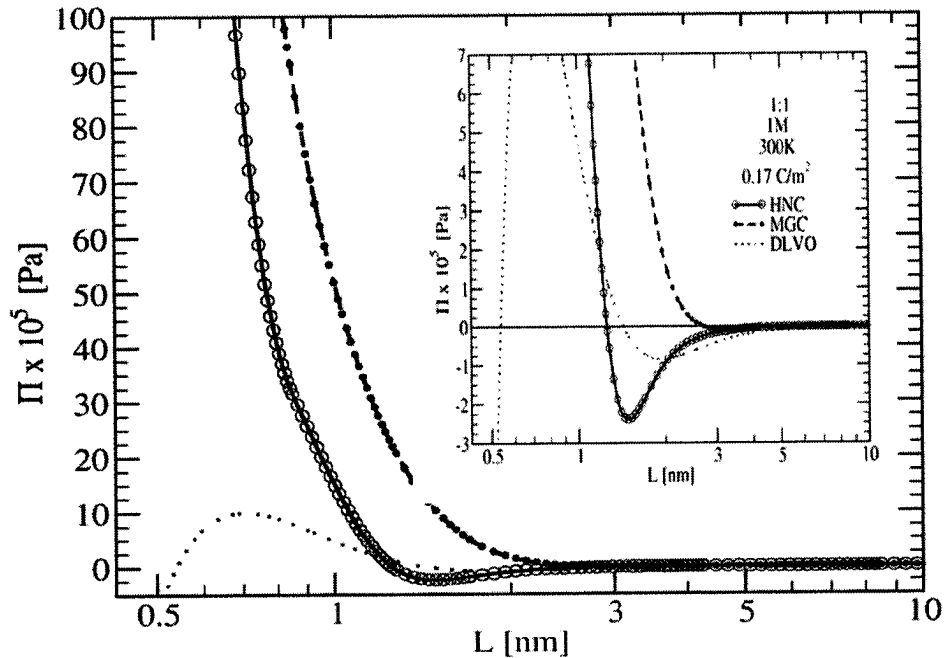


Figura IV.7. Presión de hinchamiento calculada para esmectitas de Olay a temperatura de 300K. Constante de Hamaker $A=2.20 \times 10^{-20}$, espesor de placa $d=10\text{\AA}$ en solución electrolítica de 1M. La ampliación muestra la región donde la presión se hace atractiva.

En general, en sistemas arcillosos cuya densidad de carga superficial es alta, la teoría de DLVO falla en predicción de la presión de hinchamiento salvo en sistemas donde la separación de placas de arcillas es grande, es decir, sistemas poco concentrados en arcillas. El efecto del tamaño iónico se muestra en las teorías de HNC y MGC, en cuyos casos en la más rigurosa de ellas se pueden observar comportamientos distintos como atracción en su contribución electrostática o inflexiones dentro de su contribución repulsiva. Sin embargo, MGC predice valores en la presión electrostática mayores a HNC que al incluir el efecto de van der Waals son casi nulos los cambios en su comportamiento repulsivo.

3.4.- Variación de la Presión de Hinchamiento de arcillas con la densidad de carga superficial σ .

Las diferencias generadas por el cambio de densidad de carga superficial en una misma concentración pueden observarse en las Fig. (IV.5) y (IV.6). El estudio del cambio del valor de este parámetro intenta simular el cambio de tipo de arcilla en una suspensión. Los cálculos presentados corresponden a esmectitas de Olay [11] y bentonita de Wyoming [12], cuyas densidades de carga

superficial son 0.17 y 0.116 C/m². El estudio se realiza para soluciones acuosas de electrolito 1:1 a 300K cuyas concentraciones son de 0.01 y 1M.

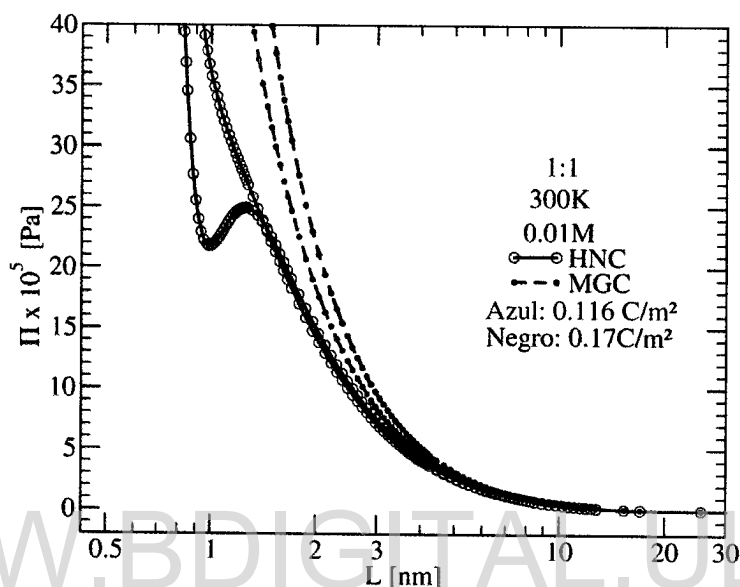


Figura IV.8. Efecto de la Carga σ : Presión de Hinchamiento calculada para parámetros bentonita Wyoming y esmectitas Otay cuyas densidades de carga superficial son 0.116 y 0.17 C/m², respectivamente; en solución de electrolito 1:1 a 0.01M y 300K. $A=2.20 \times 10^{-20} \text{J}$. $d=10 \text{\AA}$.

En sistemas a baja concentración 0.01M como el mostrado en la Fig (IV.8), la variación en la densidad de carga de superficie, es decir, el cambio del tipo de arcilla puede generar diferencias que solo pueden ser apreciados en sistemas de baja separación entre placas, altamente concentrado en sólido. Los cálculos de la presión de hinchamiento realizados a través de la teoría de HNC a densidad de carga superficial de 0.17 y 0.116 C/m², muestran los comportamientos un tanto más dispares entre ellas. Por un lado, a 0.17 C/m², presenta fluctuaciones de la presión de hinchamiento y por ende inflexiones generadas por exclusión de volumen siendo notables a esta densidad de carga. Por otro lado, a 0.116 C/m², el comportamiento es monótonico tal como ocurre para las dos arcillas según MGC. En esta última teoría, sus diferencias solo pueden apreciarse en sistemas cuya separación entre placas son menores a 4nm aproximadamente. En HNC, la presión de hinchamiento varía en un 5% aproximadamente en poros de 3nm al cambiar las densidades de carga superficial en casi 46%. Mientras que para MGC, las discrepancias para sistemas de igual separación entre placas alcanzan 14% entre las variaciones de cargas superficiales respectivas.

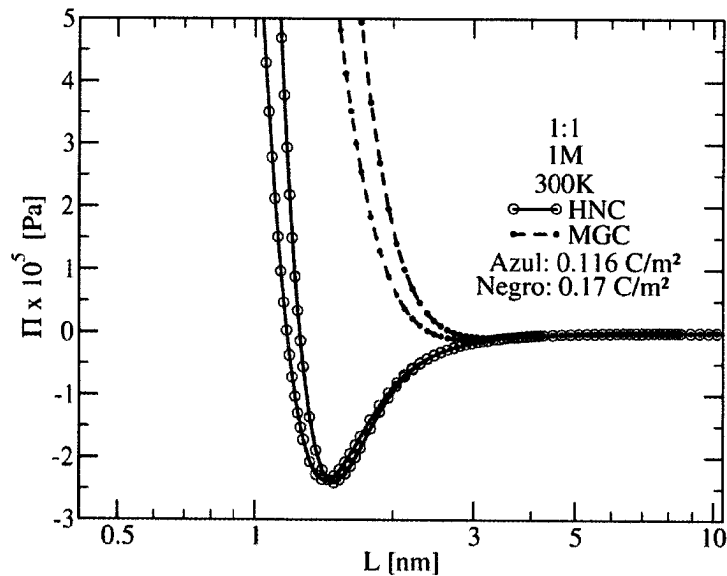


Figura IV.9. Presión de Hinchamiento calculada para bentonita Wyoming y esmectitas Otay cuyas densidades de carga superficial son 0.116 y 0.17 C/m^2 , respectivamente; en solución de electrolito 1:1 a 1M y 300K. $A=2.20 \times 10^{-20} J$. $d=10 \text{ \AA}$.

En sistemas altamente cargados de electrolitos, como ocurre a 1M, Fig. (IV.9), las curvas de presión de hinchamiento presentan un mínimo de presión en sistemas muy concentrados de arcillas <5 nm. Estos mínimos tienden a ser muy leves y de baja magnitud al calcularse por MGC para ambas densidades de carga superficial, ver Fig.(IV.9). Mientras que los presentados por HNC, están desplazados y suelen ser mucho mayor en magnitud (ver Fig IV.10), es decir suelen ser profundos respecto a MGC.

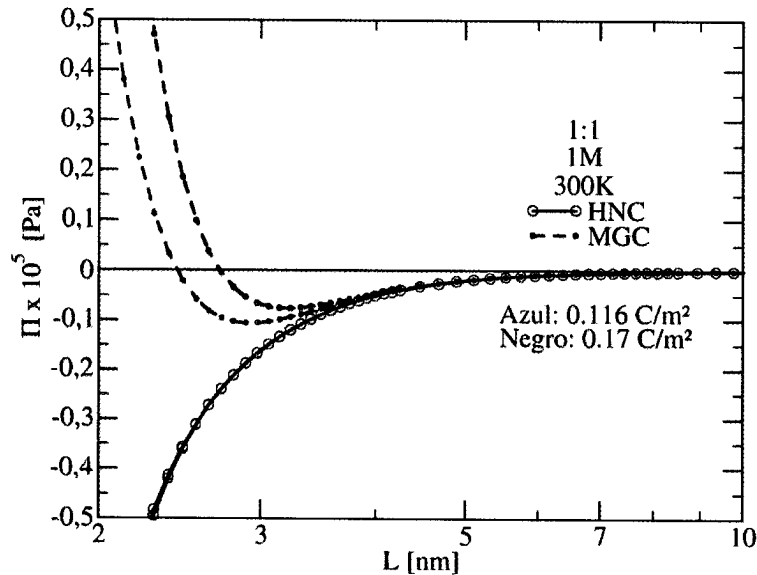


Figura IV.10. Presencia de mínimos en la Presión de Hinchamiento calculada por MGC para bentonita Wyoming y esmectitas Otay cuyas densidades de carga superficial son 0.116 y 0.17 C/m², respectivamente, en solución de electrolito 1:1 a 1M y 300K. $A=2.20 \times 10^{-20}$ J. $d=10 \text{ \AA}$.

Las variaciones por efecto de cambio de carga superficial son muy pequeñas para el modelo de HNC incluso para sistemas muy concentrados de arcilla, por lo tanto solo son apreciables en sistemas de poros <1nm.

Las discrepancias entre las presiones de hinchamiento calculadas por el modelo HNC al cambiar la carga superficial, suelen ser casi el doble en sistemas cuyas separaciones son menores de 1nm. Pero posteriormente se reduce dramáticamente hasta ser casi nula. Por su parte, MGC, muestra discrepancias similares entre las presiones de hinchamiento de las arcillas en estudio, sin embargo, el rango de observación de estas suelen ser de sistemas a separaciones entre placas menores de 3nm.

4.- CONCLUSIONES:

Se pudo apreciar en el presente capítulo que el espesor de placas afecta el cálculo en la determinación de la presión electrostática y de van der Waals. Estos efectos son muy influyentes en sistemas de baja densidad de carga superficial. Sin embargo, en sistemas altamente cargados como las arcillas en medio electrolítico concentrado, los efectos de espesor de placas sobre la presión de hinchamiento tienden a ser opacados por los campos entre los iones y cargas de las

por lo tanto poco apreciables en estos sistemas. En estos casos, los efectos por tamaño de ión son más significativos pero solamente en sistemas altamente concentrado en arcillas o sólidos.

Además, los efectos por variación de la densidad de carga superficial al tomar dos tipos de arcillas de la misma familia, cuya diferencia es alrededor de 46%, no son realmente apreciables salvo en sistemas altamente concentrados en sólidos. Sin embargo, en sistemas con baja concentración de electrolito, la teoría de MGC muestra diferencias mucho más grande entre las dos cargas superficiales estudiadas, cuando en realidad la diferencia es mucho menor. Esto quiere decir, que en sistemas reales como el caso de Bentontinas comerciales, donde no sólo existe una clase de monmorillonita, sino entre dos o más (según análisis de laboratorio realizado el Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Los Andes a muestra de Bentonita comercial empleada en la Industria petrolera nacional, Difractograma de la muestra). Los efectos por variación de carga superficial son apreciables únicamente en sistemas altamente concentrados en arcillas, es decir, arcillas con un pequeño contenido de humedad.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

120

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Referencias Bibliográficas

1. Sondi I., Pravdić V. "Electrokinetics of clay mineral surfaces". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 1887-1893. 2002.
2. Lozada – Cassou M., Díaz – Herrera E. "Three point extensión for hypernetted chain and other integral equation theories: Numerical results". *J. Chem. Phys.* **92** (2). 1194 – 1210.1990.
3. Olivares W., Sulbarán, B., Lozada – Cassou M. "Static and transport properties of symmetric and asymmetric electrolytes in micropores at fixed surface potential". *J. Chem. Phys.* **103** (18). 8179 – 8188. 1995
4. Olivares-Rivas, Wilmer and Sulbarán, Belky, "Electrokinetic Phenomena in Narrow Pores at Constant Surface Charge". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. x:x,pp – pp. 2005
5. Sulbarán Belky. "Electrolitos confinados a carga superficial constante: Electroneutralidad Y Propiedades Estáticas y Dinámicas". Trabajo de Grado de Maestría. Universidad de Los Andes. 1996
6. Lozada-Cassou M, W. Olivares-Rivas, and B. Sulbaran-Maldonado. "Violation of the electroneutrality condition in confined charged fluids". *Phys. Rev. E*. **53**: 522. 1996.
7. Olivares W., Croxton T. Mc Quarrie "Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary". *J. Phys. Chem.* **84**(8): 867-869.
8. Olivares W, McQuarrie. "Interaction between electrical double layer". *J. Phys. Chem.* **84**(8): 863-867.
9. McQuarrie D., Olivares W. "On Derjaguin's formula for the force between planar double layers". *J. Colloid. Interface. Sci.* **77** (1): 272 – 273. 1980
10. Hiemenz P., Rajagopalan R. "Principle of colloid and surface chemistry". 3ª ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1997
11. Viani. B., Low P., Roth C. "Direct measurement of the relation between Interlayer Force and Interlayer Distance in the Swelling of Monmorillonite". *J. Colloid. Interface. Sci.* **96** (1): 229 – 244. 1983
12. Lubetkin S. D., Middleton S. R., Ottewill R. H. "Some properties of clay – water dispersions". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **311**: 353 – 368. 1984
13. Israelachvili J., Adams G. "Measurements of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100nm". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1**. **74**: 975 – 1000. 1978
14. Low P. F. "The swelling of clays. I.I Monmorillonites". *J. Soil Sci. Soc. Am.* **44** (4): 667 – 676. 1980.

15. Moore J. E. "Clay Mineralogy problems in oil recovery" *Petroleum Engineer.* 32:78 - 101.1960.
16. Sakairi N., Kobayashi M., Adachi Y. "Effect on salt concentration on the yield stress of sodium monmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 283: 243 – 250. 2005

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

CAPÍTULO V

TENSION DE RESISTENCIA AL FLUJO Y PRESIÓN DE HINCHAMIENTO: APLICACIONES

1.- Introducción

Como se comentó en el primer capítulo del trabajo, en la industria petrolera se emplean en grandes proporciones lodos de perforación arcillosos en base acuosa, para la apertura de pozos petroleros, debido a su bajo costo y bajo impacto ambiental [1].

Durante la perforación del pozo y la preparación del lodo suelen agregarse sales [2] o arcillas [3] desde la *formación* o por inclusión propia que inhiben o promueven el hinchamiento del mismo. Esto puede ser un factor positivo o negativo, dependiendo de la utilidad del lodo. Por un lado, la adición de sal puede evitar el hinchamiento excesivo de la arcilla que puede dañar o romper el hoyo; pero por el otro, disminuye la Tensión de Resistencia al Flujo (*Yield Stress*) que evita la remoción de *ripios* y por ende se puede generar taponamiento en el hoyo. Por lo tanto los parámetros de Tensión de Resistencia al Flujo y Presión de Hinchamiento son extremadamente importantes para evaluar la calidad del Lodo en cualquier instante, siendo el primero el único en medirse en campo para esta circunstancia.

Dada la importancia de los parámetros anteriormente mencionados, en este capítulo, se estudia la expresión que relaciona la presión de hinchamiento, Π , con la Tensión de Resistencia al Flujo "Yield Stress" τ_y . Por lo tanto, τ_y será una función de las propiedades ya vistas que afectan la presión Π .

2.- Modelos y Fórmulas para Tensión de Resistencia al Flujo para arcillas

Una revisión de la literatura muestra una sorprendente variedad de fórmulas que relacionan a la tensión de resistencia al flujo con las propiedades intrínsecas de las arcillas, como su carga superficial, fracción de volumen y las características de la solución acuosa dispersante. En esta sección se presentan las ecuaciones más recientemente empleadas en el cálculo de la Tensión de Resistencia al Flujo (*Yield Stress*) de suspensiones de arcillas. Éstas han sido obtenidas a través de suposiciones sobre el arreglo, características y disposición de las de plaquetas de arcillas en suspensiones. Los desarrollos y suposiciones para obtenerlas han servido de apoyo para proponer

en este trabajo una relación la cual puede despejar dudas sobre la pertinencia de las mismas y de su posibilidad de utilización para el estudio y descripción con certeza de esta propiedad de interés en el campo industrial.

2.1. Fórmulas Implementadas previas al trabajo

2.1.1.- Chen-Cushman=Low y Miano- Rabaioli

En el año 1990 Chen, Cushman y Low [4] al igual que en 1994, Miano y Rabaioli [5] propusieron el uso de una fórmula sustentada por los datos experimentales de Hunter et al [6] y las consideraciones teóricas por Gillespie [7], en el que la tensión de resistencia al flujo es proporcional a la energía de enlaces de las unidades de flujo por unidad de volumen. Aunque la ecuación no fue formulada para arcillas, sino para partículas esféricas, Chen et al y Miano et al. trataron de implementarla como punto de partida para suspensiones de *montmorillonita*, partiendo de la idea que un conjunto de partículas de arcillas conforman un *floc* o *flóculo*, y este tiene la particularidad de ser aproximadamente **esférico** [4]. La ecuación es:

$$\tau_y = \frac{3\phi^2}{2\pi^2 R^3} G_s \quad (\text{V. 1}),$$

siendo ϕ la fracción volumétrica de arcilla, R el diámetro de la partícula y G_s es la energía de enlaces entre las unidades de flujo [4], en la red de la suspensión en este caso flocs de *montmorillonita*. Los mismos autores, Miano et al, concluyen que esta ecuación no puede ser usada para calcular la energía puesto que ϕ debería elevarse a la cuarta potencia para coincidir con sus resultados experimentales.

2.1.2.- Pignon, Piau, Magnin.

Pignon, Piau, y Magnin postularon en 1996 [8] otra fórmula empírica para la determinación de la tensión de resistencia al flujo, la cual supuestamente toma en cuenta la dimensión fractal, la rigidez de la estructura y la fracción volumétrica de partículas de arcillas. La fórmula se expresa como sigue:

$$\tau_y = \omega \frac{kT R_g}{R^3 R} \phi^{[4/(3-D)]} \quad (\text{V. 1}),$$

donde ω es un factor ad-hoc que toma en cuenta la rigidez de la estructura, es decir, cómo están conformados los aglomerados y cuál es la geometría de las partículas en la suspensión, k es la

constante de Boltzmann, T es la temperatura, R_g el radio de giro del agregado, R es el diámetro de la partícula, ϕ es la fracción volumétrica de la arcilla y D es la dimensión fractal.

2.1.3.- Sakairi, Kobayashi y Adachi.:

En el 2005, Sakairi, Kobayashi y Adachi [9], basados en los trabajos de Norrish [10], Callaghan y Ottewill [11], asumieron sin ninguna justificación que "el esfuerzo necesario a proporcionar por una fuerza para vencer su umbral es igual a la fuerza electrostática por unidad de área, en la aproximación DLVO para dos placas planas", de allí que su ecuación para la tensión de Resistencia al Flujo sea:

$$\tau_y = P_{el}^{DLVO} = 64kT\rho_{sal}\gamma_0^2 e^{-\kappa d(\phi^{-1}-1)} \quad \text{Sakairi (V. 2),}$$

donde la separación inter placa se calcula como $L = d(\phi^{-1} - 1)$, d es el espesor de las placas, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, ρ_{sal} es la concentración de la sal en el medio, γ_0 es una función del potencial de superficie ψ_0 , κ es el recíproco de la longitud de Debye, y ϕ es la fracción volumétrica en arcilla.

Esta expresión corresponde a la parte electrostática de la presión de hinchamiento, Π , en la ecuación de DLVO para placas paralelas, $\tau_y = \rho_{el}^{DLVO}$, derivada a partir de la ecuación de Gouy-Chapman (GC) para una placa aislada y empleando criterio de superposición y linealización del potencial, y despreciando cualquier otro efecto como las fuerzas van de Waals, como se mostró en el capítulo III, según el Modelo I.

Para llegar a esta ecuación Sakairi et al., proponen que las placas de arcillas estén arregladas en paralelo, es decir su estructura es tipo cara-cara (ver fig. V.1), tal como se ha demostrado en muchos trabajos experimentales es la forma predominante de asociación de las arcillas. Sin embargo sus datos experimentales no concuerdan con tal expresión y proponen introducir nuevos parámetros de ajuste.

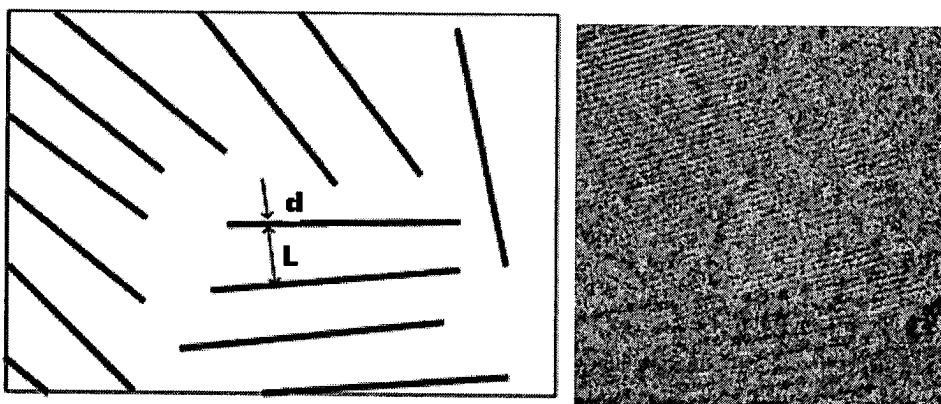


Figura V.1 Ilustración esquemática del arreglo de Montmorillonita en suspensión según Sakairi et al. [9]
b) Fotografía STM, Jönsson et al [43]

2.1.4.- Laxton y Berg :

Laxton y Berg en 2006 [12], consideran la tensión de resistencia al flujo es proporcional a "la energía producto de las interacciones por el número de placas por unidad de área de contacto presentes en la suspensión". Éste factor, número de placas de arcillas por unidad de área, es escalado desde la configuración microscópica a la macroscópica como $\frac{\phi^2}{R^2}$ [12]. Por lo tanto la ecuación general de la tensión de resistencia al flujo, obtenida es:

$$\tau_y \propto \frac{\phi^2}{R^2} \left(\frac{2\pi\epsilon}{L} \zeta^2 \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\kappa L}} \right] + \frac{A_H}{12\pi L^2} \right) \quad \text{Laxton (V.3),}$$

donde R es el diámetro de la partícula, A_H es la constante de Hamaker, L corresponde a la separación entre placas de mínima energía, donde la presión o la fuerza están en equilibrio, ϵ es la permitividad del medio que contiene la constante dieléctrica del solvente y ζ es el potencial zeta a la distancia de cizalla. Esta ecuación contiene la aproximación de Derjaguin a la contribución de la energía de interacción electrostática y las contribuciones de van der Waals de sistemas esféricos, con signo contrario.

La Ec. (V.3) es referida por Laxton et al [12] y citada por Larson [13] con referencia al libro de Russel et al. [14], y estos a su vez refieren al trabajo de Goodwin et al [15] quienes en realidad hacen una argumentación para la interacción de partículas esféricas. Sin embargo, en el modelo de Laxton et al, las partículas de arcillas son consideradas como plaquetas planas cargadas negativamente en su cara y positivamente en los lados. Esta disposición conllevaría, según esos autores, a que el arreglo de la suspensión sea del tipo "castillo de naipes" (ver Fig. (2)), aunque

sus ecuaciones estén establecidas para sistemas de sólidos esféricos. La formación de estructuras de este tipo es evitada por la mayoría de los autores trabajando a $\text{pH} > 8$. De esa manera los lados positivos son neutralizados y las atracciones cara-lado pierden importancia.

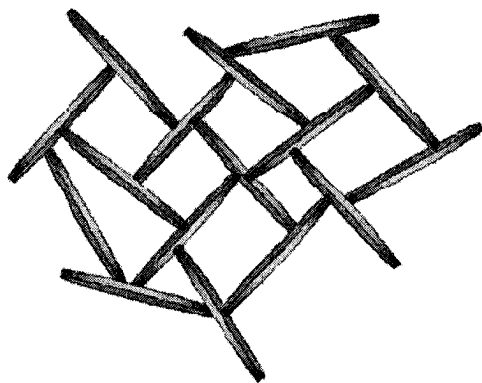


Figura V.2. Microestructura de arcillas tipo "castillo de naipes" donde la carga positiva de los lados son atraídas electrostáticamente por la negativa de las caras.

2.1.5.- Kelessidis y Maglione

Más recientemente, en 2008, Kelessidis et al [16] emplearon la ecuación para suspensiones de esferas de alúmina deducida por Zhou [17], y aplicada a dispersiones de bentonitas Wyoming y Zenith. En esta ecuación sólo se considera las interacciones de van der Waals, la ecuación se expresa como:

$$\tau_y = \frac{36A_H\phi^2}{24\pi^2LR} \quad \text{Kelessidis (V.4),}$$

siendo L y R la separación y el diámetro de la partícula, respectivamente. Nótese que esta expresión no tiene las unidades correctas de $\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3$.

El trabajo más recientes en la predicción de Tensión de resistencia al flujo en sistemas arcillosos pertenece a Teh et al [18] en el 2009. En él, se utiliza una relación similar a la Ec.(V.2), para esferas no deformables, pero, a diferencia de Laxton et al., con el término electrostático derivado para potenciales superficiales constantes y con el signo correcto para las interacciones van der Waals.

$$\tau_y \propto \frac{\phi^2}{R} \left(2\pi\epsilon\zeta^2 \frac{\kappa e^{-\kappa L}}{1 + e^{-\kappa L}} - \frac{A_H}{12\pi L^2} \right) \quad \text{Teh - Laxton}$$

Esta expresión usa también el factor ϕ^2 válido sólo para coloides esféricos.

2.2. Proposición de Ecuaciones para la Tensión de Resistencia al Flujo

Al igual que en el modelo de Sakairi [9], se ha supuesto en este trabajo el arreglo de las placas es en paralelo Fig. (V.4), y la interacción ocurre únicamente a través de la orientación cara a cara, tal como lo sugieren la mayoría de los trabajos experimentales sobre la estructura o arreglo de este tipo de suspensión, algunos citados son Callaghan et al [11], Vali et al [19], Brandenburg et al [20] y Lagaly [21]. Puesto que el pH de las suspensiones de arcillas es naturalmente alcalino >8 [1, 9 -12,16, 20-, 25] la carga de las puntas es nulo y por ende no ejerce ningún tipo de interacción electrostático [19-24].

Por otra parte, de acuerdo a la revisión que se le ha dado a esta propiedad en cuanto a su medición, discutida en el Capítulo I, a través del método de aspás, única forma de medir directamente el yield stress es la fuerza por unidad de área que hay que aplicar al sistema para que logre fluir, venciendo a las fuerzas entre las plaquetas de arcillas. Por ello, en este trabajo se infiere que la tensión de resistencia al flujo es simplemente proporcional a la fuerza neta existente entre dos placas por unidad de área, esto es $\tau_y \propto \frac{F_T}{a}$. Puesto que se ha considerado en este trabajo la Fuerza total por unidad de área o Presión total como la Presión de Hinchamiento, se tendrá entonces $\tau_y \propto \Pi$, por lo tanto la proposición central de este trabajo para la fórmula que relaciona al "yield stress" con la presión de hinchamiento es:

$$\tau_y = \Pi^{aprox} \text{ [Este Trabajo] (V.5).}$$

Cuando Π se toma en la aproximación DLVO se obtiene la expresión de Sakairi, Ec.(V.2). Ya que Π contiene las fuerzas de van der Waals, esta fórmula es una mejora a la empleada por Sakairi et al. [9] donde sólo se toma en cuenta las interacciones electrostáticas.

Dado que se desea poder correlacionar de manera precisa a la Presión de Hinchamiento con la Tensión de resistencia al flujo, será conveniente emplear una de las teorías rigurosas de la Mecánica Estadística como HNC para establecer cualquier vínculo entre estas propiedades. Puesto que la misma contiene el mínimo de suposiciones y la mayoría de consideraciones para apreciar la física del fenómeno, esto se hará bajo el modelo III estudiado en el capítulo anterior. Adicionalmente, se implementarán algunas de las teorías derivadas de la ecuación de Poisson-Boltzmann, como lo son MGC la cual considera una distancia de máximo acercamiento a la superficie y la Teoría de DLVO que implica el modelo I del capítulo II por ser la más comúnmente empleada en estos sistemas.

El origen del término ϕ^2 se puede rastrear hasta la aproximación teórica propuesta por Kapur, Scales, Boger y Healy [26], la cual ha sido derivada del modelo de Rumpf's [27] para sistemas empacados con partículas esféricas. Rumpf es considerado en la literatura la autoridad a referir al establecer relaciones con los esfuerzos tensiles y sus formulas son tomadas en ingeniería sin mayor discusión. Kapur *et al* proponen una ecuación para el yield stress para sistemas esféricos monodispersos, en primera instancia, y luego la modifican a sistema polidispersos. Por ser ilustrativo, a continuación presentamos brevemente la derivación original, basada en la representación de la Fig. (V.3 a):

Se considera que la fuerza de Tensión a ejercer sobre el sistema para que este fluya es proporcional a la fuerza promedio por unidad de área, existente entre todas partículas en la suspensión, esto es:

$$\tau = \frac{n F_m}{A_T} \quad (V.6),$$

donde n es el número de partículas en el plano de corte y, F_m es la fuerza promedio sobre una partícula en la dirección normal al plano de corte mostrado en la (Fig. V.3-a).

El área de corte de una esfera de diámetro R , seccionada a una distancia z del centro, es πr^2 donde $r = \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 - z^2}$. El área media de corte la toman Kapur *et al* como la integral sobre la distancia z , pesada con la probabilidad $1/\left(\frac{R}{2}\right)$

$$a = \int_0^{R/2} [\pi r^2] \left[\frac{2}{R}\right] dz = \frac{\pi}{6} R^2. \quad (V.6a)$$

Para una dispersión de **esferas**, si ϕ es la fracción en volumen, la porosidad por volumen es $\epsilon_V = 1 - \phi$ y la porosidad por área en el plano de corte es, $\epsilon_A = \epsilon_V$. Si A_T es el área total del plano de corte, el área de las esferas seccionadas es $A_{esferas} = (1 - \epsilon_A) A_T = \phi A_T$. En términos del área promedio a , se tiene que $A_{esferas} = n a$. Por lo que se tiene que

$$\left[\frac{n}{A_T}\right] = \frac{\phi}{a} = \frac{6 \phi}{\pi R^2} \quad (V.6b)$$

Para obtener la fuerza promedio sobre la distribución de esferas en el plano de corte, Kapur et al, promedian la fuerza por cada par de partículas F_p sobre la fracción de área de la base de los domos expuestos en el cuadrante superior al plano de corte

$$F_m = \left[\frac{K(\phi)}{4} \right] \int_0^{R/2} F_p \left(\frac{[\pi r^2]}{[\pi (\frac{R}{2})^2]} \right) \left(\frac{2}{R} \right) dz = \frac{F_p K(\phi)}{6}, \quad (V.6c)$$

El factor $\left[\frac{K(\phi)}{4} \right]$ toma en cuenta el número de coordinación de la partícula central en la dispersión. Al multiplicar esta fuerza por el número de partículas por unidad de área, Kapur et al obtienen la expresión

$$\tau_{esferas} = \frac{\phi F_p K(\phi)}{\pi R^2} \quad (V.6d),$$

Estos autores citan a Suzuki [27] afirmando que hay reportadas más de una docena de expresiones para el número de coordinación $K(\phi)$, entre las que, por alguna razón no bien justificada, sobresale la de Gotoh, citada por Suzuki [27], empleada por muchos autores: $K(\phi) = \frac{36}{\pi} \phi$. Así, obtienen la famosa expresión

$$\tau_{esferas} = \frac{36\phi^2}{\pi^2 R^2} F_p \quad (V.6e),$$

Note que si F_p se toma como la fuerza de tipo van der Waals entre dos esferas de igual diámetro R grande, cuyos centros están separados por una distancia $L+R$, $F_{esferas} = -\frac{A_H R}{24L^2}$ [28], se obtiene

$$\tau_{esferas} = -\frac{36\phi^2 A_H}{24\pi^2 R L^2} \quad (V.6e),$$

Esta expresión es parecida a la Ec. (V.4), empleada por Zhou y Kelessidis, pero con las unidades y signo correctos.

Para obtener una expresión consistente con el resultado de Kapur et al, en este trabajo se harán las mismas consideraciones para geometría de placas planas monodispersas. La deducción se explica a continuación partiendo del modelo de la Fig. (V.3b).

La fracción volumétrica de arcilla en suspensión se determina teóricamente de la Fig. (V.3), relacionando el volumen de una placa, $V_{placa} = A_{placa} d$, a la suma del de la placa más el volumen de la solución en el poro plano entre dos placas vecinas, $V_{poro} = A_{placa} (d + L)$, o sea, $V_{Total} = V_{placa} + V_{poro}$. De donde se obtiene la siguiente relación

$$\phi = \frac{V_{placa}}{V_{Total}} = \frac{A_{placa} d}{A_{placa} (d + L)} = \frac{d}{(d + L)},$$

Según la configuración de esta figura, el número de partículas n seccionadas por el plano de corte será:

$$n a = A_{placas} \quad (V.7),$$

siendo a área promedio por placa, y A_{placas} el área total de las partículas sobre el plano de corte. La porosidad por volumen ϵ_V se define como la fracción de volumen libre para ser ocupado por la fase líquida. Mientras que la porosidad por área ϵ_A se define como la fracción de área libre entre partículas en un plano de corte dado. Esta es una cantidad difícil de definir, pues depende del modelo escogido. Para un modelo donde la arcilla es tomada como un apilamiento unidimensional de placas planas de igual grosor, la porosidad por volumen es $\epsilon_V = 1 - \phi$, mientras que la porosidad por área en el plano de corte es nula, $\epsilon_A = 0$. La fracción de volumen de material sólido se toma como $\phi = \phi_0$, donde $\phi_0 = \frac{d}{d+L}$. En el caso de tomar un área finita de las placas $A = l^2$, alineadas en la dirección z pero separadas en la dirección paralela "y" por una distancia promedio L_y , la fracción de volumen debe ser corregida como $\phi = \frac{\phi_0}{1+L_y/d}$. Despreciando L_y , el área de todas las placas de arcilla sobre el plano de corte en función de la porosidad por área, ϵ_A será:

$$A_{placas} = (1 - \epsilon_A) A_T \quad (V.8),$$

Con $\epsilon_A = 0$, la Ec. (8) la podemos reescribir a

$$A_{placas} = A_T \quad (V.9),$$

y por lo tanto el número de partículas o placas definido en el contexto de Kapur et al, es:

$$n = \frac{A_T}{a} \quad (V.10).$$

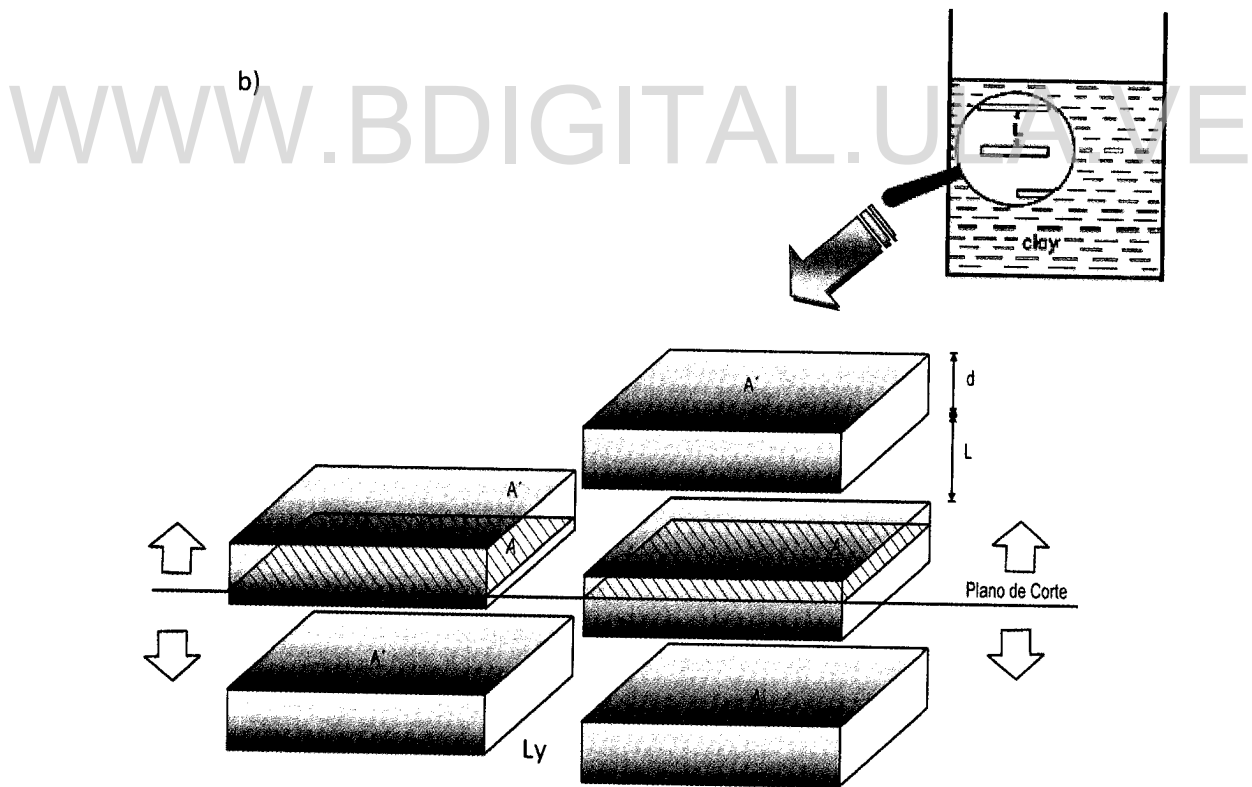
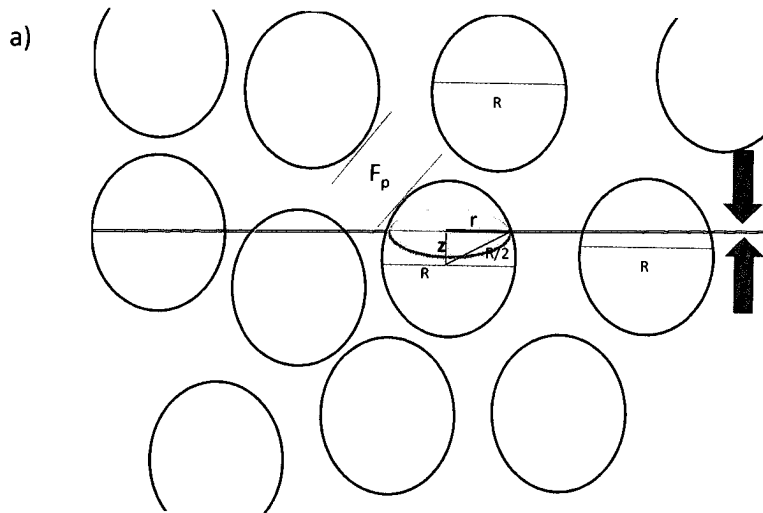


Figura V.3. a) Esquema de la disposición de partículas esféricas en suspensión (basado en Kapur et al [14].) b) Esquema de la disposición de plaquetas de arcillas en suspensión y plano de corte aleatorio para contabilizar las secciones de las partículas, empleado en este trabajo.

Al expresar este número por unidad de área se tiene:

Licencia Creative Commons:

$$[n/A_T] = \frac{1}{a} \quad (\text{V. 11}).$$

Se considera un plano orientado aleatoriamente seccionando la suspensión como se muestra en la (Fig.V.3) con partículas de forma plana con área A y espesor d . A diferencia de una esfera, donde el área seccionada depende de la distancia donde esta se rebane, en un paralelepípedo como nuestras placas planas, el área en la rebanada es constante e igual a A . Siguiendo el razonamiento de Kapur et al, la probabilidad de seccionar una partícula escogida arbitrariamente por el plano que yace a una distancia z , $0 \leq z \leq d$, es $1/d$. por lo tanto el área promedio entre todas las partículas seccionadas por este plano será:

$$a = \int_0^d [A] \frac{1}{d} dz = A \quad (\text{V. 12}).$$

Finalmente, Kapur et al aproximan la fuerza media en la dirección normal al plano de corte debido a todos sus vecinos coordinados, como un promedio de la fuerza entre dos partículas, sobre la fracción de área que queda sobre-expuesta en el medio-plano superior al corte. La fuerza en consideración es $\left[\frac{F_p K(\phi)}{2} \right]$, la mitad de la presión por el área por el número de vecinos cercanos. En el caso de una esfera eso es un promedio sobre los domos, pero en el caso de paralelepípedos el promedio es trivial:

$$F_m = \int_0^d \left[\frac{F_p K(\phi)}{2} \right] \left(\frac{a}{A} \right) \frac{1}{d} dz = \frac{F_p K(\phi)}{2A} \quad (\text{V. 13}),$$

Donde F_p es la fuerza de enlace entre dos partículas vecinas y $K(\phi)$ es el número de coordinación de las partículas, es decir el número de vecinos de una partícula [27]. Los vecinos cercanos en una estructura cristalina rígida es una cantidad bien definida, pero para el caso de un sistema de esferas de distintos tamaños en una dispersión coloidal, esta es una cantidad no bien definida y por ello, como se mencionó antes, se consigue en la literatura una gran cantidad de expresiones empíricas, como la de Gotoh, empleada por Kapur et al [26] y muchos otros: $K(\phi) = \frac{36}{\pi} \phi$. No obstante en el caso de la geometría que nos ocupa, un arreglo lineal de placas, es obvio que una placa tiene 2 vecinos, o sea $K(\phi) = 2$. La Fuerza por unidad de área es la Presión total P_T sobre un par de placas, la cual se ha dicho en este trabajo es la Presión de Hinchamiento, Π . Al sustituir la Ec. (11), (12) y (13) en la Ec. (6) se obtiene:

$$\tau = \Pi \quad (\text{V. 14}).$$

Esta expresión es la misma inferida inicialmente por nosotros en la Ec.(V.5). La suposición de tomar K proporcional a la fracción de volumen, $K(\phi) = 2\phi$ es incorrecta, en nuestra opinión y daría la expresión

$$\tau = \phi \Pi \quad (\text{V.15}).$$

Como se verá al discutir alguna data experimental disponible, el uso de expresiones sin fundamento, junto a la medición de propiedades no lineales que dependen del tratamiento de las muestras genera una gran confusión al tratar de interpretar la información. Para insistir en este punto, además, emplearemos otras dos ecuaciones basadas en la propuesta de emplear geometría esférica para describir placas planas, común en la literatura y empleada por Laxton et al [12] en el cual se propone un factor de escalamiento cuadrático, en cuyo caso correspondería a:

$$\tau_y = \phi^2 \Pi^{approx} \quad [\text{esferas}] \quad (\text{V.16}),$$

siendo la fracción volumétrica de arcilla elevada al cuadrado.

Como se discutió anteriormente, uno de los artículos más recientes sobre la fórmula que relaciona al "yield stress" con la "Presión de hinchamiento" es el de Laxton [12]. Desafortunadamente, este artículo pone juntos todos los errores posibles del campo. En particular es un error grave substituir la derivada dG/dL de una función altamente no lineal por la relación lineal G/L . Esto lleva a escribir la presión como $P(L) = -dG[L]/dL = -G/L$, en términos de la energía libre de la interacción partícula-partícula por unidad de área. Es por ello que las ecuaciones propuestas para estimar la tensión de resistencia al flujo han sido mayormente basadas de las energías de interacción multiplicada por un factor de escalamiento, como lo planteó Goodwin et al [15]. Para ilustrar las consecuencias, se tomará en cuenta tal proposición con una ligera variante para conservar las unidades del sistema:

$$\tau_y = -\frac{\phi}{d} G \quad (\text{V.17}),$$

Donde G es una energía libre (o potencial) por unidad de área, calculada a partir de la presión osmótica de hinchamiento

$$G[L] = - \int_{\infty}^L \Pi^{approx} dL' ,$$

donde la presión de hinchamiento Π contendrá las contribuciones atractivas de van der Waals y las electrostáticas. d es el espesor de las placas y ϕ , la fracción volumétrica de arcilla, será el factor de escalamiento, a diferencia del propuesto en la literatura [12-15] correspondiente a partículas esféricas.

$$\tau_y = -\frac{\phi^2}{d} \int \Pi^{DLVO} dL \quad [\text{Laxton}] \quad \text{V. 18}$$

La Ec. (18) no tiene ninguna base física y sólo pretende ser una curva de ajuste similar a la propuesta por Laxton et al [11], con la variante de conservación de las unidades al reemplazar el área, a , de la partícula en la Ec.(V.3) por el espesor, d , como puede verse en la Ec. (18) de la Tabla V.1

En la siguiente tabla se resumen las distintas fórmulas derivadas en esta sección. La misma permite una rápida comparación entre las distintas aproximaciones y observar la correlación teórica que se ha hecho entre la tensión de resistencia al flujo y la presión de hinchamiento. Puesto que las ecuaciones contienen la presión de hinchamiento de alguna manera, el cálculo de la misma se hará siguiendo el modelo III para las teorías HNC y MGC, mientras que para DLVO se implementará el modelo I explicado en el capítulo II.

TABLA V.1.- Comparación resumida de las distintas aproximaciones para la determinación de la tensión de resistencia al flujo y su relación con la Presión de Hinchamiento.

FÓRMULAS para τ_y	BASE	Ec. De REFERENCIA
$\tau_y = \Pi^{aprox}$	ESTA TESIS	(V. 5)
$\tau_y = \phi \Pi^{aprox}$;	[$K = \phi$]	(V. 15)
$\tau_y = \phi^2 \Pi^{aprox}$	[esferas]	V. (16)
$\tau_y = \frac{\phi}{d} \int \Pi^{aprox} dL$;	[Goodwin]	(V. 17)
$\tau_y = -\frac{\phi^2}{d} \int \Pi^{DLVO} dL$	[Laxton]	(V. 18)

3.-Resultados y Discusión

Como se mostró en la sección anterior, se ha establecido relación teórica entre la Presión de Hinchamiento, Π , y la Tensión de Resistencia al Flujo τ_y . Por lo tanto, es necesario mostrar hasta donde estas ecuaciones pueden satisfacer y/o ajustarse a los datos experimentales, de tal manera que permitan describir, de ser posible, la física del fenómeno en estudio. De lo contrario sólo se estaría buscando una curva de ajuste que poco o nada tendría relación con el estudio del fenómeno, tal como ocurre con la mayoría de las investigaciones en esta área específica hacia arcillas.

Dadas las circunstancias expuestas anteriormente, se presentan en esta sección los resultados que pueden dar un indicio de la posibilidad o existencia de una relación entre los parámetros ya comentados. El estudio se inicia con la presentación de las aproximaciones para la presión de hinchamiento empleadas en el capítulo anterior comparadas con datos experimentales de Presión de hinchamiento y Tensión de Resistencia al Flujo de Lubetkin et al [30], y Kelessidis et al [25]. Con esto se pretende establecer el grado de acercamiento de las teorías a los datos reales y la posibilidad de correlacionar la relación entre π y τ desde el punto de vista experimental y teórico. Por último, se presentan datos experimentales de tensión de resistencia al flujo, de investigadores como Pignon et al [31], Kelessidis et al [25], Sakairi [9], y Miano et al [5], junto a valores de tensión de resistencia al flujo calculadas por las ecuaciones presentadas en la Tabla V.1, de este estudio se establecerá la mejor aproximación.

La mayoría de los trabajos citados son realizados con bentonita Wyoming, la cual tiene una alta proporción de montmorillonita, y ha sido plenamente caracterizada por Lubetkin [30] y por cada autor que la emplea. Los rangos de temperatura de trabajo en estos experimentos oscilan entre 20-30°C, concentraciones en sales monovalentes como NaCl entre 10^{-4} hasta 1M y fracción volumétrica de arcilla desde 0.008 a 0.026. Otra arcilla empleada en estos estudios, bajo los límites mencionados anteriormente, es la Laponita cuyas características se mencionaron en el capítulo I.1.

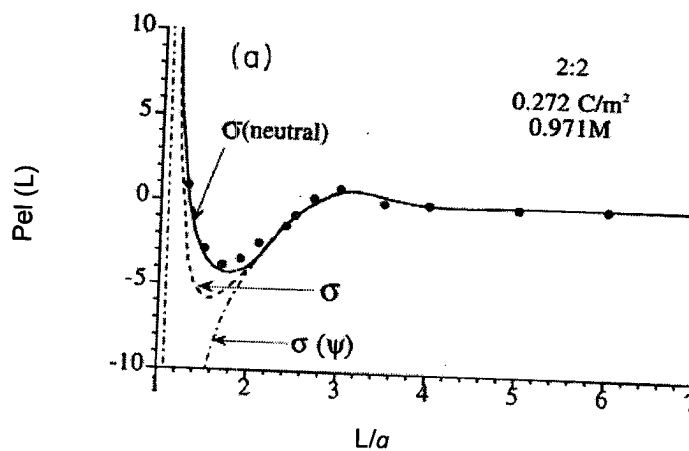
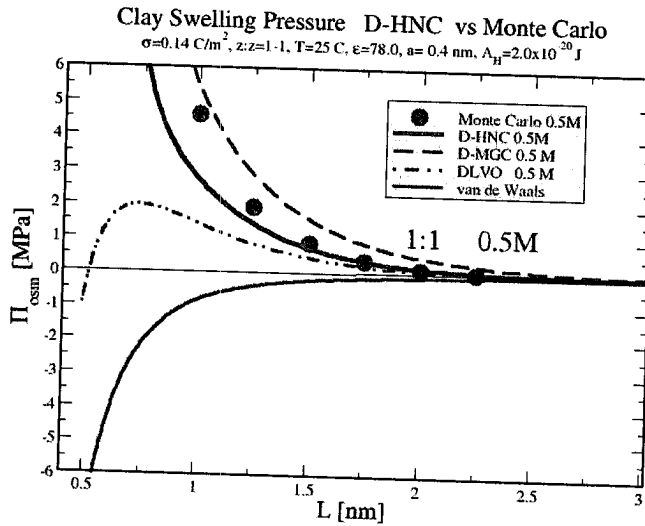


Fig.V.4 a.- Presión Osmótica HNC comparada con simulación de Monte Carlo para un sistema a alta carga superficial, alta concentración y alta carga del electrolito. Los puntos son Monte Carlo para el Modelo II (que asume electroneutralidad). La curva continua es el cálculo de HNC para ese mismo modelo (σ neutral), la curva discontinua (---) es el cálculo HNC para el modelo II ($d=a$). La curva raya-punto (-.-.-) corresponde al cálculo HNC a potencial constante igual al que le corresponde a distancia infinita [referencia].

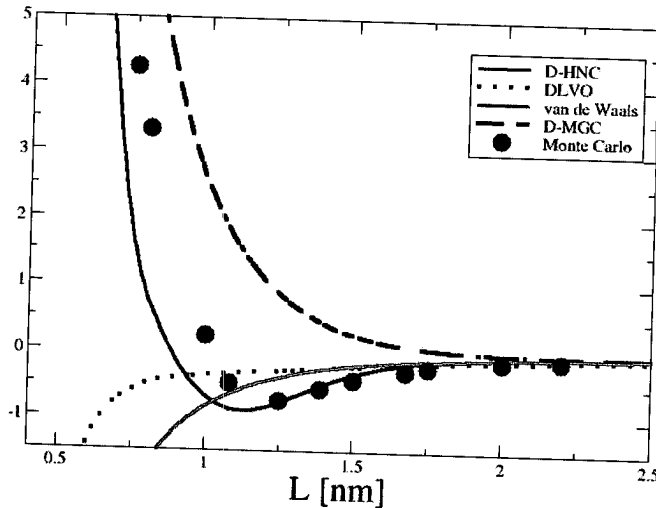
Como hemos discutido en los capítulos anteriores, la presión de hinchamiento se calculará sumando a la presión osmótica electrostática, $P_{ei}(L)$, la atracción de tipo van der Waals. La solidez de la teoría HNC para describir $P_{ei}(L)$ ha sido estudiada en detalle [32-42]. Puesto que esta teoría es el patrón de comparación en este trabajo, es conveniente mostrar su capacidad predictiva frente a resultados exactos de simulaciones de Monte Carlo para un mismo modelo.

En la Fig.(V.4 a) se muestra la comparación de los cálculos de Sulbarán et al con los datos de [42] para condiciones extremas de carga superficial, carga del electrolito y concentración molar de la solución. Aún en estas condiciones la teoría HNC da excelentes resultados.

b)



c)



V.4 (b) y (c) Comparación de las distintas teorías con la simulaciones de Monte Carlo de Jönsson et al para la Bentonita MX-80 [43].

Licencia Creative Commons:

138

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Sulbarán y Olivares-Rivas[44] han realizado cálculos para comparar la presión de hinchamiento de la Bentonita MX-80 con los resultados más recientes, en 2009, de Jönsson et al [43], encontrando un excelente acuerdo tanto cualitativo como cuantitativo, entre la teoría HNC y la simulación de Monte Carlo, aún para soluciones concentradas de electrolitos de doble carga. En las Fig.(V.4 b) y (V.4 c) se muestran los resultados para electrolitos 1:1 para condiciones similares a las empleadas en esta tesis. Nótese que al aumentar la concentración a 1.5 M la teoría MGC falla completamente y la teoría DLVO da resultados absurdos. Los resultados mostrados en las Figs. (V.4) a, y c, justifican plenamente el uso de la teoría HNC como el patrón de referencia en este trabajo.

3.1.- Correlación de datos teóricos y experimentales entre la Presión de Hinchamiento y Tensión de Resistencia al Flujo.

La data experimental para distintas arcillas se muestra en la Tabla V.2

TABLA V.2. - Datos considerados durante la simulación para la determinación de la Presión de Hinchamiento según propiedades del material.

Autores [ref]	Arcilla	Carga Superficial σ [C/m ²]	Grosor d [nm]	T [K]	Diámetro iónico \varnothing [nm]	Constante dieléctrica ϵ	Caso (Figura)
Lubetkin [30] Kelessidis[25] Miano [5]	Bentonita Wyoming	0.116	1.059	298	Li: 0.414 Na:0.454	78.665	Fig. V.5 Fig. V.9
Sakairi [9]	Bentonita Kunipia-F	0.1057	1.0	300	Na:0.454	78.665 78.05	Fig. V.5 Fig. V.7 Fig. V.8
Pignon [32]	Hectorita Laponita	0.1122	1.0	293	Li:0.414 Na:0.454	80.33	Fig. V.6
Jönsson [43]	MX-80 Bentonita	0.14	1.0	288	0.400	78.0	Fig. V.4b,c
Data Común:	A _H z:z	2.2x10 ⁻²⁰ J 1:1					

La presión de hinchamiento en función de la separación de las placas, es una propiedad que se puede medir experimentalmente directamente. De la Fig (V.5), se puede observar la aproximación obtenida de los cálculos para la presión de hinchamiento por las teorías HNC, MGC y DLVO con respecto a los resultados experimentales de la Presión medidos directamente por Lubetkin et al. [30]; los datos de este caso y los demás pueden verse en la Tabla V.2. En la Fig

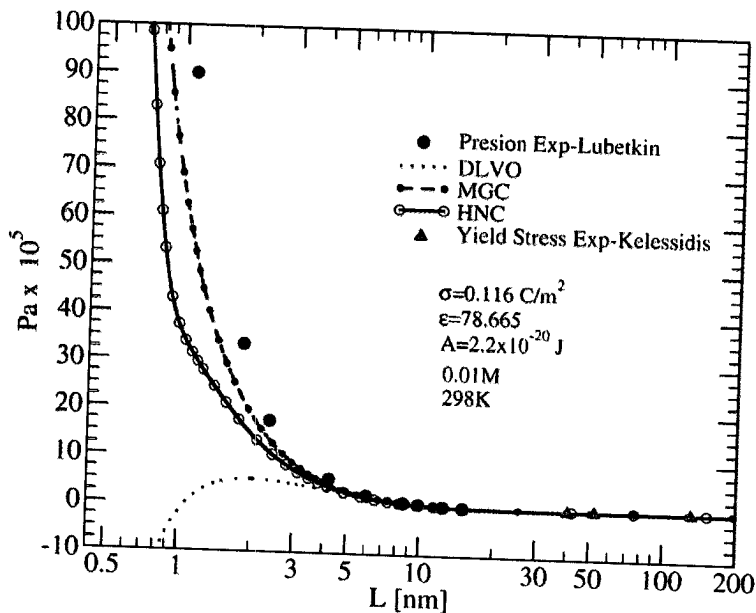
Licencia Creative Commons:

(V.5), se puede notar que las teorías HNC y MGC predicen bien la data experimental, sin ajustes, hasta distancias tan pequeñas como 1 nm. En virtud de comparación hecha anteriormente con simulaciones de Monte Carlo, el hecho que MGC se acerque aparentemente mejor a los resultados experimentales que HNC, puede ser indicativo de la existencia de otros efectos, como la hidratación, que se notan para altas concentraciones de la dispersión donde las placas se aproximan a pocos diámetros iónicos.

Por su parte, DLVO describe erróneamente la presión de hinchamiento en sistemas altamente concentrados en arcillas, dando incluso valores negativos. Esto ha llevado a que la mayoría de investigadores, que se apoyan en esta teoría, desprecien las fuerzas de van der Waals para obtener un comportamiento similar al de HNC y MGC, repulsivo en lugar de atractivo como se muestra en la Fig (V.5) para sistemas con rangos de separación $L < 3$ nm. En la escala de la Fig.(V.5a) sistemas cuyas separaciones entre placas $L > 5$ nm, unos 10 diámetros moleculares, cualquiera de las teorías parece ajustarse bien a los resultados experimentales de presión.

La data experimental correspondiente a la tensión de resistencia parece corresponder a tensiones más bajas y distancias interplacas más grandes. Por ello esa región se ha ampliado en la Fig.(V.5b). Los valores de tensión de resistencia son tan bajos (1-100 Pa), que su medición es sumamente exigente. Desde el punto de vista cualitativo, se puede observar una similitud entre los datos experimentales de Tensión de resistencia al flujo (yield stress) por Kelessidis et al. [25] y la Presión de Hinchamiento por Lubetkin et al. [30] para la bentonita Wyoming. Esto puede sugerir alguna correlación entre la Presión de Hinchamiento y la Tensión de resistencia al Flujo, tal como se ha mostrado desde el punto de vista teórico en la sección precedente. Por su parte, las curvas de HNC y MGC durante todo el intervalo mostrado en la Fig. (V.5) presentan cierto grado de correlación entre las propiedades estudiadas. Nótese que en esa región la curva DLVO presenta un mínimo de valor negativo.

a)



b)

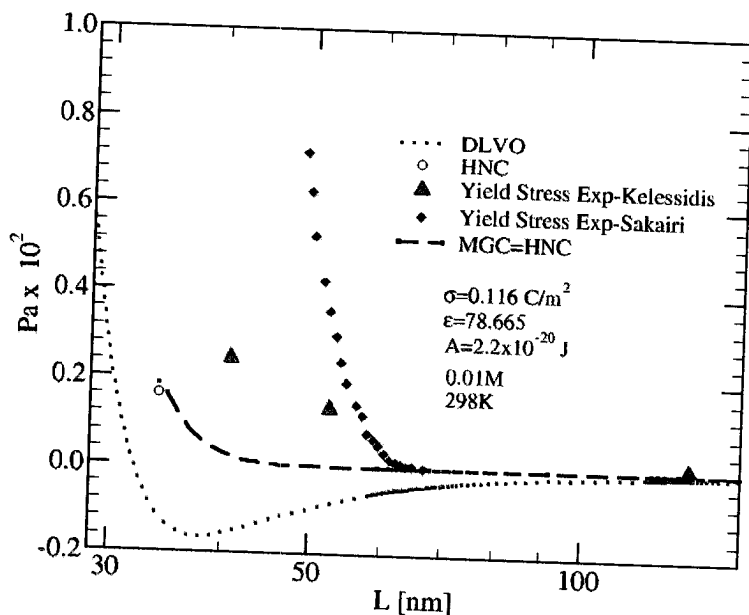


Figura V.5. Curvas teóricas y Experimentales de la Presión de Hinchamiento y Tensión de resistencia al flujo para suspensión de bentonita Wyoming de densidad de carga superficial 0.116 C/m [30](en triángulos rojos) y Bentonita Kunipia-F de densidad de carga superficial 0.1057 C/m² en solución de NaCl a 0.01M a 298K y 300K respectivamente [9]. (b) Ampliación de la región de L >30 nm. La data experimental se convirtió usando $L=d(1/\phi-1)$.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

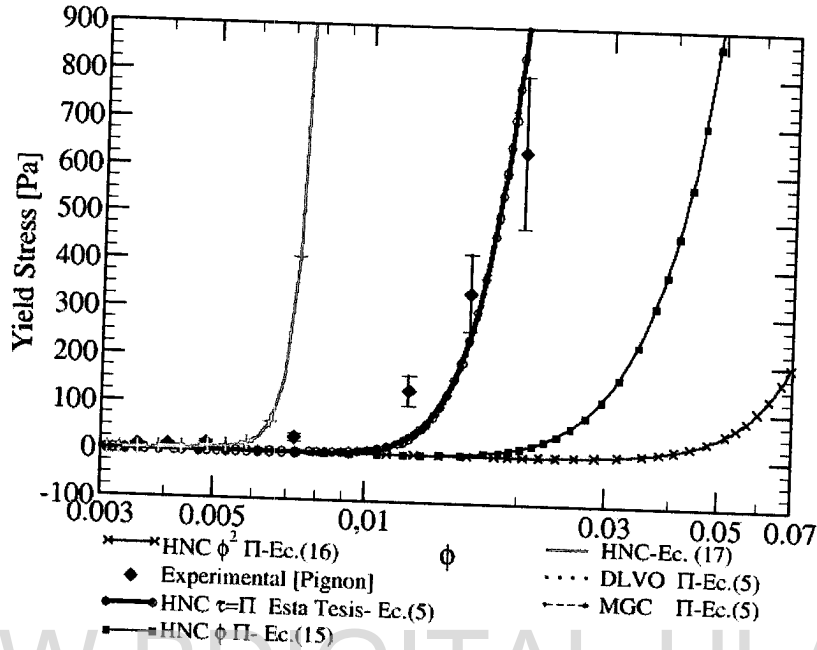
3.2.- Aproximación de los datos teóricos de la Tensión de resistencia al flujo a los experimentales

En las Fig. (V.6), se presentan datos experimentales de la tensión de resistencia al flujo (Yield Stress) obtenidos por Pignon et al [30] para suspensiones de Laponita a baja fracción de volumen de sólidos $0.0035 \leq \phi \leq 0.0048$ y altas fracciones como $0.006 \leq \phi \leq 0.02$, en medio acuoso a 20°C , 0.001M concentración de NaCl y 300 días de añejamiento. Para poder simular esta suspensión y estimar los valores de tensión de resistencia al flujo mediante las ecuaciones de la Tabla V.1, se toman las características de interés del sistema como: densidad de carga superficial 0.1122 C/m^2 [32], se estima por regresión lineal de datos reportados en [45] el valor de la constante dieléctrica 80.33; y se emplea el mismo valor de la constante de Hamaker reportada por Israelachvili [46] y comúnmente empleada en sistema arcillosos, su valor es de $2.20 \times 10^{-20} \text{ J}$. Esta variable se mantiene fija en este trabajo, sin embargo podría ser empleada como un parámetro ajustable para mejorar la concordancia con los datos experimentales.

Al observar la Fig. (V.6a), se puede notar que la fórmula que mejor ajusta el comportamiento de la tensión de resistencia al flujo experimental es la Ec.(5), en donde se ha considerado a la propiedad reológica igual a la presión de hinchamiento, $\tau = \pi$. En estos sistemas en estudio, las separaciones entre placas son muy grandes, entre 48 a 282 nm aproximadamente, calculadas por la Ec.(19); por lo que el uso de cualquier teoría dará valores muy similares y la curvas de HNC (negra de trazo continuo con círculos vacío), MGC (roja de trazo discontinuo y círculos rellenos) y DLVO (morada de trazo punteado) se superpondrán como puede verse de la Fig. (V.6a).

En la medida que se adiciona un factor de proporcionalidad o escalamiento como ϕ , según lo refieren algunos investigadores [12-15], $\tau = \phi \pi$, los valores tendrán a alejarse de los experimentales, aunque el comportamiento descrito será similar al presentado por las Ec. (5). Así la Ec. (15), curva azul de trazo continuo con cuadrados rellenos, se aleja hacia la derecha de los datos obtenidos de la Ec (15) por un factor de escala equivalente a la fracción volumétrica. Este corrimiento se hace mucho mayor respecto a la Ec. (5) y a la data experimental al incrementar la potencia de la fracción volumétrica, $\tau = \phi^2 \pi$, curva verde de trazo continuo con símbolos x. El factor ϕ^2 corresponde a un factor de escala para sistemas esféricos diferente a la geometría planteada en este trabajo, por lo que no sorprende su marcado alejamiento de la data experimental.

a)



b)

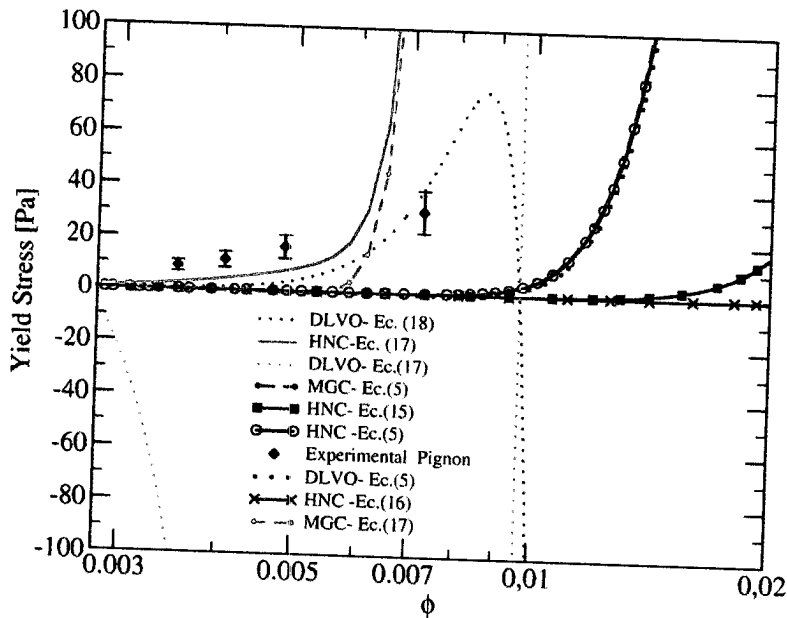


Figura V.6. Curvas teóricas y Experimentales de la Tensión de resistencia al flujo para suspensión de Laponita de densidad de carga superficial 0.1122 C/m^2 [28] en solución de NaCl a 0.001M , 293K y 300 días de envejecimiento. a) Región entre $0\text{-}900 \text{ Pa}$. b) Región cercana a 100Pa para suspensiones bajas en concentraciones en arcillas.

Al tomar la integral de la Presión de hinchamiento en función de la separación entre placas, es decir, la energía libre por unidad de área de una placa y multiplicarla por el factor de escala fracción volumétrica por espesor de placa como tensión de resistencia al flujo, Ec. (V. 17) curvas de color naranja, se puede forzar un mejor acercamiento a los datos experimentales a bajos valores de ϕ , tal como se ve en la Fig (V. 6b). Sin embargo, esto sería fortuito y válido solo para sistema de baja fracción volumétrica ≤ 0.005 , y por lo tanto no cubriría todo el rango de estudio mostrado por Pignon et al (ver Fig V.6a). Nuevamente, tomando este criterio y para sistemas de baja fracción volumétrica de arcilla, la curva que mejor se ajusta es la de HNC (naranja de trazo continuo), mientras que MGC (naranja de trazo discontinuo y círculos rellenos) sigue un tanto alejada a HNC y por ende de los experimentales. Un dato interesante de observar en la Fig. (V.6b) es que la Ec. (V. 17) calculada a través de la teoría de DLVO falla drásticamente y erróneamente prediciendo valores negativos de la tensión de Resistencia al flujo. Esto no es común de esperarse pues en la región de grandes separaciones entre placas todas las teorías deberían dar resultados muy similares, pero este desacierto puede explicarse de la siguiente manera:

en la Fig. (V.6b) puede observarse que los valores de la Presión de hinchamiento (curvas: negra de trazo continuo con círculos vacío, roja de trazo discontinuo y círculos rellenos, morada de trazo punteado) tienden a cero y se superponen en sistemas a fracciones volumétricas bajas de arcillas. Sin embargo, cerca de $\phi=0.003$ los valores de presión de hinchamiento calculados a través HNC a pesar de estar cerca de cero son casi mil veces más pequeños y positivos que los de DLVO los cuales aún cuando son cercanos a cero son negativos y más grandes que HNC. Por su parte, MGC estima valores negativos pero del orden de magnitud de HNC. Los valores del sistema obtenidos al integrar la presión de hinchamiento tendrán el mismo orden de magnitud al de la presión de hinchamiento según la teoría implementada. Sin embargo, el hecho de dividir por un número extremadamente pequeño como el espesor de placas, $d=10\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$, hace pesar las diferencias entre las teorías HNC, MGC y DLVO, como puede observarse entre las curvas naranjas de la Fig. (V.6b).

Tal comportamiento abrupto y erróneo mostrado por DLVO, ha servido para que algunos investigadores como Laxton et al [12] hayan modificado la ecuación a través de un cambio de signo y aminoren el error de la misma al multiplicar nuevamente por la fracción volumétrica. El resultado es la Ec. (V. 18) cuya curva, de la Fig. (V.6b) verde de trazo punteado, sorprendentemente sigue el comportamiento de la tensión de resistencia al flujo para sistemas de baja fracción volumétrica en sólidos. Pero, esta ecuación se ha convertido en una de ajuste que poco puede servir para describir el fenómeno físico en cuestión, pues la tensión de resistencia al

flujo es el producto de balances de fuerzas y no debería ser correlacionada con balance de energías.

Otros datos que se han querido presentar y correlacionar son los de Sakairi et al para mostrar la precisión de las aproximaciones cuando se varía la concentración de las sales en función del cambio de la fracción volumétrica y tipo de arcilla.

En la Fig. (V.7) al igual que en la Fig. (V.6), se observa la Ec. (5) se correlaciona bastante bien en los sistemas de moderados a bajas fracciones volumétricas de arcilla ($\phi \leq 0.013$) a 0.001M de concentración en electrolito. Sin embargo, a medida se incrementa la fracción volumétrica desde este valor, las discrepancias suelen incrementarse y el comportamiento cuantitativo se aleja. Esto puede deberse a que el arreglo geométrico mostrado en la Fig (V.3) puede ser diferente, y en consecuencia ser semejante al planteado por Larson [13], Laxton [12], Luckham et al [24], Faisandier et al [47] y otros, sobre todo si el pH no es suficientemente alto como para neutralizar la carga en los lados de las placas.

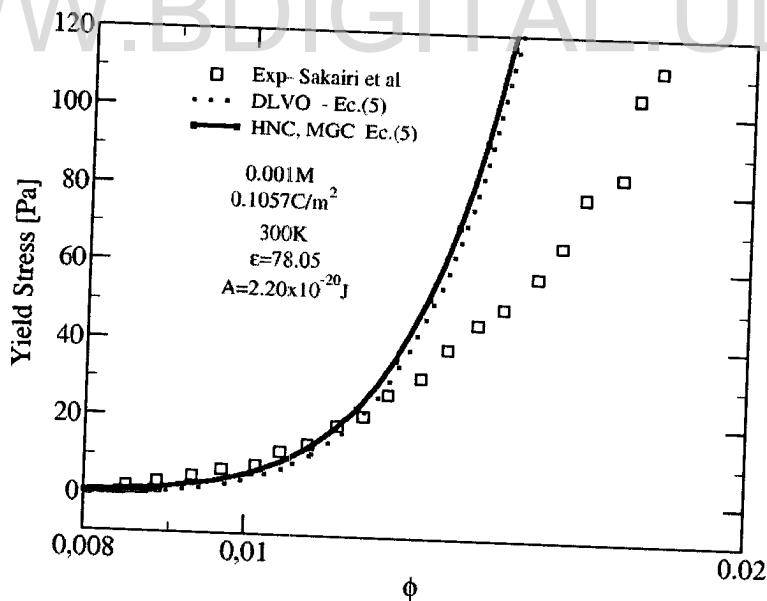


Figura V.7. Curvas teóricas y Experimentales de la Tensión de resistencia al flujo para suspensión de Bentonita Kunipia-F de densidad de carga superficial 0.1057 C/m² [9] en solución de NaCl a 0.001M, 300K.

A pesar de la buena correlación en la región de baja fracción volumétrica, desde el punto de vista cuantitativo los valores obtenidos por cualquiera de las teorías propuestas se alejan de los experimentales en la medida que la solución es mucho mas diluida en arcilla y se aproxima mejor en valores de $\phi \approx 0.012$.

Al variar la concentración de sales en la suspensión de arcilla como se muestra en las Fig. (V.8a) y (V.8b), se observa un desplazamiento de la curva teórica con respecto a los datos experimentales, es decir, existe una sub-estimación de valores cuando la concentración es mayor, por ejemplo 0.01 M, como se ve en la Fig.(V8a) y una sobre-estimación a muy baja concentración de 0.0001M, como se muestra en la Fig (V.8b). Este efecto fue descrito también por Sakairi et al. [9]. A pesar de las diferencias entre los valores experimentales y teóricos, el comportamiento es similar cualitativamente entre la correlación que contiene la presión Ec.(5) y los datos experimentales.

Existen varios aspectos importantes de considerar al comparar con datos experimentales:

a) El efecto de subestimación de valores, Fig.(V.8a), puede deberse a que la concentración con la que se efectúa el cálculo corresponde al valor de la concentración de sales al momento de la preparación de la suspensión. La concentración reportada corresponde a la de una solución preparada con antelación y agregada a la arcilla. Mientras que el valor correcto para realizar el cálculo teórico debería ser el de la solución que se encuentra en equilibrio con las plaquetas de arcillas. Esta última concentración es diferente debido a que las cargas en la solución, electrolitos o iones, por una parte se reparten entre todos los poros o pares de placas de arcillas y por otra pueden intercambiarse cambiando la carga superficial. Por lo tanto la concentración en la suspensión final es diferente que la de la solución sin arcilla. Sin embargo, este valor no ha sido reportado en ninguno de los trabajos referidos, quizás porque no ha sido determinado el valor de esta concentración por desconocimiento de la utilidad o necesidad en los cálculos teóricos.

b) El valor de la fracción de volumen que hemos usado es una aproximación válida sólo si todas las placas están alineadas y la separación lateral es menor que la separación transversal, o sea $L_y \ll L$ en la Fig. (V.3b):

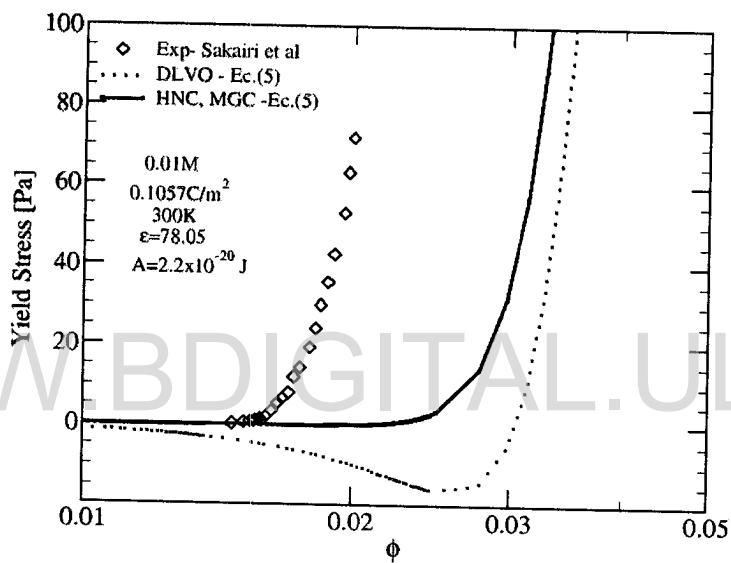
$$\phi = \phi_0 = \frac{1}{1+L/d} \quad V. 19 .$$

Un análisis geométrico de la Fig.(V.3b) sugiere la corrección

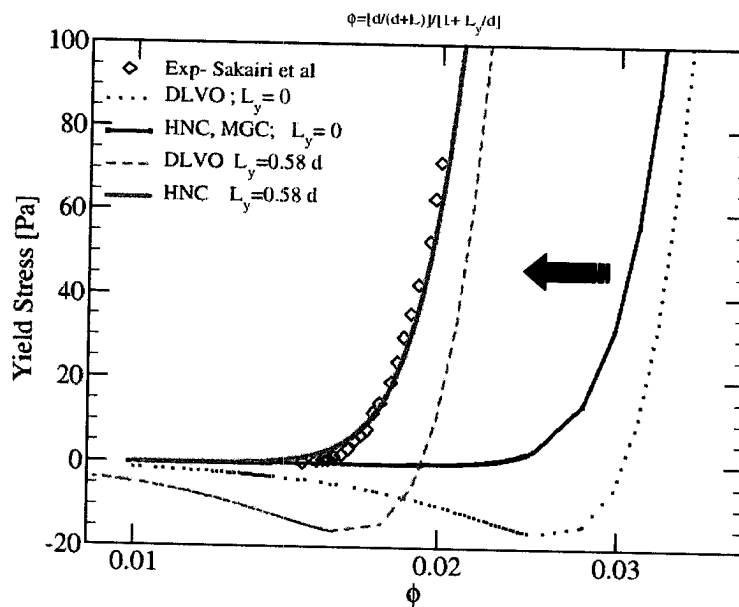
$$\phi = \frac{\phi_0}{1+L_y/d} \quad V. 20$$

lo cual requiere que L_y sea un parámetro ajustable adicional. Esto se ilustra en la Fig.(V.8b), donde se emplea como parámetro de ajuste el valor de $L_y=0.58 d$.

a)



b)



Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

c)

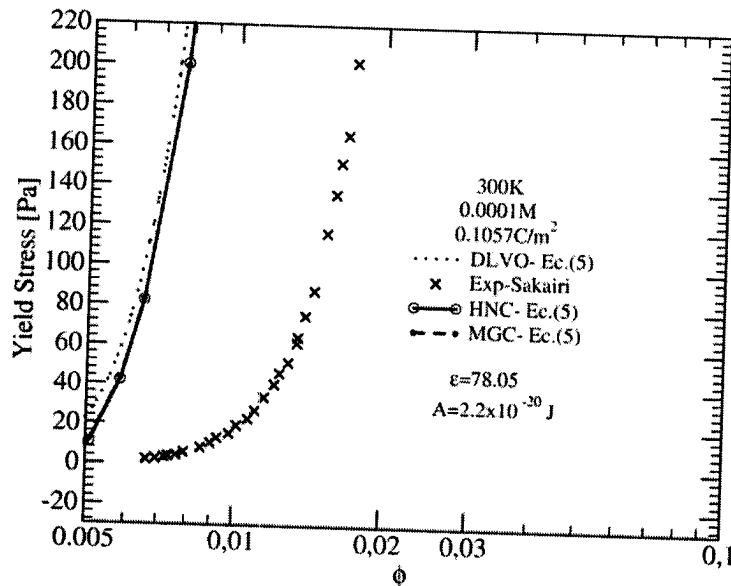


Figura V.8. Curvas teóricas y Experimentales de la Tensión de resistencia al flujo para suspensión de Bentonita Kunipia-F de densidad de carga superficial 0.1057 C/m^2 [9] en solución de NaCl a 300K a) 0.01 M , $L_y=0$ b) Curvas teóricas en (a) desplazadas usando $\phi = \frac{\phi_0}{1+L_y/d}$, con $L_y=0.53 \text{ nm}$ c) Sistema cercano a dilución infinita: 0.0001 M , $L_y=0$.

Se puede observar que toda la data se sobrepone casi con la teoría HNC. El punto importante que la Fig. (V.8b) destaca es en realidad que la variable fracción volumétrica, ϕ , depende dramáticamente de la conformación geométrica del sistema a modelar, la cual es función de la naturaleza de la arcilla, de la carga lateral, de la concentración de sal, de la fracción de arcilla dispersa y del tamaño de las plaquetas, etc.

- c) La distancia L empleada asume que el solvente es un medio continuo, pero para altos valores de la fracción de arcilla, la adsorción de moléculas de agua, de diámetro cercano a 0.275 nm , daría un error adicional.
- d) En los sistemas de suspensiones de bajas concentraciones, la sobreestimación de valores puede deberse a despreciar la concentración de los contraiones provenientes de la arcilla y de otros materiales no especificado que conforman la matriz de la muestra. Estos contraiones, a pesar de ser una pequeña cantidad, no son despreciables cuando se tratan sistemas muy diluidos de 100 ppm aproximadamente (10^{-4} M) en sal o menor. Así, la discrepancia entre los datos de Sakairi y la teoría, en la Fig. (V.8 c), no tienen ninguna justificación válida en términos del presente modelaje o de la descripción del procedimiento

- experimental dada por los autores [9] . En este sentido, vale la pena hacer notar las discrepancias experimentales encontradas con esa data por Kelessidis [2].
- e) Otro hecho importante que se puede observar de las Fig. (V.8), es que en sistemas de baja concentraciones (0.0001M) de sal la tensión de resistencia al Flujo descrita por la Ec. (5) bajo la teoría de DLVO tiende a desmarcarse fuertemente de las demás teorías al punto de proporcionar valores negativos, cuando la realidad es de carácter positiva como lo muestran los datos experimentales y las curvas de HNC y MGC. Esto a pesar que se está trabajando con sistemas cuyas separaciones entre placas grandes que oscilan entre 30 y 50 nm donde se espera la teoría sea bastante próxima a las más rigurosas. Para estas concentraciones de sal y bajas fracciones de volumen, las curvas de HNC y MGC en el modelo III, son casi idénticas y casi se superponen a los cálculos realizados con MGC en el modelo II. Esto es una gran ventaja pues los cálculos pueden ser realizados con precisión con el programa de MATEMATICA, mientras que la evaluación numérica de HNC se hace más lenta computacionalmente a altos valores de L . La tan usada aproximación DLVO, en cambio, falla drásticamente en casi todas la condiciones evaluadas.
- f) Finalmente, en sistemas de aún más alta concentración en sal (0.1M) las curvas de yield stress tienden a tener un comportamiento como el mostrado en la Fig (V.9), cuyos resultados experimentales pertenecen independientemente a Miano et al [5] y a Kelessidis [2]. En esta figura se puede notar la tendencia de los resultados del Yield Stress calculados por las teorías según la Ec. (5), las cuales tienden a desplazarse hacia la derecha como se vio inicialmente en la Fig. (V.5). Además, se observa un desplazamiento en ϕ : si se desplazara la curva teórica hacia la izquierda los resultados de presión se ajustarían mejor a los experimentales. Esta vez el desplazamiento es mucho mayor que para el caso de 0.001M de la Fig.(V.7).

A pesar que los resultados experimentales de Miano et al parecieran seguir la misma forma o tendencia de la fórmula teórica de presión de hinchamiento, Ec. (5), se presenta un pequeño mínimo a altas concentraciones de arcilla, para el valor de la constante de Hamaker empleado (ver Tabla V.2), que no se ha reportado en los trabajos experimentales de Yield Stress. Otro hecho importante sobre la Fig (V.9) es que al comparar los resultados experimentales entre Kelessidis et al y Miano et al, puede notarse cierta diferencia entre los mismos datos experimentales del yield stress de los dos laboratorios, a pesar de tratarse en ambos casos de bentonita Wyoming. Este hecho ha sido reportado por otros investigadores como Kelessidis, Tsanmantaki y Dalamarinis [2], Møller Mewis y Bonn [48]. Ellos son atribuidos a diversidad en preparación de las suspensiones

para la medición, control de pH's, tiempo de reposo, entre otras y a la tixotropía de algunas dispersiones.

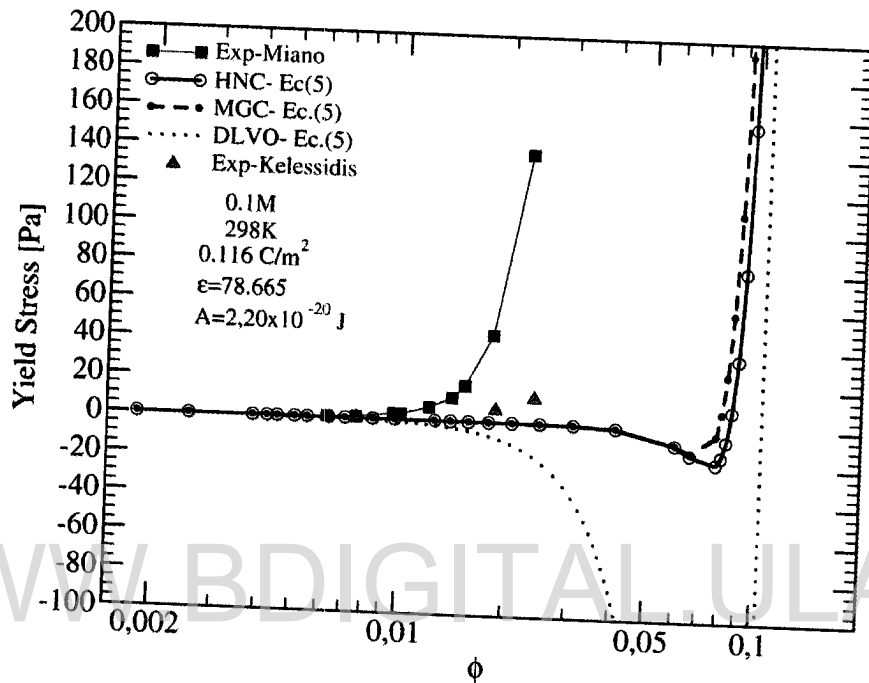


Figura V.9. Curvas teóricas y Experimentales de la Tensión de resistencia al flujo para suspensión de Bentonita Wyoming de densidad de carga superficial 0.116 C/m² [9] en solución de NaCl a 0.1M y 298K

Sin embargo, en este trabajo se cree que la diversidad en la estimación del valor de esta propiedad se debe a: i) falta de claridad en la definición del fenómeno y por ende dificultad en la medición del mismo. Por años esto ha sido objeto de controversia en el campo de la Reología [49], debido a la falta de reproducibilidad en los valores reportados que conllevan a dudar de la definición y hasta de la existencia del fenómeno mismo. ii) las suspensiones como las de arcillas, tratadas en este trabajo, tienen la propiedad de ser tixotrópicas, es decir, dependen de la historia: como se lleve a cabo la medición, del tiempo con que se realiza la medición, velocidad de agitación previa a la medición y del tiempo de reposo o envejecimiento que ha tenido una muestra antes de tomar su valor experimental. Estos factores se conocen afectan la estructura de la suspensión [46] y por ende pueden arrojar diferentes valores para una misma suspensión con una misma arcilla. Por lo tanto hay una dificultad intrínseca al tratar de correlacionar una ecuación desde el estado estático o de equilibrio con un fenómeno dinámico, dependiente claramente del tiempo, a pesar que el mismo conceptualmente corresponde a un estado de reposo o equilibrio. Sin embargo, como una buena primera aproximación y con mucho sentido físico se puede implementar la

correlación de presión de hinchamiento con la tensión de resistencia al flujo o Yield Stress, claro está tomando las previsiones al caso y medir la concentración de sal al equilibrio como debe realizarse para una mejor estimación del valor de la propiedad.

También se puede observar de la Fig. (V.9), la presión de hinchamiento y por ende el Yield Stress estimado por DLVO es negativo, desmarcándose totalmente de la tendencia normal de los datos experimentales y demostrando es erróneo implementarla para estimar la propiedad.

4.- Conclusiones:

En este trabajo se parte del hecho que la teoría de ecuaciones integrales HNC/MSA - acoplada con la formulación de Derjaguin para la fuerzas van der Waals- que hemos denominado D-HNC, predice con bastante precisión los resultados de simulaciones Monte Carlo para el mismo modelo. Se pudo apreciar en el presente capítulo, a pesar de la complejidad de las suspensiones arcillosas debido a su tixotropía, la fórmula de correlación que mejor se ajusta, desde el punto de vista cualitativo, a la tensión de resistencia al flujo es la presión de hinchamiento II. La ecuación de presión de hinchamiento que mejor reporta resultados para tensión de resistencia al flujo (Yield Stress) es HNC seguida por MGC. Mientras que se descarta la teoría de DLVO puesto que sólo consigue aciertos en algunos casos fortuitos y falla incluso en sistemas a altas separaciones entre placas.

Desde el punto de vista cuantitativo, para lograr un mayor acercamiento a los datos experimentales se debe considerar la concentración de sal al equilibrio con la suspensión, en lugar de la concentración a la cual se prepara la suspensión. Aunque esto no es una rutina experimental realizada en ningún caso para determinar la propiedad, en el cálculo teórico es importante, puesto que las ecuaciones se han determinado para concentración de electrolito en equilibrio en el bulto. Esto es particularmente importante a bajas concentraciones del electrolito, dada la capacidad de adsorción e intercambio iónico del material. Ello podría ser una causa de discrepancia entre entre la simulación y los datos experimentales.

Es probable también, que el valor de la constante de Hamaker sea algo alta para estos casos pues en las presiones de hinchamiento calculadas por HNC y comparadas con la experimental tiende a alejarse ligeramente del valor real, efecto no apreciado cuando se considera únicamente el efecto electrostático, como el cálculo reportado por Feller et al [40] empleando la misma teoría y en los mismos sistemas. El mismo valor de la constante de Hamaker hace que la ecuación tan usada en sistemas muy dispersos, DLVO, falle incluso a grandes separaciones entre

partículas donde se conoce que las fuerzas de van der Waals son despreciable y las electrostáticas predominantes, mostrando el efecto contrario.

Por otra parte, en los casos donde la tendencia del yield stress calculado se aparta apreciablemente del comportamiento de la presión de hinchamiento por HNC o MGC es posible sea consecuencia del cambio de geometría en la suspensión, difiriendo de la propuesta en este trabajo que consiste de planos paralelos de arcillas. En particular, el cálculo de la fracción de volumen a partir de simples relaciones estructurales o geométricas de L y d requiere ser revisada cuidadosamente.


En general, la solidez de la teoría D-HNC discutida, permite analizar la data experimental con otra perspectiva y sugiere la necesidad de nuevos estudios donde se acople la medición experimental y este modelaje teórico más completo.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Referencias Bibliográficas

1. Gray George R., Darley H. C. H. *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*. Fourth ed. Gulf Publishing Company. USA. 1980.
2. Kelessidis V., Tsanmantaki C., Dalamarinis P. "Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions". *Applied Clay Sci.* 38: 86- 96. 2007.
3. Besq A., Malfoy C., Pantet A., Monnet P., Righi D. "Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds". *Applied Clay Sci.* 23; 275 – 286. 2003.
4. Chen J., Cushman H., Low P. "Rheological behavior of Na. Monmorillonite suspensions at low electrolyte concentration". *Clays & Clay Minerals.* 38(1): 57 -62. 1990
5. Miano F., Rabaioli M. "Rheological scaling of monmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes". *Colloid & Surfaces A: Physicochem Eng Aspects.* 84: 229-237. 1994
6. Hunter J., Nicol S. "The dependence of plastic flow behavior of clay suspensions on surface properties". *J. Colloid Interface Scie.* 2):250-259. 1968
7. Gillespie T. "Analysis of the flow of shear thinning colloidal and polymeric systems which exhibit elastic recovery or rigidity". *J. Colloid Interface Scie.* 22 (6):563-572. 1966
8. Pignon F., Piau J., Magnin A. "Structure and Pertinent Length Scale of a Discotic Clay Gel" *Phys. Rev Lett.* 76(25):4857 – 4860. 1996
9. Sakairi N., Kobayashi M., Adachi Y. "Effect on salt concentration on the yield stress of sodium monmorillonite". *J. Colloid Interface Scie.* 283: 243 – 250. 2005.
10. Norrish K. "The swelling of montmorillonite". *Discuss. Faraday Soc.* 18: 120 *Clay & Clay Miner.* 38. 123 – 131. 1954.
11. Callaghan I. C; Ottewill R H. "Interparticle Forces in Monmorillonite Gels". *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57. 110 – 118. 1974
12. Laxton P. B., Berg J. C. "Relating clay yield stress to colloidal parameters". *J. Colloid Interface Scie.* 296: 749 – 755. 2006
13. Larson. "The Structure and Rheology of Complex Fluids". Oxford University Press. England. 1999.
14. Russel W. B., Saville D.A., Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press. 1991.
15. Goodwin J. W., Hughes R. W., Partridge S. J., Zukoski C. F. "The elasticity of weakly flocculated suspensions". *J. Chem Phys.* 85: 559-566. 1986
16. Kelessidis V.C., Maglione R. "Yield stress of water bentonite dispersions". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 318 : 217-21. 2008

17. Zhou Z., Solomon M. J., Scales P. J., Boger D. V. "The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles" *J. Rheol.* 43(3):651-671. 1999.
18. Teh E., Leong Y. K., Liu Y., Fourie A.B., Fahey M. "Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries: The source of the variations". *Chem. Eng. Science.* 64: 3817-3825. 2009
19. Vali H., Bachmann L. "Ultrastructure and Flow Behavior of Colloidal Smectite Dispersions". *J. Colloid. Interface. Sci.* 126 (1): 278 – 291. 1988
20. Brandenburg U., Lagaly G. "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions". *Applied Clay Science.* 3(3):263-279. 1988
21. Lagaly G. "Principles of flow of Kaolin and Bentonite Dispersions". *Applied Clay Science.* 4(2): 105-123. 1989
22. Mossa S., De Michele C., Sciortino F. Aging in a Laponite colloidal suspension: A Brownian dynamics simulation study. *J. Chemical Physics.* 126(1): .2007.
23. Martin C., Pignon F., Magnin A., Meireles M., Lelievre V., Lindner P., Cabane B. "Osmotic Compression and Expansion of Highly Ordered Clay Dispersions". *Langmuir.* 22: 4065 – 4075. 2006
24. Luckham Paul F., Rossi Sylvia. "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions". *Adv. Colloid Interface Sci.* 82: 43 – 92. 1999.
25. Kelessidis V., Tsamantaki C., Dalamarinis P. "Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions". *Applied Clay Sci.* 3886-96. 2007
26. Kapur K., Scales P., Boger D., Healy T. "Yield stress of Suspensions Loaded with Size Distributed Particles". *AIChE Journal.* 43 (5):1171-1179. 1997.
27. Rumpf, H. The Strength of Granules and Agglomerates. In W. A. Knepper (Ed.), Wiley Interscience. 1962
28. Susuki M., Makino K., Yamada M., Linoya K. " A study coordination number in a system of randomly packed, uniform-sized spherical particles" *Int. Chem. Eng.* 21:482-488. 1981
29. Hiemenz P., Rajagopalan R. "Principle of colloid and surface chemistry". 3ª ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1997
30. Lubetkin S., Middleton R., Ottewill R. "Some Properties of clay – water dispersions". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 311 (353):133-148. 1984
31. Pignon F., Magnin A., Piau J., Cabane B., Linder P., Diat O. "Yield stress Thixotropic clay suspension: Investigation of structure by light, neutrón and x-ray scattering" *Phys. Rev E.* 56(3):3281 – 3289. 1997
32. Colmenares P., Olivares W., "Numerical solution of two new integral equations for the electrical double layer". *J Chem Phys.* 88(5): 3221 – 3226. 1988

33. Olivares-Rivas, Wilmer and Sulbarán, Belky , "Electrokinetic Phenomena in Narrow Pores at Constant Surface Charge". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. x:x,pp – pp. 2005.
34. LozadaCassou, M. Saavedra-Barrera, Henderson D. J. "The Application of the Hypernetted Chain approximation to the Electrical Double Layer: Comparison with Monte Carlo results for symmetric salts., *JChem. Phys.* 77: 5150-5156. 1982.
35. LozadaCassou, M. Fluid between walls and in pores , in *Fundamentals of inhomogeneous Fluids*, Henderson, D.J. (Ed.), Marcel Dekker, Inc.,1992.
36. Olivares Rivas W., Fillous L. and Sulbaran B., Ion-Membrane Interactions, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*,(A. Hubbard, Ed.), Marcel Dekker Inc., N.Y. 2892-2904. 2002
37. Olivares W., Sulbarán B., Lozada – Cassou M. "Static and transport properties of symmetric and asymmetric electrolytes in micropores at fixed surface potential". *J. Chem. Phys.* 103 (18): 8179 – 8188. 1995.
38. Kjellander R., Marčelja S. "Attractive Double – Layer Interaccions between Calcium Clay particles". *J. Colloid Interface Sci.* 1 (1):194 – 211. 1988
39. Kjellander R., Marčelja S., Pashley R. M., Quirk J. P. "Double – Layer Ion Correlation Forces Restrict Calcium – Clay swelling". *J. Phys.Chem.* 92 (23):6489 – 6492. 1988
40. Feller S., McQuarrie D. "Ion Distribution and Force Between Two Charged Plates: A variational Solution of the Three Point Extension Hypernetted Chain Equatios". *J. Colloid Interface Sci.* 1620 (1): 208 – 213. 1994.
41. Olivares W. McQuarrie D. "A variational approach to the theory of ionic solutions *J. Chem. Phys.* 65: 3604 – 3610. 1976.
42. Sulbarán Belky. "Electrolitos confinados a carga superficial constante: Electroneutralidad Y Propiedades Estáticas y Dinámicas". Trabajo de Grado de Maestría. Universidad de Los Andes. 1996
43. Jönsson B., Åkesson T., Jönsson B., Meehdi S., Janiak J. and Wallenberg R., Theoretical Chemistry, Chemical Center, "Structure and forces in MX-80 Bentonite", TR-09-06 SKB Report, 2009.
44. Sulbarán B. , Olivares-Rivas W. , a ser publicado. Resultados presentados en la 8 Liquid Matter Conference, Vienna, 2011: Sulbarán B., Zambrano W.. Olivares-Rivas W., "A D-HNC view of the swelling pressure and yield stress of clays" 
45. Handbook of Chemistry and Physics. 84 ed. CRC Press. 2004.
46. Israelachvili J., Adams G. "Measurements of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100nm". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1. 74: 975 – 1000. 1978.

47. Faisandier K., Pons C., Tchoubar D., Thomas F. "Structural organization of Na and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stress". *Clays & Clays Minerals*. 46(6): 636-648. 1998.
48. Møller P., Mewis J., Bonn D. "Yield Stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stress in practice". *Soft Matter*. 2: 274-283. 2006
49. Cheng D. "Yield stress: A time-dependent property and how to measure it". *Rheol Acta*. 25:542-554. 1986.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

CONCLUSIONES GENERALES

Finalmente, se ha podido mostrar durante el trabajo que:

- El efecto de superposición en el cálculo de la presión de hinchamiento (GC/S) muestra sobreestimación de valores, por lo que falla en todas las experiencias estudiadas salvo en aquellas donde la separación entre placas L es extremadamente grande.
- La implementación del criterio de bajos potenciales tiene rango de uso limitado, por lo que es poco útil en sistemas altamente cargados como las arcillas.
- La consideración de tamaño de ión tiende a mostrar efectos atractivos en la presión electrostática no predichos por las teorías basadas en la resolución de la ecuación de Poisson- Boltzmann.
- Los efectos de tamaño de ión y espesor de placas son apreciables: i) en sistemas donde la separación entre placas son muy pequeños del orden de algunos pocos nanómetros, es decir en sistemas de sólidos con contenido de humedad; ii) en aquellos de baja carga superficial y baja concentración.
- La inclusión de las fuerzas de van der Waals en el cálculo de la presión de hinchamiento tiende a realzar los efectos por inclusión de tamaño iónico.
- En algunos rangos las fuerzas predominantes son las atractivas al punto de poder contrarrestar cualquier suposición errónea – superposición de potenciales, bajo potencial, desprecio de tamaño de ión - en la determinación de la ecuación de la presión electrostática
- El éxito aparente de la teoría DLVO se debe a la compensación de errores; por una parte la sobreestimación de potencial por implementación del criterio de superposición de potenciales es contrarrestada por la suposición de bajos potenciales en el centro del par de placas.

- Algunos valores de la presión de hinchamiento calculados por la ecuación de DLVO puede aproximarse a los estimados por teorías y ecuaciones más rigurosas, sin embargo esto es fortuito y no se tiene certeza de cuando pudiera ajustar bien; en consecuencia **DLVO es confusa y por lo tanto NO se recomienda su USO.**
- La teoría de HNC con van der Waals muestra el mejor ajuste a los resultados exactos de Monte Carlo para el cálculo de la presión de hinchamiento de sistemas arcillosos.
- La ecuación que predice mejor comportamiento para el yield stress o tensión de resistencia al flujo es la igualdad entre esta última y la presión de hinchamiento es decir:

$$\tau_y = \Pi_{approx}$$

- Las teorías y ecuaciones que mejor predicen el comportamiento de la tensión de resistencia al flujo bajo la proposición anterior son HNC con van der Waals y MGC con van der Waals
- La validez de la consideración teórica de la fracción volumétrica ϕ a partir del arreglo de placas paralelas debe revisarse a profundidad
- La falta de correlación entre los datos experimentales y los calculados para la tensión de resistencia al flujo bajo HNC con van der Waals fue corregida por un factor geométrico $\phi = \frac{\phi_0}{1+L_y/d}$. Este factor involucra la distancia de separación intralaminar L_y ajustándose bien a los datos experimentales para el caso de Bentonita Kunipia-F de densidad de carga superficial 0.1057 C/m^2 en solución de NaCl 0.01M y 300K
- El factor de escalamiento ϕ^2 propuesto por algunos investigadores corresponde a geometría de arreglo de esferas, diferente del arcilloso de placas paralelas.