CAPÍTOL 2

Estudi de la química de l'aigua dels pors a sòls argilosos actius

2.1 Introducció

Tal i com es va explicar al capítol 1, dins del treball desenvolupat per la UPC amb l'objectiu de caracteritzar el backfill, ha cobrat molta importància l'estudi de l'efecte de la salinitat de l'aigua d'hidratació al comportament hidro-mecànic d'aquest sòl.

L'efecte de l'acoblament del problema químic amb l'hidro-mecànic no es sol tenir en compte habitualment a l'enginyeria civil degut a que els sòls argilosos actius són poc freqüents i molt poques les ocasions en les quals existeix una repercussió significativa al comportament hidro-mecànic associat a efectes químics. Aquest grau d'investigació i caracterització només es pot donar en un entorn com el que s'està considerant a aquesta tesina: l'emmagatzematge de residus nuclears en cementiris profunds, per l'elevat risc de contaminació que existeix per a la biosfera.

Quan el backfill s'hidrata amb aigua salada, la bentonita com a argila activa que és, es comporta de manera diferent a com ho faria si el backfill s'hidratés amb aigua destil·lada. Això ja ha quedat constatat amb claredat per estudis previs (Börgesson et al. 1996, Johannesson et al. 1999 i Mata, 2003).

Existeixen a la literatura nombrosos treballs relacionats amb el comportament hidro-mecànic de sòls actius tenint en compte el canvi de la química de l'entorn (canvis de pH, canvis de concentració d'espècies químiques, tipus de compost químic com ara hidrocarburs, sals, etc.). D'aquesta manera, és obvi que el comportament d'un sòl es troba íntimament relacionat amb el contingut d'aigua als pors i també de les espècies químiques que es formen a aquest aigua intersticial (Mitchell, 1993).

Per aquesta raó, es va definir el concepte "clay-fluid system" o sistema argila-fluid amb el qual s'agrupen i estudien les interaccions (químiques, elèctriques, etc.) que es donen a tots els nivells entre les partícules d'argila i el fluid intersticial presents als pors. D'aquest concepte parlarem més extensament a continuació. També es descriurà la teoria de la capa doble amb la qual es pot explicar qualitativament el comportament del sistema argila-fluid. Finalment, es demostrarà la importància d'estudiar la influència de la salinitat en l'aigua d'hidratació al comportament hidro-mecànic de bentonites.

2.2 Descripció del sistema argila-fluid i la influència de la química al comportament hidro-mecànic de sòls argilosos actius

De la informació obtinguda a molts assaigs de laboratori ha quedat clarament demostrat que el canvi de les condicions químiques d'un sòl argilós influencia les seves propietats físico-químiques i mecàniques. D'aquesta manera es pot constatar que *una argila és un sistema actiu format pel fluid contingut als pors i la fase sòlida*. És clar, doncs, que les forces físico-químiques a nivell microestructural determinen gran part de les propietats i el comportament hidro-mecànic d'un sòl argilós a nivell macroscòpic. Per tant, una variació en les condicions de l'entorn d'un sòl argilós pot influir notablement en l'estabilitat de l'estructura del mateix induint-ne canvis, noves associacions de partícules, variació de la distribució dels micro i macropors, alteració de les propietats del fluid dels pors, etc.

Amb la descripció del sistema argila-fluid s'intenta donar una explicació a les interaccions, principalment elèctriques, que es produeixen a les partícules d'argila entre el fluid dels pors i les espècies químiques que conté i els minerals de la fase sòlida de l'argila. Per tant, es pot veure que estem parlant de fenòmens que es produeixen a escala molt petita, nanomètrica, la qual cosa complica notablement la seva investigació i la seva reproducció de manera teòrica.

Inicialment es va fer servir la química col·loïdal per a estudiar les interaccions a aquest sistema (Mitchell, 1993), no obstant, si bé les partícules d'argila es poden comportar com a col·loides a límits líquids molt alts, no és així quan considerem l'estructura habitual de sòls a la natura amb sòls lluny del límit líquid i amb altes densitats.

En aquests moments i per aplicacions enginyerils s'està emprant una aproximació ben diferent que consisteix en entendre les reaccions que es poden produir entre els minerals de l'argila i el fluid contingut els seus pors i les conseqüències en el canvi de les propietats termo-hidro-mecàniques que es poden observar (Murad & Cushman, 1998 o Guimaraes, 2002). Això complica encara més la investigació ja que s'afegeix una quarta família d'equacions a resoldre: les equacions de balanç d'espècies químiques, les seves interaccions i acoblaments amb les equacions de balanç de les diferents fases del medi continu.

A grans trets les reaccions químiques més importants que es produeixen al sistema argila-fluid són les següents (Muurinen & Lehikoinen, 1998):

1. Reaccions químiques amb la fase sòlida com són dissolució/precipitació de minerals i processos redox. Aquestes reaccions poden incrementar/reduir el volum dels micro i macropors a la fase sòlida. Guix i calcita són els dos minerals solubles més comuns a les bentonites.
2. Reaccions d'intercanvi de cations adsorbits a la fase sòlida produïda per la substitució de cations de l'aigua dels pors i de l'aigua a la fase sòlida. Aquestes reaccions porten associades l'increment o la reducció de l'espessor de la capa doble a les partícules d'argila.
3. Activitat biològica deguda al creixement de bactèries aeròbies i anaeròbies a llarg termini.

2.3 Teoria de la capa doble

La teoria de la capa doble difusa (DDL, diffuse double layer en anglès) va ser desenvolupada matemàticament per Gouy-Chapman i proporciona la distribució dels ions al costat de les superfícies amb càrrega elèctrica. La teoria de la capa doble ha estat emprada profusament per explicar els canvis en les propietats físico-químiques dels sòls argilosos. Partint d'unes hipòtesis molt restrictives s'arriba a una expressió que relaciona l'espessor de la capa doble amb els paràmetres físics i químics, com són: concentració de ions, temperatura, constant dielèctrica del medi, etc. El desenvolupament matemàtic per a superfícies planes es pot trobar a Mitchell (1993). La capa doble es pot definir com la distància a les partícules d'argila dins de la qual es produeixen les interaccions elèctriques més importants i significatives que caracteritzaran el comportament del sòl argilós.

Partint de la base que les partícules d'argila són superfícies planes es pot calcular la distribució dels ions (ja siguin cations o anions) en vers de la distància a la superfície de la partícula d'argila (figura 2.1).

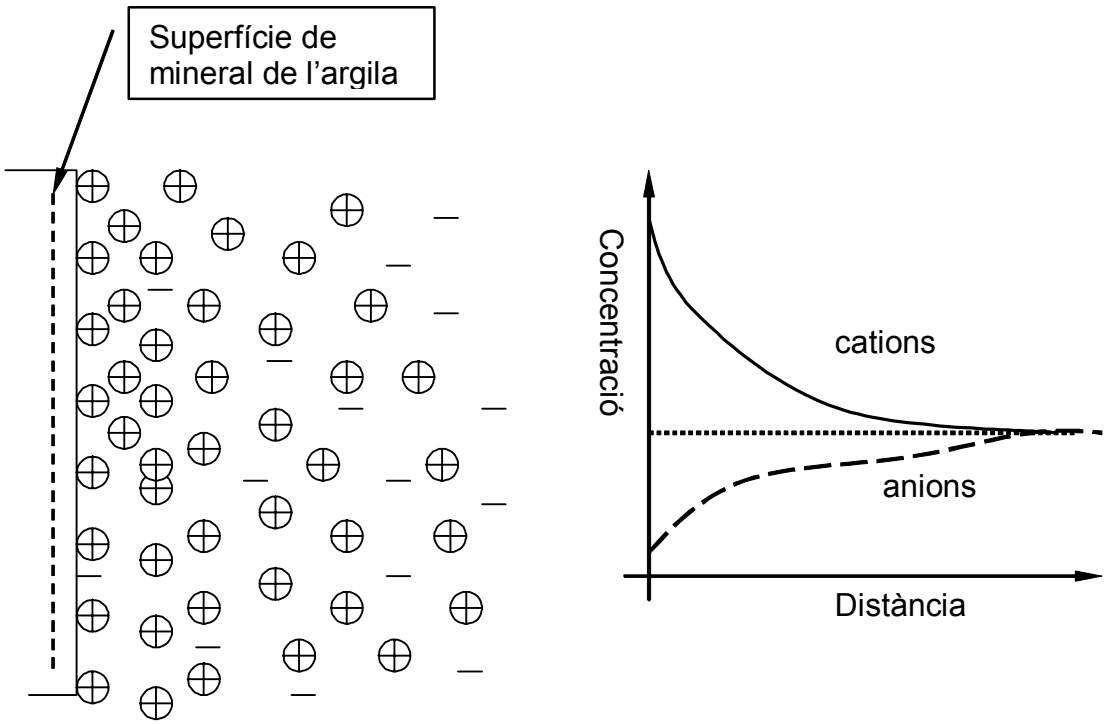

Figura 2.1: Distribució dels anions i cations respecte a la superfície plana d'una partícula d'argila i la distribució en concentració d'anions i cations respecte a la superfície (Mitchell, 1993).

L'expressió més coneguda de la teoria de la capa doble relaciona l'espessor de la capa doble amb la concentració de sals i altres paràmetres mitjançant l'equació (1).

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 DBT}{2n_0 e^2 v^2}} \qquad (1)$$

A on ϑ és l'espessor de la capa doble, ε_0 és la permeativitat al buit ($8.8542\cdot10^{-12}$ $C^2/J\cdot m$), D és la constant dielèctrica del medi ($\varepsilon = \varepsilon_0 D$), B és la constant de Boltzmann ($1.38\cdot10^{-23}$ J/K), T és la temperatura (K), n_0 és la concentració de l'electròlit (ions/m^3), e és la càrrega elèctrica ($1.602\cdot10^{-19}$ C) i v és la valència del catió.

L'augment de la concentració d'una espècie química present a l'aigua que s'injecta a un sòl argilós té la capacitat de reduir l'espessor de la capa doble o viceversa. Com a exemple calcularem el canvi de l'espessor de la capa doble a un sòl argilós quan la concentració de NaCl a l'aigua injectada a un sòl augmenta de $0.83\cdot10^{-4}$ M fins a $0.83\cdot10^{-2}$ M. Les dades que necessitem pel càlcul es proporcionen a la taula 2.1.

$$n_0 = 0.83\cdot10^{-4}\,\text{M} \rightarrow 0.083\ \text{mols}/\text{m}^3 \cdot \frac{6.02\cdot10^{23}\ \text{ions}}{1\,\text{mol}} = 5.0\cdot10^{22}\ \text{ions}/\text{m}^3$$

$$BT = 4.0\cdot10^{-21}\ \text{J}$$

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 DBT}{2n_0 e^2 v^2}} = \sqrt{\frac{8.8542\cdot10^{-12}\cdot80\cdot4.0\cdot10^{-21}}{2\cdot5.0\cdot10^{22}\cdot\left(1.602\cdot10^{-19}\right)^2\cdot(1)^2}} = 333\ \text{Å}$$

Repetint el càlcul considerant un increment de concentració de NaCl es comprova que l'espessor de la capa doble es redueix.

$$n_0 = 0.83\cdot10^{-2}\,\text{M} \rightarrow 8.30\ \text{mols}/\text{m}^3 \cdot \frac{6.02\cdot10^{23}\ \text{ions}}{1\,\text{mol}} = 5.0\cdot10^{24}\ \text{ions}/\text{m}^3$$

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 DBT}{2n_0 e^2 v^2}} = \sqrt{\frac{8.8542\cdot10^{-12}\cdot80\cdot4.0\cdot10^{-21}}{2\cdot5.0\cdot10^{24}\cdot\left(1.602\cdot10^{-19}\right)^2\cdot(1)^2}} = 33.3\ \text{Å}$$

N	Nombre d'Avogradro	$6.02\cdot10^{23}$ ions/mol
B	Constant de Boltzmann	$1.38\cdot10^{-23}$ J/K
e	Càrrega elèctrica	$1.602\cdot10^{-19}$ C
ε_0	Permeativitat al buit	$8.8542\cdot10^{-12}$ $C^2/J\cdot m$
D_{aigua}	Constant dielèctrica	80.0
ν	València del catió (Na^+)	1
T	Temperatura	286 ºK

Taula 2.1: Paràmetres pel càlcul de l'espessor de la capa doble a un sòl argilós hidratat amb aigua que conté NaCl.

Amb la mateixa teoria es podrien calcular els potencials per a cada concentració i obtenir la distribució del potencial en funció de la distància a la superfície de la partícula d'argila per a tots dos casos. Per exemple, en un sòl com la bentonita sòdica l'increment de la concentració de NaCl produeix un increment de la permeabilitat. La disminució de l'espessor de la capa doble explica,

qualitativament, l'increment de la permeabilitat degut a un canvi de l'estructura a nivell micro i macroscòpic. D'això parlarem amb més profunditat al capítol 7 d'aquesta tesina.

De la mateixa manera podríem estudiar la influència dels altres paràmetres vers l'espessor de la capa doble. No obstant, donada la senzillesa de l'equació de la capa doble, no es farà aquí cap més estudi de sensibilitat de la mateixa.

Aquesta teoria s'ha emprat per estudiar la pressió d'inflament mitjançant el model termodinàmic de Yong & Warketin (1975) aplicat a una argila expansiva (Friedland Clay) per Pusch (2001). Els resultats obtinguts, però, no es van correspondre amb els mesurats per elevades concentracions (10% o més) de sals a l'aigua dels pors. Una altre aplicació d'aquest model per estudiar la pressió d'inflament quantitativament va ser presentada per Komine & Ogata (1996). Els autors varen investigar l'expansivitat d'una bentonita comercial japonesa. Els resultats obtinguts pel model eren vàlids i comparables amb els mesurats només quan la pressió d'inflament era inferior a 3 MPa.

Com ja hem dit abans, les hipòtesis d'aquesta teoria són molt restrictives i de poca aplicació a l'enginyeria geotècnica pràctica, però són de gran utilitat a efectes qualitatius. La teoria funciona molt bé en dissolucions que es comportin com col·loides o amb sòls en condicions d'humitat properes al límit líquid.

2.4 Influència de la salinitat de l'aigua injectada al comportament hidro-mecànic de barreges de bentonites i sòls granulars

A la literatura existeixen moltes referències experimentals de la variació del comportament hidro-mecànic de sòls argilosos quan s'altera el sistema argila-fluid per un canvi de les condicions químiques de l'entorn. Com ja s'ha explicat abans aquestes alteracions són molt més importants en sòls argilosos actius com ara la bentonita sòdica MX-80 utilitzada per crear el material anomenat "backfill".

No és l'objectiu d'aquesta tesina fer una revisió intensiva de la literatura existent pel que fa a la variació de les propietats hidro-mecàniques de les bentonites, però sí que es recull la compilació de resultats experimentals de la dependència de la pressió d'inflament i de la conductivitat hidràulica quan es varia el contingut de sals de l'aigua d'hidratació portada a terme per Dixon (2000).

En aquest treball es van recollir els resultats de més de 300 assaigs de pressió d'inflament en bentonites i barreges de bentonites amb sòls granulars i en els quals es van canviar els continguts de sals a l'aigua d'hidratació. El treball, recull també més de 100 assaigs de permeabilitat saturada en condicions similars amb els quals es pot determinar, experimentalment, el comportament i influència de la salinitat.

El factor més important que destaca l'autor és que es treballa amb l'anomenat "effective clay dry density" o densitat seca efectiva de l'argila. D'aquesta manera es té en compte només la part activa del sòl o els minerals que conformen la bentonita. La densitat seca efectiva de l'argila, γ_d^{eff} , es calcula amb l'expressió (2).

$$\gamma_d^{eff} = \frac{M_c}{V_c + V_v} \quad (2)$$

A on M_c és la massa seca d'argila, V_c és el volum que ocupa l'argila i V_v és el volum que ocupen els pors a l'estructura. En funció d'aquest paràmetre i la salinitat de l'aigua d'hidratació emprada en els diferents assaigs s'agrupen els resultats en les següents figures.

A la figura 2.2 es mostren els resultats dels assaigs per a la determinació de la pressió d'inflament de diferents bentonites i barreges amb continguts de bentonita variable del 5% al 100% i amb continguts de NaCl variables des de 0 g/L fins a 58.5 g/L. D'aquesta figura queda clar que la influència del contingut de sals i del contingut de bentonita a la barreja són fonamentals per a obtenir una pressió d'inflament raonable. Per exemple, per γ_d^{eff} < 1 T/m^3, les variacions de l'índex de pors són molt fortes quan varia la concentració de sals a l'aigua de saturació.

Una altra lectura és el fet de que una mostra saturada amb aigua salada pot desenvolupar una pressió d'inflament de 10 kPa a un índex de pors de 8 que és molt alt, i en canvi, el mateix sòl quan es satura amb aigua contenint 58,5 g/L de NaCl desenvolupa la mateixa pressió d'inflament quan l'índex de pors és de l'ordre de 2, o sigui, 4 vegades més petit. Això vol dir que l'aigua salada redueix clarament la capacitat de la bentonita d'absorbir aigua, i per tant, d'inflar.

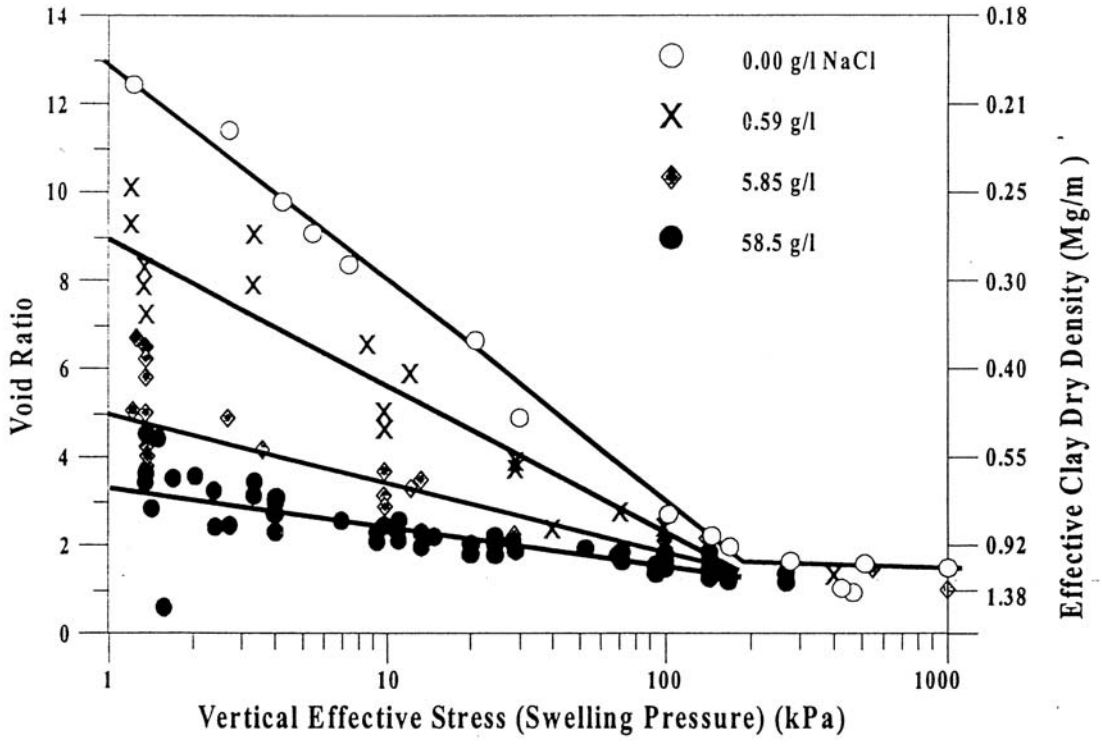

Figura 2.2: Recopilació d'assaigs per a la determinació de la pressió d'inflament en bentonites tenint en compte l'efecte de la salinitat (Dixon, 2000).

Procedint de manera similar amb la permeabilitat saturada, a la figura 2.3 es mostra la variació de la permeabilitat en funció de γ_d^{eff} i de la concentració de sals a l'aigua de saturació (aigua desionitzada i aigua salada amb 58 g/L de NaCl). Dels resultats queda clar que quan s'incrementa el contingut de sals a l'aigua d'hidratació, s'incrementa també la permeabilitat.

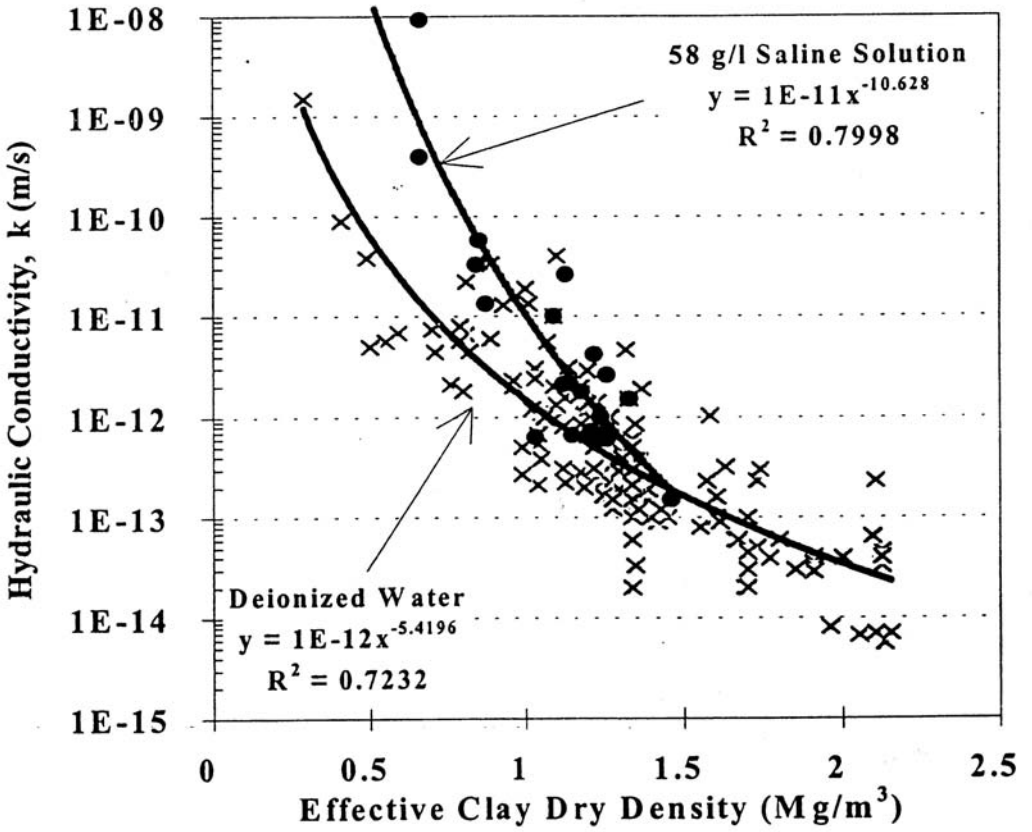

Figura 2.3: Recopilació d'assaigs per a la determinació de la permeabilitat saturada en bentonites tenint en compte l'efecte de la salinitat (Dixon, 2000).

De les dues figures també s'observa que existeix un llindar de γ_d^{eff} a partir del qual els efectes del canvi de les condicions del sistema argila-fluid no afecta, al menys, a la permeabilitat saturada i tampoc a la pressió d'inflament sent més o menys constants. Des d'un punt de vista de la teoria de la capa doble l'explicació vindria donada per una impossibilitat de desenvolupar la capa doble a altes densitats del sòl ja que la quantitat d'aigua disponible entre les partícules d'argila seria molt petita degut al petit volum de pors disponible. No obstant, com ja s'ha comentat abans, la teoria de la capa doble funciona raonablement en sistemes de molt baixa densitat i a prop del límit líquid que se semblen molt en el seu comportament a sistemes col·loïdals.

2.5 Conclusions

En aquest capítol s'ha definit el concepte argila-fluid que és la base de l'estudi físic-químic dels sòls argilosos. El concepte argila-fluid intenta donar explicació als fenòmens que, a nivell microscòpic, defineixen el comportament macroscopic que es mesurable/observable a laboratori i in situ.

També es defineix el model més bàsic i a l'hora un dels més emprats per estudiar i caracteritzar qualitativa i quantitativament el comportament del sistema argila-fluid, la teoria de la capa doble. Amb aquest model es poden estudiar els efectes de diferents paràmetres a l'estructura del sòl i la manera que es produeix la distribució de cations-anions que acaben marcant les interaccions elèctriques entre l'aigua, els minerals d'argila i les espècies químiques presents a l'aigua dels pors.

Encara que pot arribar a ser una potent eina en certes condicions, la realitat és que en situacions habituals de l'enginyeria té encara moltes mancances i només pot servir com a eina qualitativa i no quantitativa.

Finalment, s'aporten resultats experimentals de la influència de la salinitat a sòls bentonítics per corroborar-ne més aquest fet. Dels resultats obtinguts es demostra amb claredat que quan s'incrementa la salinitat de l'aigua emprada a la saturació de les mostres de sòls bentonítics s'observa, per exemple, una reducció de la pressió d'inflament i un augment de la permeabilitat saturada. Aquests fets s'han pogut corroborar amb la realització d'aquesta tesina al realitzar diferents assaigs amb el backfill que, recordem, conté un 30% de bentonita sòdica MX-80.