

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LA
MODIFICACIÓN DE SUELOS ARCILLOSOS

T E S I S

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

M. en I. TERESA LÓPEZ LARA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO; JULIO DE 2002

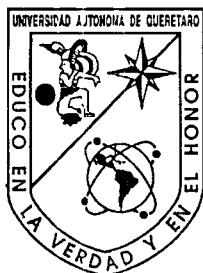
No. Reg. H67419

Clas. 624.15136

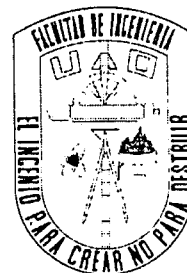
L864e

EJ.1

BIBLIOTECA CENTRAL UAQ
"ROBERTO RUIZ OSOREGON"



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
 FACULTAD DE INGENIERÍA
 DOCTORADO EN INGENIERÍA



ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LA MODIFICACIÓN DE SUELOS ARCILLOSOS

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

DOCTORA EN INGENIERÍA

Presenta

Teresa López Lara

Dirigida por:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

SINODALES

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses
 Presidente

Dr. Alejandro Manzano Ramírez
 Secretario

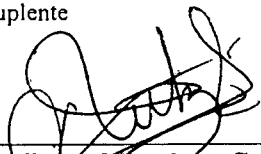
Dr. Salvador Jiménez García
 Vocal

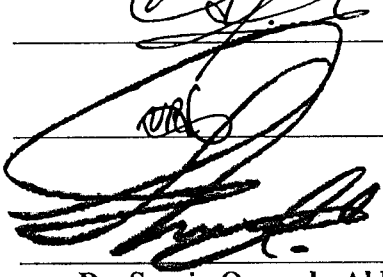
Dr. Jaime Horta Rangel
 Propietario

Dr. Diego Arturo López de Ortigas
 Propietario

Dr. Carlos López Cajún
 Suplente

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
 Suplente


 Ing. Jorge Martínez Carrillo
 Director de la Facultad de Ingeniería


 Dr. Sergio Quesada Aldana
 Director de Investigación y Postgrado

RESUMEN

Debido a todos los problemas originados por los suelos expansivos cuando se hidratan, se han sugerido varias alternativas, entre las cuales se encuentra el tratamiento de suelos con diferentes materiales. En general, se ha demostrado ampliamente que en toda técnica formal para el diseño de estabilizaciones de suelos, es fundamental conocer *a priori* la mineralogía de los mismos y la probable reacción que éstos presenten con los aditivos, con los cuales serán tratados, lo cual generalmente no se lleva a cabo. Por todo lo anterior, este trabajo estudia, de manera científica, el comportamiento del suelo con algunos materiales.

El estudio experimental incluye la evaluación de las principales propiedades índice, esfuerzo cortante, expansión, etc, junto con una caracterización del suelo natural y algunos materiales por medio de Difracción de Rayos X, Análisis Térmico, etc. Luego, se propone y se aplica un método de envejecimiento de suelos, en uno de los materiales, para observar el comportamiento de la composición mineralógica de un suelo tratado, a través del tiempo, partiendo de la adición del material; esto se lleva a cabo para evaluar la situación común y real de la reacción de las mezclas de suelos naturalmente envejecidas, así como su comportamiento subsecuente. Además, en esta investigación, se determina la distribución final del material dentro de la estructura de las arcillas tratadas; esta situación se presenta muchos años después del tratamiento, es decir, cuando la reacción de la mezcla termina. Por otro lado, se mide el desarrollo del pH.

Palabras Clave: Suelos expansivos, Caracterización de suelos, Tratamiento de suelos, Estabilización de suelos, Envejecimiento de suelos, Fisicoquímica de suelos.

ABSTRACT

Due to all the problems generated by expansive soils when moisturized, several alternatives have already been suggested, among them the treatment of the soils by a number of materials. In general, it has been widely shown that for designing a soil stabilization technique, it is necessary to know *a priori* the soils mineralogy and the likely reaction that these could have with the additives. Unfortunately, many times this is overlooked. On the other hand, the uncertainty regarding the effectiveness of this kind of mixtures as time goes by still exists. For all that, this work studies scientifically the behavior of the treatment of soil with some materials.

The experimental study included the evaluation of the main index properties, shear strength, expansion, etc, along with a characterization of the natural soil and some of the materials through X-Ray Diffraction, Thermal analysis, etc. Then, a method for soil aging is proposed and applied, in one of the materials, for observing the mineralogical composition behavior of the treated soil through time, from material addition. This was done to evaluate the current and real situation of the reaction of the soils mixtures naturally aged, as well as the subsequent behavior. In addition, in this study the final distribution of the material inside treated clays structure has been determined. This was done many years after treatment, i.e., when the mixture reaction was finally over. Furthermore, the pH evolution was also recorded.

Key words: expansive soils, characterization of soils, treatment of soils, soils stabilization, aging soils, Physical Chemistry of soils.

A MIS PADRES,
Héctor López Ch. y Ma. Teresa Lara M.

Y A MIS HERMANOS
Martha, Blanca y Héctor

GRACIAS

Al Dr. Víctor Castaño Meneses, asesor de mi tesis, por su tutoría y constante apoyo durante toda la investigación.

Al Dr. Alejandro Manzano Ramírez, Dr. Salvador Jiménez, Dr. Jaime Horta Rangel, Dr. Diego Arturo López de Ortigosa, Dr. Carlos López Cajún y Dr. Ventura Rodríguez Lugo por sus asesorías y revisiones de la tesis.

A mi Universidad, UAQ, por darme la oportunidad de obtener tan digno grado.

A los laboratorios de la Fac. de Ingeniería (UAQ), Fac. de Química (UNAM) y FATA (UNAM), por llevar a cabo todo lo relacionado a la caracterización.

Índice general

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice general	v
Índice de tablas	ix
Índice de figuras	x
CAPITULO I SUELOS EXPANSIVOS, ESTABILIZACIÓN Y ENVEJECIMIENTO DE SUELOS	1
I.1 Suelos expansivos	1
I.1.1 Factores que influyen en la expansión y contracción del suelo	2
I.1.2 Mineralogía y química del agua	5
I.1.3 Plasticidad y densidad	12
I.1.4 Reconocimiento y clasificación de los suelos expansivos	12
I.1.4.1 Caracterización mineralógica	13
I.1.4.2 Métodos indicativos	14
a) Límites de Atterberg	14
b) Límites de contracción	14
c) Expansión libre y	15
d) Contenido de coloides	15
I.1.4.3 Métodos de clasificación	15
I.1.4.3.1 Método USBR	15
I.1.4.3.2 Método de la actividad	16
I.1.4.4 Determinaciones indirectas	16
I.1.4.4.1 Método del PVC (potencial de cambio volumétrico)	16
I.1.4.4.2 Succión del suelo	17
I.1.4.5 Método directo	17
I.1.5 Zona activa	17
I.2 Estabilización volumétrica de suelos	18
I.2.1 Estabilización de suelo arcilloso con cal	18
I.2.2 Estabilización de suelo con cemento Portland	23
I.2.3 Estabilización de suelo arcilloso con yeso	26
I.2.4 Estabilización de suelo arcilloso con polímeros	27
I.2.5 Estabilización de suelo arcilloso con sal	28
I.2.6 Estabilización del suelo arcilloso con otros materiales	28
I.3 Envejecimiento de materiales térreos	28
I.3.1 Materiales	29
I.3.2 Envejecimiento de suelos	32
I.3.2.1 Endurecimiento tixotrópico	32
I.3.2.2 Compresión secundaria	33
I.3.2.3 Alteración química	34

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
II.1 MODIFICACIÓN DE SUELOS	36
II.1.1 Preparación de muestras de suelo	36
II.1.2 Determinación de algunas propiedades índice y mecánicas del suelo natural y las mezclas de éste con los materiales de estudio	36
II.1.3 Técnicas de caracterización aplicadas al suelo natural y a algunas mezclas de suelo-material	37
II.1.3.1 Difracción de rayos X, por el método de polvos	37
II.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis por espectroscopía de dispersión de energía	37
II.1.3.3 Análisis térmico diferencial (ATD)	38
II.1.3.4 Análisis térmico gravimétrico (ATG)	38
II.1.3.5 Espectroscopía infrarroja	38
II.2 ENVEJECIMIENTO DE LA MEZCLA SUELO-CAL	40
II.2.1 Preparación de muestras de suelo	40
II.2.2 Procedimiento del método de envejecimiento	40
II.2.3 Técnicas de caracterización utilizadas	40
a) Difracción de R-X	40
b) Espectroscopía infrarroja	40
c) Análisis térmico	40
d) Microscopía electrónica de barrido	40
II.2.4 Cinética de reacción	41
II.2.5 Determinación del orden de reacción y la constante de velocidad de reacción	42
II.2.6 Distribución final del contenido de cal en la estructura del suelo	42
II.2.7 Comportamiento del pH	43
II.3 ESPESOR EFECTIVO FUNCIONAL DEL SUELO CON ALGUNOS MATERIALES	43
II.3.1 Preparación de las muestras de suelo natural y tratado con un material	43
II.3.2 Técnicas indirectas de exploración	44
II.3.2.1 Prospección geoelectrica	44
II.3.2.2 Sondeos geosísmicos	45
 CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 46
III.1 MODIFICACIÓN DE SUELOS	46
III.1.1 Propiedades índice de los suelos tratados con algunos materiales	46
III.1.2 Propiedades índice, resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple, índice de compresión, peso específico seco máximo y expansión del suelo natural, mezclado con yeso y con polímero	49
III.1.3 Estudio fisicoquímico del suelo natural y tratado con algunos materiales	51

III.1.3.1	Difracción de rayos X, método de polvos	51
III.1.3.1.1	Difracción de rayos X en suelo natural	51
III.1.3.1.2	Difracción de rayos X en suelo natural tratado con cal (8%)	54
III.1.3.1.3	Difracción de rayos X en cales	56
III.1.3.1.4	Difracción de rayos X en yeso	57
III.1.3.2	Microscopía electrónica de barrido	58
III.1.3.2.1	Suelo natural	58
III.1.3.2.2	Cales	59
III.1.3.2.3	Yesos	61
III.1.3.2.4	Mezclas de suelo con algunos materiales	62
III.1.3.2.4.1	Mezcla suelo-cal	62
III.1.3.2.4.2	Mezcla suelo- yeso "Supremo"(6%)	63
III.1.3.3	Análisis térmico gravimétrico	64
III.1.3.3.1	Suelo natural y mezcla suelo-cal	64
III.1.3.4	Análisis térmico diferencial	65
III.1.3.4.1	Suelo natural y suelo-cal	65
III.1.3.5	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	66
III.1.3.5.1	Suelo natural	66
II.2	ENVEJECIMIENTO DE SUELOS	67
III.2.1	Resultados de las técnicas de caracterización	67
III.2.1.1	Difracción de R-X	67
III.2.1.2	Análisis espectroscópico (Infrarrojo)	70
III.2.1.3	Análisis calorimétrico (ATD y ATG)	71
III.2.1.3.1	Análisis térmico gravimétrico (ATG)	71
III.2.1.3.2	Análisis térmico diferencial (ATD)	73
III.2.1.4	Microscopía electrónica de barrido (análisis elemental)	74
III.3	MODELACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA ESTABILIZACIÓN DE SUELOS	76
III.3.1	Cinética del proceso de estabilización	76
III.3.2	Determinación del orden de reacción y la constante de velocidad de reacción	79
III.3.3	Distribución final del contenido de cal en la estructura del suelo	81
III.3.4	Comportamiento del pH	81
III.4	ESPESOR EFECTIVO FUNCIONAL DEL SUELO CON ALGUNOS MATERIALES	83
III.4.1	Mezclado y colocado del suelo tratado con el material	83
III.4.1.1	Perfiles de humedad	83
III.4.1.2	Geofísica aplicada	85
III.4.1.2.1	Prospección geoelectrica	85
III.4.1.2.2	Sondeos geosísmicos	86
	CAPITULO IV	88
	CONCLUSIONES	88
	RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	94

APÉNDICE A. FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA EN SUELOS	96
A.1 Mecánica y equilibrio	96
A.2 Trabajo y energía	97
A.3 Termodinámica	98
A.4 Leyes fundamentales de la termodinámica	99
A.5 Primera ley de la termodinámica	105
A.6 Entalpía	106
A.7 Aplicaciones de la entalpía a la termoquímica	107
A.8 Calores de solución	110
A.9 Calor diferencial de solución (o disolución)	112
A.10 Entalpía de reacción y su dependencia con la temperatura	113
A.11 Entalpía de enlaces	113
A.12 Topología molecular	116
A.13 Máquinas térmicas	116
A.14 Ciclo de Carnot	117
A.15 Segunda ley de la termodinámica (Principio de Thomson)	118
A.16 Escala termodinámica de la temperatura	119
A.17 Entropía	121
A.18 Combinación de la primera y segunda ley	123
A.19 Cambios de entropía en un gas ideal	123
A.20 Cambios de entropía asociados a cambios de fase	124
A.21 Teoría cinética	125
A.22 Difracción de rayos X	125
A.23 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	128
A.24 Análisis térmico	132
A.24.1 Análisis térmico diferencial, (ATD)	133
A.24.2 Análisis térmico gravimétrico, (ATG)	137
A.25 Espectroscopia infrarroja	140
A.26 Actividad del ion hidrógeno o pH	145
A.27 Velocidad de reacción química	146
A.27.1 Velocidad de la modificación química	146
A.27.2 Orden de reacción	147
A.27.3 Molecularidad de la reacción	149
A.27.4 Ecuaciones de velocidad de primer orden	150
A.27.5 Ecuaciones de velocidad de segundo orden	151
A.27.6 Ecuaciones de velocidad de tercer orden	151
Referencias bibliográficas	153

Índice de Tablas

	Tablas	Página
I.1	Factores que afectan el comportamiento de un suelo expansivo.	4
I.2	Porcentajes aproximados de los minerales que forman a los suelos.	7
I.3	Estructura y tamaños de los principales minerales de arcilla	11
I.4	Relación entre el potencial de expansión y el Índice de plasticidad.	14
I.5	Correlación del grado de expansión con el límite de contracción y la contracción lineal.	15
I.6	Datos para estimar el probable cambio de volumen en suelos expansivos.	16
I.7	Relación entre el potencial de cambio de volumen, PVC, y la expansión resultante.	17
III.1	Propiedades índice del suelo natural y mezclado con algunos materiales	46
III.2	Algunas propiedades índice para suelo natural y tratado con asfalto.	48
III.3	Algunas propiedades índice del suelo natural, tratado con yeso y polímero	49
III.4	Resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple e Índice de compresión, Cc, para el suelo natural y tratado con yeso y polímero.	50
III.5	Pesos específicos secos máximos para mezclas de suelo natural con yeso, polímero y cal.	50
III.6	Expansión del suelo natural y tratado con yeso y polímero.	50
III.7	Análisis elemental por microsonda de suelo natural.	63
III.8	Resultados de TGA para la muestra de suelo natural en aire.	64
III.9	Resultados de DTA para una muestra de suelo natural de Jacarandas, en aire.	65
III.10	Datos teóricos y experimentales correspondientes a los diferentes espectros.	66
III.11	Suelos estabilizados y envejecidos en forma natural.	67
III.12	Cantidad relativa de calcita formada con el envejecimiento realizado a nivel laboratorio.	68
III.13	Resultados de ATG para muestra de suelo natural.	71
III.14	Resultados de ATG para una muestra de suelo estabilizado con cal.	72
III.15	Resultados de DTA para muestra de suelo natural en aire.	73
III.16	Tiempos de tratamiento y áreas medidas bajo la reflexión de CaCO ₃ .	76
III.17	Porcentajes de suelo – cal empleados y áreas medidas bajo la reflexión a $2\theta = 29.45^\circ$ para la construcción de la curva estándar.	77
III.18	Porcentaje relativo y cantidad de CaCO ₃ formados.	78
III.19	Valores de $(1/(a-b))\ln[b(a-x)/a(b-x)]$ para cada tiempo, t.	80
III.20	Humedades (ω) para el estrato de suelo-cal	83
III.21	Humedades (ω) para el estrato de suelo-polímero	84
III.22	Datos sísmicos; d, distancia en metros; t _i , tiempo de arribo en estado natural; t _f , tiempo de arribo en estado modificado.	86
III.23	Propiedades mecánicas del suelo tratado, obtenidas por sondeos geosísmicos.	86
A.1	Entalpías estándares de formación a 298.15°K.	109
A.2	Calores integrales de solución	111
A.3	Entalpías estándares de atomización para algunos elementos	115

Índice de Figuras

Figura		Página
I.1	Unidades básicas de los minerales de arcilla (a) unidad tetraédrica, (b) unidad octaédrica.	8 9
I.2	Estructuras de capas reticulares	18
I.3	Perfil de humedad que define el espesor activo del terreno virgen.	43
II.1	Experimento en campo de un suelo estabilizado (cal y polímero).	45
II.2	Arreglo electródico dipolo-dipolo.	47
III.1	Índice plástico vs % material estabilizador.	47
III.2	Clasificación del suelo natural y tratado, según el SUCS.	
III.3	Localización del suelo natural y las mezclas de suelo con diferentes materiales (cal, yeso, poliuretano y asfalto).	48 51
III.4	Suelo natural, primera caracterización.	52
III.5	Suelo natural lavado con NaOH.	52
III.6, III.7	Análisis parcial del suelo natural (montmorilonita).	53
III.8, III.9	Identificación de otras fases del suelo natural (anortita).	54
III.10, III.11	Identificación de la albita en el suelo natural.	55
III.12	Mezcla de suelo natural con cal al 8%.	55
III.13, III.14	Difracción de rayos X del suelo natural-cal en dos partes.	56
III.15	Mezcla de suelo natural con cal lavado con NH ₄ .	56
III.16	Caracterización de la cal "Del Valle".	57
III.17	Difracción de rayos X para el yeso "Axochiapan".	58
III.18	Difracción de rayos X para el yeso "Supremo"	59
III.19	Micrografía de suelo natural Jacarandas, Querétaro.	59
III.20	Micrografía de la cal "Santa Cruz".	60
III.21	Micrografía de la cal "Del Valle".	60
III.22	Micrografía de la cal "Los Arcos".	61
III.23	Micrografía del yeso "Axochiapan".	62
III.24	Micrografía del yeso "Supremo".	62
III.25	Mezcla de suelo natural con cal.	63
III.26	Micrografía del suelo natural mezclado con yeso "Supremo" al 6% en peso seco.	64
III.27	Pérdidas de materia para el suelo natural (TGA).	65
III.28	DTA para la muestra de suelo natural.	66
III.29	IR, suelo natural.	
III.30	Difractograma correspondiente a una muestra de suelo tratada con cal.	67
III.31 a y b	Difractogramas a diferentes tiempos de las muestras de suelo natural y tratadas con cal en el laboratorio.	69 70
III.32	Espectro Infrarrojo para suelo natural.	70
III.33	Espectro Infrarrojo para suelo tratado con cal.	71
III.34	ATG en aire para suelo natural.	72
III.35	ATG para suelo natural estabilizado con cal.	73
III.36	Termograma de ATD para una muestra de suelo natural.	74
III.37	Microscopía electrónica de barrido para suelo natural.	
III.38	Microscopía electrónica de barrido para suelo tratado con cal	al

	8% en peso y envejecido 4.5 años.	75
III.39	Curva estándar obtenida para calcular la cantidad de CaCO_3 presente en las muestras.	77
III.40	Gráfico de la cantidad de CaCO_3 formado con el transcurso del tiempo en las muestras envejecidas en el laboratorio.	78
III.41	Determinación de la constante de velocidad, k_2 .	80
III.42	Perfil de humedades vs. profundidades para el estrato suelo-cal en los diferentes sondeos realizados (pozos).	83
III.43	Perfil de humedades vs. profundidades para el estrato suelo-polímero en los diferentes sondeos realizados (pozos).	84
III.44	Sección de isorresistividades aparentes mediante el arreglo de electrodos dipolo-dipolo.	85
A.1	(a)(b)(c) Superficie PVT para un gas ideal.	102
A.2	La superficie $V(P,T)$ ilustra las derivadas parciales $(\delta V/\delta T)_P$ y $(\delta V/\delta P)_T$.	103
A.3	Espacio fase.	103
A.4	Figura que muestra que las trayectorias que siguen un sistema para ir de un estado inicial a final no son relevantes.	106
A.5	Calor integral de solución H_2SO_4 en H_2O .	111
A.6	Características esenciales de una máquina de calor Carnot.	
	a) Ciclo Carnot,	117
	b) Diagrama que muestra su operación.	120
A.7	Dos ciclos Carnot que comparten la isoterma de θ_2 .	120
A.8	Un proceso general cíclico ANA en un diagrama PV que es atravesado por una serie de adiabasis mostrados con las líneas discontinuas.	121
A.9	Difractómetro de Bragg.	126
A.10	a) Ondas en fase y fuera de fase, b) Geometría de la analogía de reflexión Bragg.	127
A.11	Interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.	129
A.12	Diagrama del sistema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.	131
A.13	Esquema general de un equipo de análisis térmico.	132
A.14	Curvas con ΔT constante.	134
A.15	Esquema del termopar simple.	135
A.16	Registro típico ΔT vs T (termogramas).	136
A.17	Esquema de la termobalanza.	137
A.18	Curva típica termogravimétrica.	138
A.19	Vibraciones de un grupo de átomos.	142
A.20	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz.	144

CAPITULO I

SUELOS EXPANSIVOS, ESTABILIZACIÓN Y ENVEJECIMIENTO DE SUELOS

I.1 SUELOS EXPANSIVOS

Se entiende por suelo expansivo aquel que es susceptible de sufrir cambios volumétricos por cambios de humedad. Puede decirse que los suelos expansivos son un fenómeno que se origina por la presencia de un suelo arcilloso con mineral montmorilonita y un clima semiárido, donde la evapotranspiración potencial media anual es mayor que la precipitación media anual.

La expansión, en cualquier tipo de suelo, se puede presentar por un alivio de esfuerzos, como el que provoca una excavación. En las arenas, la expansión por descargas suele ser muy pequeña y por ejemplo, en las arcillas de la Ciudad de México, se presentan expansiones que deben tomarse en consideración, para desarrollar un procedimiento constructivo que se encargue de evitar, en lo posible, las expansiones.

El fenómeno capilar que se presenta en los suelos es una causa de aumento de los esfuerzos efectivos (intergranulares); cuando en un suelo, como las arcillas, se pierde el agua por un proceso de evaporación, se genera la tensión capilar que provoca la contracción del suelo. Una vez que el suelo ha disminuido su volumen por secado, también podrá aumentar dicho volumen si se restituye agua al suelo, la cual romperá el efecto de la tensión capilar.

Los suelos expansivos generalmente no tienen problemas de capacidad de carga; sin embargo son muy frecuentes los levantamientos de las estructuras, consecuencia de la falta de equilibrio de los esfuerzos internos que desarrolla el suelo con aquellos a los que es sometido, es decir, a la carga transmitida por la estructura. Por tal motivo, las estructuras ligeras son las más afectadas por este tipo de problemas.

Los suelos expansivos se presentan en regiones con depósitos de arcilla donde ocurren variaciones significativas de humedad: en zonas como las monzónicas, con estaciones muy diferentes, y en las zonas semidesérticas en las cuales se alternan extensas temporadas de sequía con pequeños períodos de precipitación. En especial, los suelos expansivos se encuentran en las zonas semiáridas de las

regiones con clima templado y tropical. En estos lugares, la evapotranspiración anual es mayor que la precipitación anual (Zepeda, 1992).

Según Hamilton(1977), "El cambio de volumen en los suelos constituye el riesgo natural más costoso en la construcción de edificios y cimentaciones en Canadá y Estados Unidos".

Este tipo de suelos se han estado encontrado en diferentes partes del mundo a medida que han crecido las ciudades. En México, se ha reportado que, aproximadamente, un 12% de la superficie está cubierta por depósitos arcillosos potencialmente expansivos (Zepeda y Pérez, 1990).

Así, debido a todos los problemas que puede generar un suelo expansivo cuando se hidrata, ya se han sugerido varias soluciones de cimentación, entre ellas el tratamiento de los suelos mediante diferentes materiales. Sin embargo, la mayoría de estos estudios son empíricos y, por lo tanto, carecen de un modelo fundamental; además, aunado a lo anterior, existen pocos estudios básicos de la fisicoquímica de la modificación de los minerales arcillosos bajo la influencia de algún material estabilizante.

1.1.1 Factores que influyen en la expansión y contracción del suelo

Los cambios de humedad originan las expansiones y contracciones en un suelo expansivo, estos pueden ser inducidos por cambios climáticos, por la influencia de la temperatura y la vegetación, por la topografía, el tipo de estructuras, la cimentación, la infraestructura actual de la zona, fugas en tuberías de agua y drenaje, etc; de forma que si la humedad permanece constante, el suelo no presentará cambios volumétricos en su estructura.

Dentro de los factores que influyen en el mecanismo de expansión y contracción del suelo se han considerado:

1.-Las características del suelo como tal; incluyendo las propiedades mineralógicas y químicas del suelo, que determinan la capacidad de contener agua adsorbida en su estructura; así como las propiedades de plasticidad y densidad que son un reflejo de los factores a microescala que afectan su comportamiento.

2.-Las condiciones ambientales que traen como consecuencia un incremento o decremento en la humedad del suelo y por ende una variación en su volumen; las cuales son correlativas a la variación de la tensión capilar y los esfuerzos efectivos del suelo.

Así, en tiempo de estiaje los suelos expansivos experimentan una contracción en su estructura y el espaciamiento entre sus partículas es más cerrado, considerándose a este tipo de suelos de alto potencial expansivo. Por el contrario, en época de lluvias, el suelo tiene un incremento en la humedad de su estructura, el espaciamiento entre sus partículas es mayor y se dan incrementos en su volumen. En estas condiciones, el potencial de expansión, la capacidad de absorción de agua y la succión disminuyen, hasta llegar a ser prácticamente nulos. El fenómeno de succión que se

presenta en los suelos es causa del aumento en los esfuerzos intergranulares (entre los granos de suelo) de las partículas; cuando en un suelo fino, como las arcillas, se pierde el agua por un proceso de desecación, se genera la tensión capilar, incrementando la succión y provocando la contracción del mismo. Por lo anterior, la succión del suelo es un factor importante en el control de las propiedades mecánicas de los suelos parcialmente saturados. Los métodos más recientes y con mayor rango de aproximación en la estimación del potencial y magnitud de la expansión están basados en la succión del suelo, ya que el cambio volumétrico del suelo está relacionado con el cambio de succión del mismo (O. Erol, 2001).

3.-El tipo de vegetación del terreno, que da cierta protección a éste para conservar la humedad, y que al modificarla, se ven también afectadas las condiciones del suelo.

4.-La topografía del terreno es un punto importante a considerar en estructuras cimentadas sobre suelos parcialmente saturados con altos contenidos de mineral montmorilonítico. Es importante proporcionar un buen drenaje al terreno para impedir encharcamientos y acumulaciones de agua que den origen a expansiones volumétricas.

5.-El estado de esfuerzos es un factor decisivo en la expansión o contracción del suelo (asentamiento). La historia geológica de esfuerzos a que el suelo ha estado sometido influye considerablemente en la magnitud del cambio de volumen para una humedad y densidad dados. El suelo deberá estar en equilibrio con los esfuerzos externos a los que está sometido, de lo contrario se da lugar a una modificación del espaciamiento entre las partículas que lo forman (contracciones o expansiones) para alcanzar dicho equilibrio. No debemos olvidar que la expansión en cualquier tipo de suelo también puede ser ocasionada por un alivio de esfuerzos como el provocado por una excavación, que en el caso de las arcillas con baja cohesión y alto contenido de agua, presentan expansiones que deben tomarse en consideración; además de los cambios de humedad que sufre el suelo al estar expuesto al medio ambiente.

La Tabla I.1 presenta de forma resumida todos los factores que afectan el comportamiento de un suelo expansivo.

Tabla I.1 Factores que afectan el comportamiento de un suelo expansivo.

FACTOR	DESCRIPCIÓN
Mineralogía	Los minerales que típicamente causan cambios en el volumen del suelo son las montmorilonitas y algunas capas de otros minerales mezcladas. Las illitas y caolinitas no son con frecuencia expansivas, pero pueden causar cambios de volumen cuando el tamaño de las partículas es extremadamente fino (menos que un décimo de micra)
Succión del suelo	La succión del suelo es un esfuerzo efectivo variable independiente, representado por la presión de poro negativa en suelos insaturados. La succión está relacionada con la saturación, gravedad, tamaño, forma de los poros, tensión superficial y características eléctricas y químicas de las partículas del suelo y el agua.
Plasticidad	La plasticidad es un indicador del potencial de expansión. En general, los suelos que tienen un comportamiento plástico en rangos amplios de humedad, con altos límites líquidos, tienen un gran potencial de expansión y contracción.
Estructura del suelo	Las arcillas floculadas tienden a ser más expansivas que las arcillas dispersas. Las partículas cementadas reducen la expansión. La estructura es alterada por la compactación con alto contenido de agua o remoldeo. Se ha demostrado que la compactación por amasado crea estructuras dispersas con un potencial de expansión mayor que suelos estáticamente compactados con bajos contenidos de agua.
Densidad seca	Las densidades altas indican espacios de las partículas más cerrados, los cuales pueden significar una gran fuerza de repulsión entre partículas y un mayor potencial de expansión:
Condición inicial de humedad	Un suelo expansivo desecado tiene gran afinidad por el agua, se encuentra con un gran valor de succión y es de alto potencial expansivo. Recíprocamente, un suelo húmedo perderá agua más rápidamente si se expone a agentes desecantes y se contrae más que un suelo inicial relativamente seco.
Variación de humedad	Los cambios de humedad en la zona activa cerca de la parte superficial de un suelo, definen primeramente los levantamientos; son en estos estratos en los que pueden ocurrir grandes variaciones en la humedad y el volumen.
Clima	La cantidad y variación de la precipitación y la evapotranspiración influyen grandemente en la disponibilidad y profundidad de la humedad. Un levantamiento estacional grande ocurre en climas semiáridos que tienen períodos de humedad cortos y muy pronunciados (Holland y Lawrence, 1980).
Agua del subsuelo	Un nivel freático somero proporciona una fuente de humedad y los niveles freáticos fluctuantes, contribuyen a la variación del contenido de agua
Drenaje y fuentes de agua hechos por el hombre.	Las características del drenaje superficial, tales como el estancamiento de agua alrededor de la cimentación de una casa con pendiente pobre, proporcionan fuentes de agua en la superficie. La fuga de una tubería puede permitir el acceso de agua a grandes profundidades en el subsuelo (Krazynski, 1980 y Donaldson, 1965).
Vegetación	Los árboles matorrales y pasto desprenden humedad del suelo a través de la transpiración, lo que provoca que el suelo esté

	húmedo diferencialmente en áreas de vegetación variada (Buckley, 1974)
Permeabilidad	Los suelos con grandes permeabilidades, particularmente debido a fisuras y grietas en la masa de suelo del campo, permiten la migración más rápida del agua, promoviendo así la expansión (Wise y Hudson, 1971, De Bruijin, 1965).
Temperatura	Los incrementos en temperatura causan la propagación de humedad a áreas más frescas debajo de pavimentos y edificios (Jonson y Stroman, 1976, Hamilton, 1969).
Condición de esfuerzos (Historial)	Un suelo preconsolidado es más expansivo que el mismo suelo en la misma relación de vacíos, pero normalmente consolidado. Las presiones de expansión pueden incrementar con la edad de las arcillas expansivas, pero, se ha demostrado que la edad no afecta la cantidad de expansión bajo cargas ligeras. El repetido secado y humedecimiento tiende a reducir la expansión en muestras de laboratorio, pero después de cierto número de ciclos de humedecimiento-secado, la expansión es inafectable (Mitchell, 1976, Kassiff y Baker, 1971).
Condiciones in situ	El estado inicial de esfuerzos en un suelo debe ser estimado para evaluar las probables consecuencias de cargar la masa del suelo y/o alterar la condición de humedad y ambiente dentro de ésta. Los esfuerzos efectivos iniciales pueden ser determinados aproximadamente a través del muestreo y pruebas en el laboratorio, o por mediciones y observaciones.
Carga externa	La magnitud de la sobrecarga impuesta determina la cantidad de cambio de volumen que ocurriría para un contenido de humedad y densidad dados. Una carga aplicada externamente actúa para balancear las fuerzas repulsivas de Interpartículas y reduce la expansión (Holtz, 1959)
Perfil del suelo	El espesor y ubicación de capas potencialmente expansivas en el perfil, influyen considerablemente en el movimiento. Un gran movimiento puede ocurrir en perfiles que tienen arcillas expansivas extendiéndose desde la superficie a profundidades bajo la zona activa. Menores movimientos ocurrirán si el suelo expansivo es sobreyacido por material no expandible o sobreyace de un lecho de roca en una profundidad somera (Holland y Lawrence, 1980)

1.1.2 Mineralogía y química del agua

La corteza terrestre consta aproximadamente de 95% de rocas ígneas y de sólo 5% de rocas sedimentarias y metamórficas. Sin embargo, de las rocas expuestas a la meteorización superficial, un 75% son rocas sedimentarias y de éstas alrededor del 22% corresponden a calizas y dolomitas. En el orden del área cubierta, las rocas más importantes (por los problemas geotécnicos que causan) y sus porcentajes son: lutitas (52%), calizas y dolomitas (7%), areniscas (15%), granitos (15%), basaltos (3%), grupo restante (8%).

La lutita es una de las rocas sedimentarias más abundantes, está formada por limos y arcillas que han sido endurecidos por presiones hasta convertirse en roca; éstas pueden ser arenosas, con altos contenidos de arena, arcillosas, con altas

proporciones de arcilla, carbonáceas, con cantidades elevadas de materia orgánica o calcáreas, con altos contenidos de cal, como la de conchas.

La caliza es un sedimento químico compuesto principalmente por calcita (carbonato de calcio, CaCO_3). Existen varios tipos de caliza según su composición y apariencia física, tales como conchas, fósiles, arena, etc. La caliza reacciona rápidamente con el ácido clorhídrico diluido.

La dolomita es una caliza en la que parte de la calcita ha sido reemplazada por magnesio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. La dolomita es muy parecida a la caliza, por lo que se identifica cuando la reacción al ácido clorhídrico es lenta o bien, no existe.

La arenisca es una roca que se compone esencialmente por granos de arena (cuarzo) cementados por presión. La arenisca también puede contener granos de calcita, yeso, feldespato o compuestos de hierro. La arenisca es usada como abrasivo, como piedra de construcción y, cuando está compuesta principalmente por cuarzo, para la fabricación de vidrio.

El granito es una roca ígnea intrusiva que contiene gran cantidad de cuarzo y tiende a estar intermezclado con granos más oscuros de mica y hornblenda. El tamaño de sus granos va desde relativamente fino hasta muy grueso, con cristales minerales visibles. La velocidad de enfriamiento del magma determina el tamaño de la estructura cristalina: la gruesa obedece a un enfriamiento lento; la fina, a un enfriamiento rápido.

El basalto es una roca ígnea extrusiva (cuando la roca fundida se endurece después de alcanzar la superficie) muy abundante, de grano fino y de color oscuro. Los basaltos son ricos en minerales ferromagnesianos. La estructura cristalina de las rocas extrusivas tiende a ser de grano fino debido al enfriamiento rápido (Bowles, 1982).

Los principales minerales que producen el suelo son resultado de la meteorización del mismo. La Tabla 1.2 muestra los porcentajes aproximados de los minerales que forman a los suelos (Bowles, 1982).

La mayoría de las clasificaciones de suelos arbitrariamente definen que las partículas de arcilla tienen diámetros de dos micras (0.002mm) o menos, aunque el tamaño de la partícula no determine el mineral arcilloso. Probablemente, la propiedad más importante de suelos finos es la composición mineralógica. En las partículas de tamaños pequeños, las fuerzas eléctricas actuantes sobre su superficies son mucho más importantes que las fuerzas gravitacionales; se dice que estas partículas se encuentran en estado coloidal. Las partículas coloidales consisten principalmente de minerales arcillosos que se originaron de rocas, por intemperismo.

Los tres grupos más importantes de minerales de arcilla son la montmorilonita, illita y caolinita, los cuales son silicoaluminatos hidratados cristalinos. La montmorilonita es el mineral que más se presenta en los suelos expansivos.

La absorción de agua en las arcillas se traduce en una expansión, desde el punto de vista mineralógico, la magnitud de la expansión depende del tipo y la cantidad de los minerales presentes, de sus iones intercambiables, del contenido electrolito de la fase acuosa y de la estructura interna del suelo. La formación de los minerales montmorilonita se favorece por un ambiente alcalino, iones magnesio presentes y una ausencia de lixiviación. Estas condiciones son frecuentes en regiones semiáridas con lluvias bajas a moderadas, particularmente donde la evaporación excede la precipitación.

Tabla I.2 Porcentajes aproximados de los minerales que forman a los suelos.

Mineral	Porcentaje aproximado
Feldespatos	30
Ortoclasa [$K(Al)Si_3O_8$]: rosada, blanca y gris a verde.	
Plagioclasa [$Na(Al)Si_3O_8$]: blanca, gris, verde y roja; puede contener Ca en vez de Na	
Cuarzo (SiO_2 , o bióxido de silicio)	28
Minerales arcillosos (vea también el cap. 6) y micas	18
Muscovita [$K(Al_2)Si_3Al(O_{10})(OH)_2$]: mineral de color claro	
Biotita [$K_2(Mg, Fe)_6(SiAl)_8O_{20}(OH)_4$]: negra, café o de color verde	
Calcita (como $CaCO_3$) o dolomita [como $CaMg(CO_3)_2$]	9
Oxidos de hierro	4
Hematita (Fe_2O_3): de matices rojos	
Limonita ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$): de variados matices amarillos	
Piróxeno y anfíbol	1
Piróxeno: Silicato de calcio, magnesio, hierro y aluminio	
Anfíbol (hornblenda): silicato de sodio, calcio, magnesio, hierro y aluminio	
Otros, incluyendo	10
Caolinita (arcilla): silicato hidratado de aluminio [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] como subproducto principal de la meteorización del feldespato	
Olivina (color verdoso): silicato de magnesio y hierro [$(MgFe)_2SiO_4$]	

Los minerales de origen en la formación de la montmorilonita frecuentemente consisten de ferromagnesio, feldespatos cálcicos, vidrio volcánico y muchas rocas volcánicas más. La bentonita es una arcilla compuesta principalmente de montmorilonita que se ha formado por el intemperismo químico de cenizas volcánicas.

Los minerales de arcilla tienen la propiedad de absorber ciertos aniones y cationes y retenerlos en un estado intercambiado; los iones intercambiables se colocan alrededor de los silicoaluminatos estructurales de la arcilla, y la esta reacción de intercambio no afecta la estructura del conjunto de silicoaluminatos. En los minerales de arcilla, los cationes intercambiables más comunes son Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , descritos en este orden según su abundancia. La existencia de tales cargas indica la habilidad de la arcilla para absorber iones de una solución. Los

cationes (iones positivos) son más rápidamente absorbidos que los aniones (iones negativos); por consiguiente, las cargas negativas predominan en las superficies de las arcillas. Un catión, tal como Na^+ , es atraído inmediatamente de una solución de sal hacia la superficie de la arcilla; sin embargo, los iones Na^+ absorbidos no permanecen atraídos, éstos pueden ser reemplazados por iones K^+ si la arcilla se coloca en una solución de cloruro de potasio, KCl . Al proceso de reemplazo por cationes en exceso se le llama intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio catiónico es la carga o atracción eléctrica del catión por unidad de masa medida en miliequivalentes por 100 gramos de suelo. La capacidad de intercambio catiónico de diferentes tipos de minerales arcillosos puede medirse lavando una muestra con una solución de sal como el cloruro de amonio NH_4Cl y la cantidad de NH_4^+ absorbida se obtiene de la diferencia entre la concentración original y final de la solución de lavado. La montmorilonita es diez veces más activa en la absorción de cationes que la caolinita, lo anterior debido a la gran carga negativa y mayor superficie específica en la montmorilonita comparada con la caolinita e illita (Chen, 1975).

Philip Low en 1973 argumentó que las dos unidades estructurales básicas en una placa o lámina son la unidad tetraédrica, constituida por un ion central de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno y la unidad octaédrica, formada por un ion central de aluminio o magnesio, rodeado por seis iones oxhidrilo, figura 1.1; se observa que en ambos casos, el metal (con valencia positiva) está situado en el interior y que los iones negativos no metálicos forman el exterior.

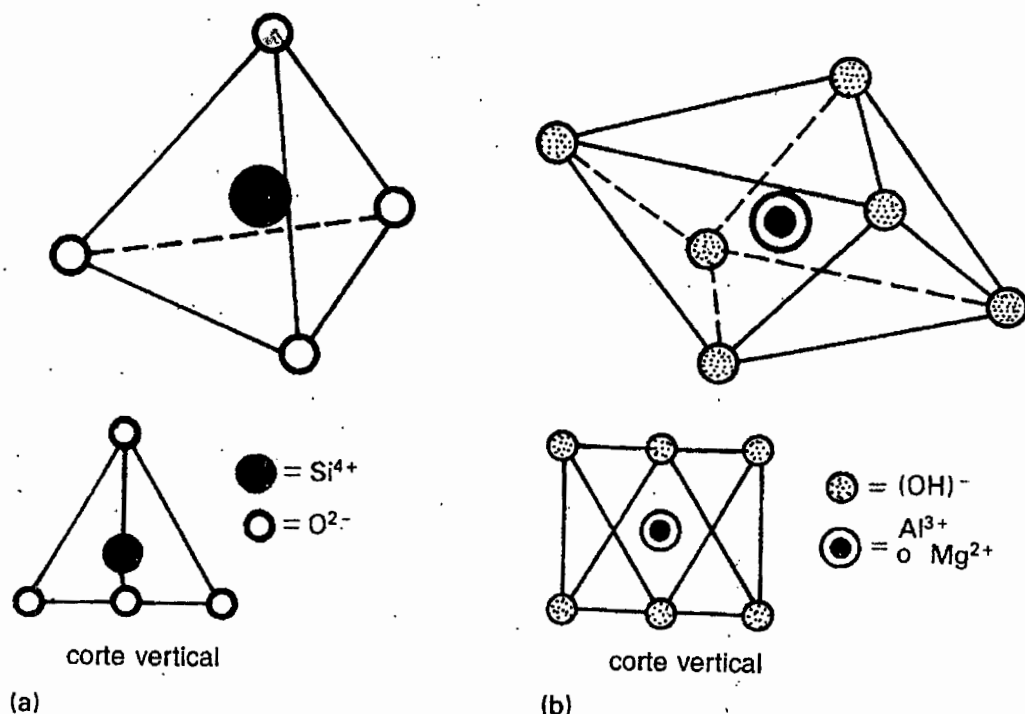


Figura 1.1 Unidades básicas de los minerales de arcilla. (a) unidad tetraédrica, (b) unidad octaédrica.

Las estructuras laminares se forman cuando los iones oxígeno se enlazan covalentemente entre varias unidades. De esta forma, una lámina de sílice (figura 1.2a) queda formada por tetraedros enlazados, cuya fórmula general corresponde a $n\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Las unidades octaédricas también se enlazan entre sí en sus vértices para formar una lámina que puede ser gibsita ($\text{Al}_4(\text{OH})_6$), en la que sólo dos tercios de las posiciones centrales están ocupadas por iones Al^{3+} , produciendo una estructura dioctaédrica (figura 1.2b), o bien de brucita ($\text{Mg}_6(\text{OH})_6$), en la que todas las posiciones centrales están ocupadas por iones Mg^{2+} , produciendo una estructura trioctaédrica (figura 1.2c).

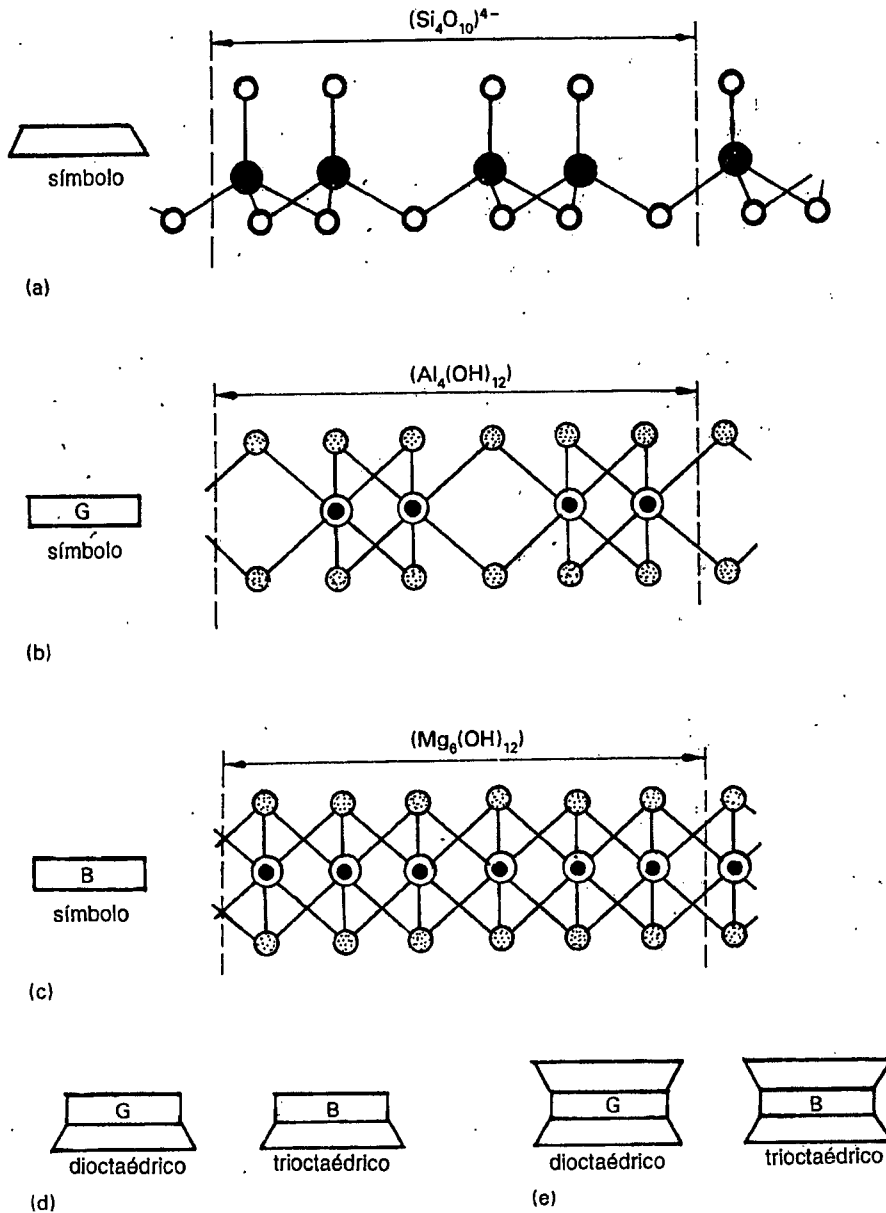


Figura 1.2 Estructuras de capas reticulares¹.

¹ (a) capa de sílice, (b) capa de gibsita, (c) capa de brucita, (d) retícula de dos capas, (e) retícula de tres capas.

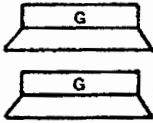
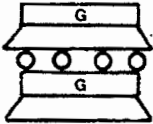
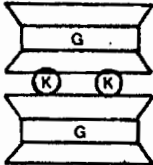
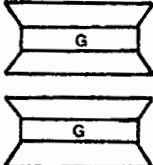
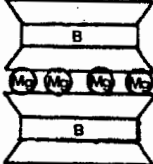
La separación entre los iones externos de las láminas tetraédrica y octaédrica es suficientemente similar para que puedan unirse por medio de iones oxígeno u oxhidrilo mutuos. Esto hace posible dos distribuciones, que son estructuras de dos o de tres láminas. En la retícula de dos láminas (figura 1.2d) las láminas tetraédricas y octaédricas están alternadas, mientras que la de tres láminas (figura 1.2e), consiste en una lámina octaédrica entre dos láminas tetraédricas. Las partículas minerales se van formando por acumulación de las láminas en forma de pilas enlazadas. En la Tabla 1.3 se muestran algunos de los minerales de estructura laminar más comunes (Whitlow, 1994).

Los minerales de arcilla presentan arreglos tridimensionales muy característicos entre sus átomos formando entrelazamientos de cristales. Las arcillas montmoriloníticas, Tabla 1.3, están formadas por una lámina alumínica entre dos sílicas, son de enlaces débiles, lo que hace posible la penetración del agua hacia su estructura provocando un espaciamiento mayor entre sus láminas, originando incrementos volumétricos; los minerales de este grupo en ocasiones también reciben el nombre de esmectitas y representan el constituyente principal de la bentonita.

Las caolinitas y las ilitas, por el tipo de estructura que presentan, son más impermeables al paso del agua y, por lo tanto, más estables. La estructura de la caolinita consiste en una distribución de dos láminas de sílice y gibsita fuertemente enlazadas. Las ilitas consisten en arreglos de tres láminas de gibsita con los iones K^+ proporcionando el enlace entre las láminas adyacentes de sílice, enlace que resulta ser más débil que en la caolinita, y el resultado son partículas más pequeñas y delgadas. Las haloisitas son de forma tubular o de bastón o de aguja; a temperaturas superiores a $60^{\circ}C$, la haloisita tiende a deshidratarse, por tanto se deben tomar las precauciones debidas. Las vermiculitas tienen estructuras similares a la montmorilonita, excepto que los cationes que proporcionan los enlaces entre las láminas son predominantemente de Mg; por lo tanto, tienen propiedades de contracción/expansión similares a las de la montmorilonita (Whitlow, 1994).

Estos minerales se pueden identificar por métodos de difracción de rayos X, microscopio electrónico y el uso de análisis químico; debido a que tienen propiedades similares, se han clasificado de acuerdo con su estructura en: caolinita, mica (incluye ilitas y vermiculitas) y esmectita (incluye las montmorilonitas). De las cuales son las montmorilonitas las que presentan un alto porcentaje expansivo, por el tipo de arreglo, el área específica y la constitución química.

Tabla I.3 Estructura y tamaños de los principales minerales de arcilla.

Nombre del mineral	Estructura simbolizada	Entre las láminas	Tamaño aproximado (μm)	Superficie específica (m^2/g)	Capacidad aprox. de intercambio ($\text{me}/100\text{g}$)
caolinita		enlace de liga H	$l = 0.2-2.0$ $t = 0.05-0.2$	10-30	5
haloisita		H_2O	(tubular) $l = 0.5$ $t = 0.05$	40-50	15
ilita		enlace de K^+	$l = 0.2-2.0$ $t = 0.02-0.2$	50-100	30
montmorilonita		enlace entre cruzado débil entre iones Mg/Al	$l = 0.1-0.5$ $t = 0.001-0.01$	200-800	100
vermiculita		enlace de Mg^{2+}	$l = 0.15-1.0$ $t = 0.01-0.1$	20-400	150

También es importante considerar la química del agua del suelo con relación a la magnitud de expansión del mismo. Los cationes de sal contenidos en el agua, tales como el sodio, potasio, calcio y magnesio son adsorbidos por las superficies de las partículas de arcilla y funcionan como cationes intercambiables, balanceando las cargas eléctricas de dichas partículas. La hidratación de las partículas y las fuerzas de adsorción desarrolladas por los cristales, pueden causar la acumulación de grandes cantidades de agua entre las partículas de arcilla.

En los suelos con poco contenido de agua, los cationes de sal se mantienen cerca de los cristales de arcilla generándose fuerzas electrostáticas de gran magnitud. Cuando el agua de nuevo entra en contacto con la masa de suelo es adsorbida por los cationes, debilitando las fuerzas de atracción y separándolos de las superficies de las partículas de arcilla.

I.1.3 Plasticidad y densidad

Para estimar el cambio de volumen en suelos expansivos, se consideran de manera determinante a las propiedades ingenieriles a macroescala (plasticidad y densidad del suelo), por la facilidad de medición en el laboratorio. Estas son el reflejo de las propiedades a microescala de la arcilla que son indicadoras del potencial expansivo del suelo.

En Mecánica de Suelos, la plasticidad puede definirse como la propiedad de un material por medio de la cual es capaz de soportar deformaciones rápidas sin rebote elástico, variación volumétrica apreciable, desmoronamiento ni agrietamiento.

Los suelos arcillosos son los únicos que cumplen con esta propiedad, ya que por ejemplo, el volumen de la arcilla permanece constante durante la deformación mientras que el de la arena cambia; además, la arena se desmorona en deformación rápida.

Atterberg hizo ver que, en primer lugar, la plasticidad no es una propiedad permanente de las arcillas, sino circunstancial y dependiente de su contenido de agua. Así, una arcilla muy seca tiene plasticidad nula y esa misma pero con gran contenido de agua presenta un estado parecido a una suspensión líquida; por lo tanto, entre ambos extremos existe un intervalo de humedad en que la arcilla se comporta plásticamente (Juárez, 1990).

La plasticidad es un indicador del potencial de expansión. En general, los suelos que tienen un comportamiento plástico en rangos amplios de humedad, con altos límites líquidos, tienen un gran potencial de expansión y contracción.

La densidad en los suelos es otro indicador importante del potencial expansivo, la cual es susceptible a ser modificada; los resultados obtenidos de la prueba Proctor estándar y modificada son un reflejo de que se puede jugar con la densidad del suelo, según la conveniencia; al ser incrementada por efecto de compactación, los espacios de las partículas se vuelven más cerrados, los cuales pueden significar una gran fuerza de repulsión entre partículas y un mayor potencial de expansión.

En suelos expansivos es muy difícil considerar la densidad como constante, ya que aun en condiciones in situ presenta grandes fluctuaciones debido a los cambios de humedad, provocados por el clima, la temperatura, o cualquier otra fuente que modifique el contenido de agua, como es el caso de fugas en tuberías de agua y drenaje.

En Ingeniería Civil, el análisis de estas propiedades que son indicadoras del potencial de expansión juegan un papel muy importante para el diseño y buen funcionamiento de las estructuras.

I.1.4 Reconocimiento y clasificación de los suelos expansivos

Antes de tomar alguna determinación y emitir cualquier recomendación sobre el tipo de cimentación, es necesario, la plena identificación del tipo de material con el que

se está tratando. La identificación de los suelos expansivos comprende dos etapas importantes. La primera es el reconocimiento y la segunda es el muestreo y medición de las propiedades del suelo.

En el caso de los suelos expansivos, en un terreno que recién ha perdido humedad y no se ha manifestado tránsito sobre éste, se apreciará una serie de grietas como consecuencia de la contracción del suelo. Si se toma un poco de material y se agrega cierta cantidad de agua tendrá una consistencia pegajosa y plástica.

Para la medición de las propiedades de los materiales se pueden emplear diferentes técnicas, algunas de ellas se mencionan a continuación.

1.1.4.1 Caracterización mineralógica

La composición mineral de los suelos expansivos tiene una importante influencia sobre el potencial de expansión. Las cargas eléctricas negativas sobre la superficie de los minerales de arcilla, la firmeza entre las capas ligadas y la capacidad de intercambio catiónico influyen en el potencial de expansión de la arcilla. Por consiguiente, el identificar los constituyentes mineralógicos de la arcilla puede ayudar a conocer tentativamente el potencial de expansión. Algunas técnicas que pueden utilizarse para la identificación se enumeran a continuación.

La difracción de rayos X, es un método usado con la ayuda de emisión de rayos, que con la difracción de los mismos a través de cristales son similares a la reflexión de la luz, que proporciona la identificación de minerales de arcilla.

Otros métodos son el análisis térmico diferencial (DTA) y el microscopio electrónico. El DTA consiste en calentar simultáneamente una muestra de arcilla y una sustancia inerte. Los termogramas resultantes son delineadores de la diferencia de temperatura (WT) al aplicar calor y, comparados con minerales puros, cada muestra manifiesta reacciones endotérmicas (en las que se absorbe calor) y exotérmicas (en las que se cede calor a la reacción) características en los termogramas.

El microscopio electrónico permite distinguir ciertos minerales de forma muy típica, tales como la haloisita (del grupo de las caolinitas y de forma tubular muy notable), aunque sus resultados sugieren problemas de interpretación en las formas de escama, de las que participan gran número de minerales de arcilla (montmorilonitas e illitas).

El análisis químico, la espectroscopia infrarroja, el tinte de absorción (Gim, 1968), son otros métodos utilizados con los mismos fines.

El método más utilizado en la caracterización de suelos es el de Difracción de rayos X por fluorescencia; sin embargo, se recomienda la combinación de varios métodos para obtener resultados más confiables (Chen, 1975).

I.1.4.2 Métodos indicativos

La clasificación de los suelos consiste, en incluir un suelo en un grupo que presenta un comportamiento semejante. La correlación de ciertas propiedades con un grupo de un sistema de clasificación suele ser un proceso empírico que se logra a través de la experiencia. La clasificación de suelos permite resolver muchos tipos de problemas, inclusive sirve de guía para preparar el programa de experimentación, si la dificultad y la importancia del problema lo requiere, de una investigación más profunda.

En la práctica ingenieril, la identificación más utilizada en proyectos se basa en los resultados de clasificación estándar, semejante a los análisis de las medidas granulares y límites de Atterberg. Estas pruebas pueden incluirse en la rutina, para la investigación del lugar donde se realizará la obra de que se trate. Las pruebas índice pueden ser:

- a) Límites de Atterberg
- b) Límites de contracción
- c) Expansión libre y
- d) Contenido de coloides

a) Límites de Atterberg

Holtz y Gibbs (1956) demostraron que el índice de plasticidad y el límite líquido son índices de utilidad para determinar las características de expansión de la mayoría de las arcillas.

El potencial de expansión se define como el porcentaje del aumento de volumen en una muestra confinada lateralmente, la cual se satura bajo una sobrecarga de 1 libra/plg², después de ser compactada a su peso específico máximo en la humedad óptima, de acuerdo a la prueba AASHO (Seed, Woodward y Lundgren, 1962).

Puesto que el límite líquido y la expansión dependen de la cantidad de agua que absorbe la arcilla; la relación entre el potencial de expansión y el índice de plasticidad de las arcillas se muestra en la Tabla I.4.

Tabla I.4 Relación entre el potencial de expansión y el Índice de plasticidad.

Potencial de Expansión	Índice de Plasticidad
Bajo	0 – 15
Medio	10 – 35
Alto	20 – 25
Muy Alto	35 o más

b) Límites de contracción

El límite de contracción es una frontera entre los estados de consistencia semisólido y sólido, definido como el contenido de agua con el que el suelo ya no disminuye su volumen al seguirse secando. El potencial de expansión es indirectamente proporcional a la contracción lineal medido en un ensaye muy simple.

Altmeyer sugirió (1995) varios valores del límite de contracción y contracción lineal, de manera indicativa, para la determinación del potencial de expansión (Tabla I.5); sin embargo, las investigaciones recientes son insuficientes y carecen de evidencia concluyente para correlacionar estas dos propiedades.

Tabla I.5 Correlación del grado de expansión con el límite de contracción y la contracción lineal.

Límite de contracción (%)	Contracción lineal (%)	Grado de expansión
Menor que 10	Mayor que 8	Crítico
10-12	5-8	Al margen
Mayor que 12	0-5	No crítico

c) Expansión libre

La prueba de expansión libre consiste en colocar un volumen conocido de suelo seco que pasa la malla No. 40 dentro de un cilindro graduado. El suelo se sumerge en agua, sin sobrecarga, luego se mide la expansión generada después de que se ha estabilizado volumétricamente. La diferencia entre el volumen inicial y final, expresada en porcentaje respecto al volumen inicial, corresponde al valor de la expansión libre. La prueba de expansión libre es un ensaye muy empírico que era utilizado hace mucho tiempo cuando todavía no se disponían de otros métodos.

Algunos experimentos de Holtz indicaron que un alto grado de expansión correspondía a una bentonita comercial que tuvo un rango de expansión libre entre 1200 y 2000%. Holtz sugirió que los suelos que tuvieran valores de expansión libre bajos de 100% podían causar daños considerables a estructuras ligeramente pesadas y aquellos que tuvieran valores menores de 50% raramente presentarían cambios de volumen apreciables, aun cuando estuvieran bajo cargas ligeras.

d) Contenido de coloides

El tamaño de grano de las arcillas parece estar relacionado con su potencial de expansión, particularmente el contenido coloidal. Seed, Woodward y Lundgren creen que no existe correlación entre el potencial de expansión y el porcentaje de los tamaños de arcilla. Sin embargo, para una arcilla dada, el valor de la expansión va incrementándose con la cantidad de arcilla presente en la muestra de suelo (Chen, 1975).

I.1.4.3 Métodos de clasificación

Utilizando los ensayos de rutina que se obtienen en el laboratorio tales como los límites de Atterberg, contenido de coloides, límites de contracción, y otros, la determinación del potencial de expansión puede evaluarse sin recurrir a medidas directas (Chen, 1975).

I.1.4.3.1 Método USBR

Este método fue desarrollado por Holtz y Gibbs y se basa en consideraciones simultáneas de varias propiedades de los suelos (Tabla I.5). Se debe tener en cuenta que los resultados de la tabla se basan en pruebas de expansión para sólo

45 muestras inalteradas y remoldeadas; por lo tanto, los datos acumulados no son suficientes para precisar relaciones empíricas entre la expansión medida y las tres pruebas indicativas de la Tabla. De hecho, una consideración importante sería la diferencia entre los estados inalterado y remoldeado de las muestras.

Tabla I.6 Datos para estimar el probable cambio de volumen en suelos expansivos.

Datos de pruebas índice			Expansión probable	Grado de expansión
Contenido coloidal, % menor de 0.001mm	Índice de plasticidad	Límite de contracción		
>28	>35	<11	>30	Muy alto
20-13	25-41	7-12	20-30	Alto
13-23	15-28	10-16	10-30	Medio
>15	<18	>15	<10	Bajo

1.1.4.3.2 Método de la actividad

Las características de plasticidad y cambio de volumen que se presentan en los suelos se relacionan con la cantidad de partículas coloidales que controlan las fuerzas en la superficie (electrostáticas y de adsorción).

Los cambios volumétricos pueden predecirse utilizando el concepto de la Actividad. El método de la Actividad fue propuesto por Seed, Woodward y Lundgren (1962), la actividad se define como la relación entre el índice de plasticidad y el porcentaje de partículas menores de 2 micras, ver ecuación I.1.

$$Actividad = \frac{Índice \cdot de \cdot Plasticidad}{(\%0.002mm) - 10} \quad (I.1)$$

1.1.4.4 Determinaciones indirectas

Las determinaciones indirectas del potencial de expansión en suelos expansivos ha sido aproximada por varios investigadores. El método de Ladd y Lambe ayudado por el método del PVC es probablemente el más simple y rápido, mientras que el método de la succión se considera como una nueva herramienta que se relaciona con el potencial y la presión de expansión.

1.1.4.4.1 Método del PVC (potencial de cambio volumétrico)

Esta técnica fue desarrollada en 1960 por Lambe. Las muestras son primeramente compactadas en un consolidómetro de anillo fijo con una energía específica de 55,000 lb-pie/pie³ (270 ton-m/m³). Después se aplica una presión inicial de 200 lb/plg² (15 kg/cm²), se agrega agua a la muestra, la cual está parcialmente restringida de la expansión vertical por un anillo de carga. La lectura del anillo de carga se toma después de dos horas y se convierte a presión, siendo designada Índice de Expansión. Por medio de una gráfica (Chen, 1975), el índice de expansión se convierte en potencial de cambio de volumen. La Tabla I.7 muestra la

* El suelo tiene una carga vertical de 1 psi (después de Holtz y Gibb)

clasificación del suelo de acuerdo con el potencial de cambio volumétrico, establecido por Lambe.

Tabla I.7 Relación entre el potencial de cambio de volumen, PVC, y la expansión resultante.

Rangos de PVC	Peligro de Expansión
Menos de 2	No crítico
2 – 4	Marginal
4 – 6	Crítico
Mayor de 6	Muy crítico

I.1.4.4.2 Succión del suelo

Teóricamente, la succión total del suelo consiste en la suma del potencial osmótico, gravitacional y mátrico o capilar. En la ingeniería práctica, la presión capilar de los suelos parcialmente saturados se identifica frecuentemente en términos de succión. El valor de la succión en una muestra saturada (cuando sus vacíos están llenos totalmente de agua) es cero; a medida que el suelo se va secando, dicho valor va aumentando; en condiciones muy secas, el valor puede llegar a ser de miles de atmósferas. La determinación de la succión predice el cambio de humedad y el equilibrio de humedad que se relaciona con el potencial de expansión.

I.1.4.5 Método directo

El método más conveniente y satisfactorio para la determinación del potencial de expansión y presión de expansión de un suelo es el que se evalúa directamente sobre la muestra de suelo. El método directo se lleva a cabo en un consolidómetro unidimensional convencional. La muestra de suelo se coloca dentro de un anillo metálico y entre dos piedras porosas. Los diámetros del anillo oscilan entre 2 y 4 pulgadas dependiendo el aparato y los espesores de las muestras entre 0.5 y 1 pulgada. Una vez colocado todo el arreglo mencionado, la muestra se carga con la presión "in situ" para proceder a la saturación; en donde la muestra se inunda en agua. La expansión vertical se mide como el porcentaje de la altura inicial de la muestra, valor que frecuentemente se refiere al porcentaje de expansión (Chen, 1975).

I.1.5 Zona activa

Los problemas de los suelos expansivos se producen generalmente como resultado de las fluctuaciones volumétricas que se presentan en un espesor de pocos metros, producto de las variaciones en el contenido de agua; el cual se ve influenciado por factores como el clima. Esta zona es generalmente definida como zona de fluctuación estacional o zona activa y no tiene el mismo espesor en un terreno desnudo que en uno cubierto por alguna construcción, figura I.3. Es conveniente señalar que en un depósito arcilloso no todo su espesor es expansivo, es decir, los cambios de humedad no afectan a toda la capa de suelo.

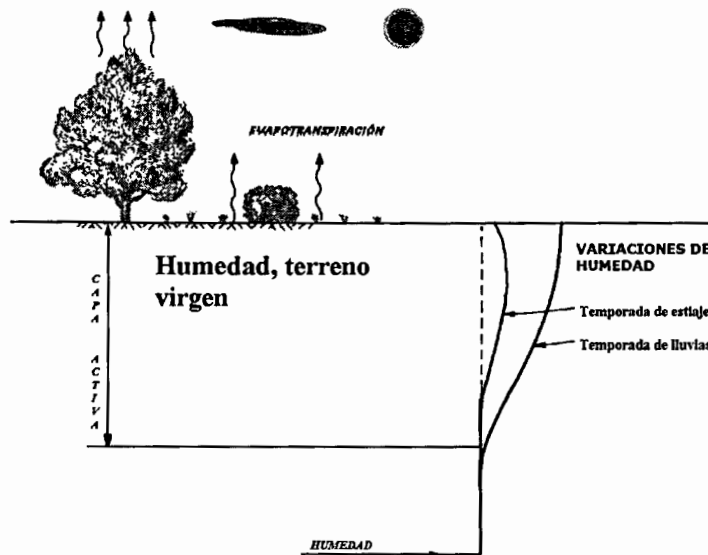


Fig. 1.3 Perfil de humedad que define el espesor activo del terreno virgen.

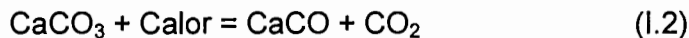
De la figura 1.3 se observa que la variación de la humedad es máxima en la superficie, luego se amortigua con la profundidad para llegar a un punto en el cual el flujo estacional ya no afecta. Por tanto, existe una profundidad definida de la capa activa, por debajo de la cual el suelo permanece estable.

No debe omitirse señalar que los cambios de humedad en el suelo pueden tener diversos orígenes no sólo por variaciones climáticas, sino también por ejemplo: las oscilaciones del nivel de aguas freáticas, fugas en instalaciones hidráulicas y drenajes; causas que no necesariamente son independientes.

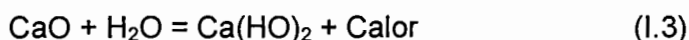
I.2 ESTABILIZACIÓN VOLUMÉTRICA DE SUELOS

I.2.1 ESTABILIZACIÓN DE SUELO ARCILLOSO CON CAL

Si una roca caliza se somete a la acción de una temperatura entre 880°C y 900°C (procedimiento denominado calcinación), se provoca una reacción endotérmica, ecuación 1.2.

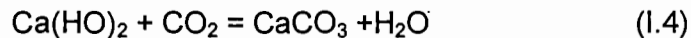


De la calcinación resulta que la caliza inicialmente pierda el agua, entre 120°C y 150°C y luego se disocie en óxido de calcio (CaO) y bióxido de carbono (CO₂), entre 880°C y 900°C. El bióxido de carbono (CO₂), en forma de gas, se pierde en la atmósfera, quedando el óxido de calcio (CaO). El óxido de calcio, conocido como cal viva, es un polvo blanco con una densidad entre 3.08 y 3.30 ton/m³; este material es ávido al agua, por consiguiente reacciona con ésta exotérmicamente, produciendo el hidróxido de calcio o cal apagada, ecuación 1.3.



La reacción del óxido de calcio con el agua puede llevarse a cabo cuando está en contacto directo con ésta, o bien absorbiéndola del vapor de agua de la atmósfera y de las sustancias vegetales y orgánicas que estén en contacto con éste. En la hidratación (proceso de apagado), la temperatura se eleva a 160°C.

El endurecimiento de la mezcla óxido de calcio-agua (lechada de cal), cuando se emplea constructivamente como pasta ligante entre materiales pétreos naturales o artificiales, resulta ser un proceso muy lento en el que se evapora el agua y, después, ocurre una carbonatación por absorción del bióxido de carbono del aire que restituye la caliza, de la cual se originó todo el proceso, ecuación 1.4.



Esta reacción solo puede verificarse en un ambiente o aire seco, suele comenzar a las 24h de realizada la mezcla, para terminar al cabo de aproximadamente seis meses; en ambientes húmedos, esta reacción es muy difícil de llevarse a cabo e imposible estando en contacto con el agua debido a que este material termina disolviéndose (Jaramillo, 1998).

Para la estabilización de suelos, la cal se utiliza en forma de cal viva, CaO, o cal hidratada, Ca(OH)₂.

La aplicación de la cal se concentra al caso de suelos finos con el objeto de incrementar su resistencia y disminuir su sensibilidad a cambios volumétricos debidos a cambios en el contenido de agua. La mezcla de suelo, cal y agua reduce el índice plástico en forma "considerable", los efectos aglomerantes, las contracciones y expansiones debidas a cambios de humedad; por otro lado, la resistencia del suelo a la compresión, aumenta. Lo anterior debido a que el sílice y el aluminio de algunas arcillas se combinan con la cal para formar silicatos y aluminatos de calcio. Esta cristalización, lenta al principio, se prolongará durante tiempos muy largos, después del ataque, según se ha podido comprobar con difracción de rayos X y pruebas de resistencia.

Para el caso de arcillas del tipo caolinitas, éstas resultan ser poco sensibles a la cal comparadas con las montmorilonitas. El ataque de las montmorilonitas por la cal origina la formación de aluminatos, estas nuevas especies minerales, abundantes y bien cristalizadas, modifican las características geotécnicas del suelo, pero constituyen además un cemento, que no es de calidad inferior al formado en las caolinitas. La illita es el mineral arcilloso que reacciona más difícilmente con la cal.

Sin embargo, los carbonatos y la materia orgánica inhiben la acción de la cal en el suelo. Además, se debe considerar el uso de cal de buena calidad, es decir que contengan un alto porcentaje de cal libre y que además la cal se presente como un polvo muy fino y no carbonatado, para evitar malos resultados en la estabilización. Arman y Munfakh, encontraron buenos resultados en la estabilización de suelos con contenido hasta de 20% de materia orgánica basándose en que un exceso de cal puede neutralizar la acidez producida por la materia orgánica.

Cuando el pH de la mezcla suelo-cal alcanzan un valor cercano a 12.40 (pH de cal a 25°C), queda satisfecha la reacción suelo-cal (Fernández, 1982).

Existen diferentes criterios para la elección del contenido óptimo de cal, ya que pueden influir factores como: contenido de materia orgánica, porcentajes de los minerales arcillosos presentes en el suelo, características que se desee modificar en el suelo, tipo de cal, porcentaje de finos y gruesos en el suelo a tratar.

Uno de los métodos más popularizados en la actualidad, para el diseño de la estabilización de suelos con cal, es el recomendado por la AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials), el cual consiste en pruebas de compresión simple, previa determinación del contenido de cal que deberá adicionarse al suelo en dichas pruebas con la ayuda de una gráfica que requiere datos del índice plástico y el porcentaje del suelo que pasa la malla No. 4. Si se obtiene una resistencia superior a 3.5 kg/cm^2 , se considerará que el suelo estabilizado es adecuado para subbases y si es menor de 7 kg/cm^2 se considera adecuado para bases, en este último caso se deben también cumplir ciertos requisitos de granulometría.

Se debe notar que estos métodos frecuentemente no toman en cuenta, por ejemplo, la acidez del suelo, la acción puzolánica, el tipo de minerales, etc, factores que son decisivos en la estabilización, sobre todo a largo plazo.

Considerando la cal hidratada (hidróxido de calcio) y la "viva" (óxido de calcio), se expone a continuación un procedimiento recomendado para la construcción.

La cal provoca los siguientes efectos sobre los suelos expansivos

- El índice plástico decae bruscamente
- La cal y el agua aceleran la desintegración de los nódulos de arcilla
- La cal ayuda al secado rápido del suelo
- La contracción del suelo se reduce
- Después del curado, la resistencia a la compresión no confinada aumenta
- Los valores de soporte-carga (VRS, etc.) aumentan
- La resistencia a la tensión y flexión aumentan
- La capa estabilizada forma una barrera resistente al agua

Las etapas básicas de este procedimiento son:

1. Escarificación y pulverización
2. Esparcido de cal
3. Mezclado y humedecimiento preliminares
4. Curado preliminar
5. Mezclado y pulverización final
6. Compactación
7. Curado final

1. Escarificación y pulverización

La sub-base o base debe escarificarse a la profundidad y ancho de estabilización para luego pulverizarla parcialmente, todo el material deletéreo debe removerse. El equipo por utilizar es el escarificador de disco seguido de una mezcladora rotatoria de velocidades para pulverización.

2. Esparcido de cal

El esparcido de cal debe ser uniforme en un porcentaje específico. Los métodos de esparcido de cal son:

- a) Método seco (bolsas o a granel)
- b) Método de lechada.

a) Método seco

Las aplicaciones en seco abarcan la colocación de cal dentro de bolsas de papel sobre la cama del camino. La cal seca nunca debe esparcirse cuando hay viento (lechada en este caso). Además es aconsejable rociar ligeramente el camino del esparcido para reducir el polvo.

La cal debe aplicarse solamente en áreas donde se pueda mezclar con el suelo durante el mismo día de su aplicación. La cal debe cubrirse y mezclarse dentro del suelo, máximo 6 horas después de su aplicación.

El equipo por utilizar se sugiere que sean camiones tanque de auto-descarga de granel. Para las aplicaciones con bolsas o bultos de cal, los camiones de volteo transportan la cal a la obra y los bultos se colocan manualmente sobre la cama del camino en pilas.

b) Método de lechada

En este método, la cal hidratada y el agua son mezcladas, ya sea en un tanque central de mezclado o en un camión tanque. En cualquier caso, la lechada se esparce sobre la cama escarificada del camino, por gravedad o por barras aspersoras de presión (recomendadas). Se debe tener precaución en la agitación del camión distribuidor para prevenir el asentamiento de los sólidos de cal.

Una relación típica de lechada de cal es 1 tonelada de cal por 1895 litros de agua. El equipo por utilizar para la lechada se puede preparar de 2 formas: en un tanque central que realiza un mezclado con paletas, aire comprimido y/o bomba de recirculación o bien, agregar una cantidad específica de agua y cal a los camiones tanque, con un mezclado que se lleva a cabo en tránsito con bomba de recirculación.

Las desventajas del método de bolsas sobre el de granel y el de lechada son: un costo más alto de las bolsas, mayor costo laboral debido al manejo físico y lo lento de la operación. Sin embargo, la cal en sacos parece ser más práctico en proyectos pequeños (calles, carreteras secundarias y mantenimiento, etc.).

Además, el método de lechada es desventajoso en suelos húmedos y durante lluvias, cuando los suelos están muy cerca o rebasan su humedad óptima. Por otro lado, su uso se limita generalmente a trabajos que requieren pequeñas cantidades de cal (4% o menos) debido a que en % mayores se requiere más agua para llevar la cal en suspensión y la humedad del suelo estaría casi siempre por encima de la óptima.

La producción máxima por día de la lechada es cerca de 125 toneladas, mientras que en el método seco es de más de 300 toneladas, debido al tiempo extra que se necesita para preparar la lechada y al mayor número de pasadas requeridas para su esparcido.

3. Mezclado y humedecimiento preliminares

Antes de la compactación, las mezclas deben ser pulverizadas de tal manera que el 100% del aglomerante térreo pase una malla de 1 in y el 60% pase una del número 4.

El mezclado preliminar es para distribuir la cal uniformemente a través del suelo, a la profundidad y ancho deseados, y para pulverizarlo. Puede aumentarse la humedad arriba del contenido óptimo.

Después de un mezclado inicial, la capa tratada con cal debe compactarse ligeramente antes del curado, para minimizar pérdidas por evaporación y carbonatación de la cal.

El equipo por utilizar es la mezcladora rotatoria de velocidades simple o escarificador de disco, camión con agua y un rodillo neumático ligero.

4. Curado preliminar

La mezcla suelo-cal debe curarse de 0 a 48 h para permitir que el agua y la cal ablande los trozos de arcilla.

5. Mezclado y pulverización final

Debe continuarse el mezclado para lograr que los tamaños del suelo sean los indicados arriba, puede necesitarse agua adicional para elevar la humedad a la óptima. El mezclado rotatorio es obligatorio para esta operación.

El equipo por utilizar es el escarificador para aflojar la capa y el mezclador rotatorio para la pulverización.

6. Compactación

Para un máximo desarrollo de resistencia y estabilidad, las mezclas suelo-cal deben compactarse a una alta densidad; por ejemplo de 95% AASHO, para sub-bases y un 98% para bases.

Si al suelo no se le permite secarse, después del mezclado, puede compactarse varios días después; en caso de ser hasta 2 semanas o más, se recomienda añadir una pequeña cantidad de cal (1 o 2%) y agua (época de sequía) para compensar pérdidas por carbonatación, erosión y evaporación.

El equipo por utilizar son los rodillos neumáticos pesados o vibradores, o una combinación de rodillo pata de cabra y rodillos neumáticos ligeros.

7. Curado final

El desarrollo máximo de resistencia y estabilidad depende de un curado apropiado. Generalmente se necesita un período de 3 a 7 días, durante los cuales, y en lo posible, deben dejarse fuera del camino aplanadoras y equipo pesado.

El curado comprende cualquiera de los siguientes tipos:

a) Curado a base de humedad: consiste en mantener la superficie húmeda por medio de un ligero rocío y un rodillo cuando ello sea necesario.

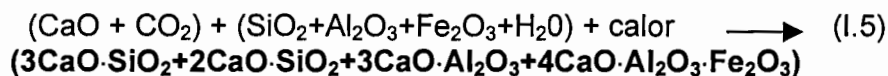
b) Curado de membrana: sello de la capa compactada con una primera capa bituminosa rebajada, ya sea en una o varias aplicaciones.

I.2.2 ESTABILIZACIÓN DE SUELO CON CEMENTO PORTLAND

El cemento es el producto obtenido de una molienda fina de clínker, material que resulta de la calcinación a temperatura de fusión incipiente de una mezcla homogénea de material arcilloso y calcáreo. El yeso se agrega al cemento portland durante la trituración del clínker para controlar el fraguado.

En términos generales, el cemento se puede describir como un material que tiene propiedades adhesivas y cohesivas capaces de unir fragmentos minerales. La cementación de este material es mayor que el de las cales hidráulicas, el fraguado es más rápido, tanto en aire como en el agua. La resistencia resultante es muy alta ya que puede llegar a formar monolitos que constituyen piedras artificiales capaces de soportar grandes compresiones.

Los cementos portland resultan de la mezcla de materiales calcáreos (cálizas) y arcillosos (materiales con contenido de sílice), los primeros suministran la cal y los segundos, la sílice, alúmina y óxido de hierro; esta mezcla se dosifica para obtener cantidades exactas de cal, sílice, óxido de aluminio y óxido de hierro; una vez hecho esto, se tritura. Luego, para facilitar la calcinación, la mezcla se pasa a un largo horno rotatorio, que mantiene una temperatura de 2700 °F. Durante la calcinación, la mezcla sufre una reacción química, ecuación 1.5, y forma fuertes aglomerados de aproximadamente 3 cm, nódulos llamados clínker.



(caliza + dióxido de carbono) + (sílice + alúmina + óxido férrico + agua) + calor \longrightarrow
(silicato tricálcico + silicato dicálcico + aluminato tricálcico + aluminoferrita tetracálcica) (cemento).

Los silicatos de calcio, que constituyen alrededor del 75% del peso del cemento portland, reaccionan con el agua para producir dos nuevos compuestos: gel de tobermorita e hidróxido de calcio, los cuales a su vez constituyen el 50 y el 25% en peso del cemento, respectivamente.

La reacción final incluye yeso, material agregado al cemento portland durante la trituración del clínker, para controlar el fraguado. Cada producto de la reacción influye en el comportamiento mecánico de la pasta solidificada; el más importante es el gel de tobermorita que es el principal compuesto aglomerante del cemento.

Los principales constituyentes de un cemento portland son la cal, sílice y alúmina; contiene además pequeñas cantidades de óxido de hierro, magnesia, trióxido de sulfuro, álcalis y bióxido de carbono. Los elementos de un cemento de buena calidad deben estar dentro de los siguientes rangos: cal (CaO), 62-65%, sílice (SiO₃), 19-22%, alúmina (Al₂O₃), 4-7%, óxido de hierro (Fe₂O₃), 2-4%, magnesia (MgO), 1-4%, trióxido de sulfuro (SO₃), 1.5-2%, álcalis (K₂O + Na₂O), 0.3-1%, agua y bióxido de carbono (H₂O + CO₂), 1-3% (Jaramillo, 1998).

En el caso de los cementos, deben tenerse siempre muy presentes las características que se deseen obtener en el suelo estabilizado, ya que la finalidad puede ser su empleo como material de base en pavimentos con suficiente asfalto, subbases de pavimentos de concreto hidráulico, cunetas, capas de protección, etc., lo que nos puede indicar la importancia relativa de sus características como pudieran ser resistencia a la compresión, resistencia a agentes abrasivos, trabajabilidad del suelo, etc; de antemano se recomienda conocer las características del suelo que se vaya a estabilizar así como los minerales arcillosos que contengan, para poder predecir el resultado que se logrará con la adición del cemento. El porcentaje de cemento empleado en las gravas trituradas tratadas con cemento, es del orden 3 a 3.5% (Fernández, 1982).

Uno de los objetivos del tratamiento con cemento es reducir la deformabilidad de la estructura del pavimento y por ende la deflexión producida; el valor de la deflexión depende, para una base tratada con cemento y un cierto espesor, de su rigidez, es decir de su módulo de deformación.

La adición de pequeñas cantidades de cemento, de 2 a 3%, pueden modificar significativamente las propiedades del suelo, del orden del 5 al 6% pueden originar que el suelo cambie radicalmente en estas propiedades; las mezclas del 2 al 6% de cemento con una arcilla actúan como losas semirígidas, además de reducir los cambios de volumen. Como resultado se tiene que la mezcla cemento-arcilla reduce el límite líquido, el índice de plasticidad y el potencial de cambio de volumen; además se incrementa el límite de contracción y la resistencia al corte.

Debido a que las partículas de cemento son de mayor tamaño que las partículas arcillosas, es muy posible que se forme un esqueleto constituido por compuestos de arcilla y cemento, dentro de una matriz arcillosa. El esqueleto está formado principalmente por silicatos y aluminatos de calcio hidratados, al cual se encuentran unidas algunas capas de las partículas arcillosas; por lo que se produce una alteración de la arcilla adyacente a los granos de cemento causada por la disolución de sílice y aluminio, tanto de las partículas arcillosas como de los constituyentes amorfos. En el caso de las montmorilonitas, las partículas arcillosas alteradas pierden sus características expansivas.

La técnica de la estabilización involucra una buena disgregación del suelo (especialmente en el caso de arcillas), adición del cemento, mezclado en seco y

adición del agua tanto de fraguado como la necesaria para la compactación. Una vez hidratado el cemento, se obtiene una mezcla más dura y resistente que un suelo sin estabilizar. Es importante resaltar que para llevar a cabo la estabilización de suelos arcillosos con cemento es necesario el previo secado y disgregado de dichos suelos, ya que el mezclado en húmedo es prácticamente imposible, a diferencia de la estabilización con cal.

Para el caso de suelos arenosos, se mencionan a continuación algunos métodos que determinan los contenidos de cemento adecuados. El método llamado "Corto" se basa en la realización de pruebas de granulometría, compactación y resistencia a la compresión simple a 7 días. El método designado como "Detallado" requiere en primer término de la determinación del peso volumétrico seco máximo Proctor estándar y humedades óptimas en especímenes que después de un período de curado son sometidos, ya sea a ciclos de congelamiento y deshielo, humedecimiento y secado o a la resistencia a la compresión simple. Estas pruebas de humedecimiento y secado o congelamiento y deshielo, son también conocidas como pruebas de durabilidad. El método designado como "Rápido", involucra la elaboración de especímenes compactados a la humedad óptima Proctor y peso volumétrico seco máximo, con un rango amplio en el contenido de cemento, por ejemplo de 8% a 20%. Después de uno o dos días de curado, se inspecciona a los especímenes picándolos con un punzón o picahielo y posteriormente golpeándolos contra una superficie rígida, como por ejemplo de concreto; si no se puede penetrar en el espécimen en más de 0.6 cm y si al golpear el espécimen se produce un sonido claro y sólido, se considera que el contenido de cemento es adecuado (Fernández, 1982).

Los métodos empleados para el control de la dosificación del suelo-cemento son muy variados pudiéndose citar entre otros.

1. Métodos químicos
2. Métodos de conductividad eléctrica
3. Método termométrico

El cemento puede aplicarse ya sea distribuyéndolo en sacos, a granel en forma mecánica o bien en plantas dosificadoras de suelo y cemento. En el caso de mezcla en el lugar, se tienen equipos que en forma automática recogen el material acamellonado (suelo con cemento) lo mezclan en seco, lo humedecen mediante aspersores, vuelven a mezclar en húmedo y finalmente lo depositan acamellonado.

1.- Mezcla en el lugar

Preparación del material por estabilizar que consta fundamentalmente de los siguientes pasos:

- a) conformación
- b) escarificación
- c) pulverización
- d) prehumedecimiento, si es necesario
- e) conformación del suelo preparado

El proceso de estabilización del material consta de:

- a) aplicación del cemento
- b) aplicación del agua
- c) mezclado
- d) tendido y afinado
- e) compactación
- f) curado

2. Mezcla en planta

La preparación de la superficie sobre la que se tendrá la mezcla de suelo con cemento consta de:

- a) conformación
- b) compactación

El proceso de construcción de la capa estabilizada comprende de las siguientes etapas:

- a) elaboración de la mezcla
- b) acarreo
- c) tendido y afinado
- d) compactación
- e) curado

Antes del proceso de construcción, se recomienda verificar la calidad del cemento disponible en la obra. Luego, en lo que respecta al suelo se debe checar su naturaleza y su humedad; es obvio que en plantas en donde se seque el material antes de su mezclado, esta observación carece de importancia.

Durante el proceso de construcción, debe cuidarse que el lapso transcurrido entre el mezclado del cemento con agua y el final de la compactación no debe exceder a 2 horas.

Finalmente, no debe permitirse la circulación sobre el suelo-cemento durante 7 días, aproximadamente, después de su construcción, ni tampoco antes de que se termine y proteja debidamente la capa estabilizada.

1.2.3 ESTABILIZACIÓN DE SUELO ARCILLOSO CON YESO

El yeso es el producto resultante de la deshidratación parcial o total del algez o piedra de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), compuesto casi exclusivamente de sulfato de cal con dos moléculas de agua. Como roca, el yeso en su estado puro contiene 79.07% de sulfato de cal (anhidro) y 20.93% de agua, es blanco, acompañado generalmente de impurezas tales como arcilla, sílice, caliza, etc., que le dan distintas coloraciones, es poco soluble al agua, ya que un litro disuelve 2.22 g a 0 °C, 2.65 g a 37°C y 2.05 g a 100°C. Reducido a polvo, anhidra, y amasado con agua, recupera el agua de cristalización, endureciéndose y convirtiéndose en piedra de algez o sulfato de calcio bihidratado, aumentando su volumen en un 30 o 50%. Su peso específico es de 2.9 ton/m^3 y su dureza es de 3 en la escala de Mohs. De hecho se presenta bajo dos

formas, cristalizado, anhidro (CaSO_4), y con dos moléculas de agua ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado piedra de yeso o algez (Jaramillo, 1998).

El yeso solo, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no es efectivo como estabilizador de suelos (Ingles, 1972).

Según Van T. Hoff, en el sulfato de calcio bihidratado, una y media molécula de agua está combinada débilmente y media molécula, fuertemente. La expulsión del agua del bihidratado se hace en dos etapas: en la primera se desprende la molécula y media, débilmente combinada, obteniéndose el semi-hidrato o yeso de estuco, y en la segunda etapa, se va perdiendo la media molécula, fuertemente combinada, obteniéndose distintos yesos de construcción (Jaramillo, 1998).

1.2.4 ESTABILIZACIÓN DE SUELO ARCILLOSO CON POLÍMEROS

Los polímeros son materiales constituidos por cadenas lineales, ramificadas o estructuras entrecruzadas constituidas por unidades repetitivas (decenas, cientos, miles) enlazadas por uniones químicas covalentes.

Los polímeros son materias plásticas artificiales de origen generalmente orgánico, producidas por medios químicos, capaces de adquirir forma por el calor y la presión, conservándola después y alcanzando grandes resistencias mecánicas.

Los polímeros se han separado en plásticos y elástómeros. Aunque se pueden clasificar, también como termoestables y termoplásticos; cada grupo comprende un cierto número de sustancias distintas, con propiedades y usos particulares. Ambos tienen un factor común, en los termoestables es que, una vez elaborado por calor y presión, permanece rígido e inalterable, y sólo se puede cambiar de forma a los objetos fabricados mediante operaciones mecánicas de cortado, taladrado, etc. Entre ellos están los fenolplásticos, el fenol colado, urea formaldehído, melanina, siliconas. El grupo termoplástico presenta la propiedad común de poder cambiar de forma por el calor y la presión. Entre ellos están los celuloideos, acetato de celulosa, ebonita, resinas acrílicas, poliestireno, micalex, entre otros.

El uso de estos materiales en la estabilización de suelos tiene por objeto formar una estructura impermeable al agua.

Se han venido aplicando ligninas en la estabilización de suelos, utilizando desperdicios de la fabricación de papel tales como el licor de sulfito. La forma más común es la cromo-lignina; el dicromato de sodio o potasio reacciona con la lignina y éste se polimeriza lentamente transformándose en un gel.

Recientemente se ha mostrado que la adición de polímeros en arcillas (ethyl acrilato y metil acrilato), tal y como se esperaba, no afecta en la formación de nuevas fases en los minerales, además de que los polímeros se han utilizado en arcillas como un intento para el control de cambio de volumen (Higroscopía) (Rodríguez-Lugo et. Al., 1995).

El poliuretano utilizado en esta investigación, es una masa de color café, de baja viscosidad, que no deja pasar el agua; el tiempo de curado dependerá de la temperatura, humedad y tipo de suelo (usualmente entre 24 y 48 horas).

1.2.5 ESTABILIZACIÓN DE SUELO ARCILLOS CON SAL

El cloruro de sodio reduce la temperatura de congelamiento del agua e incrementa la del punto de ebullición del agua del suelo.

En la literatura especializada se establece que se logra mayor efectividad en el tratamiento de suelos a medida que el límite líquido es más alto; además, por lo general, salvo en algunas excepciones, se puede decir que la adición de la sal en una arcilla produce un decremento en la contracción volumétrica o lineal.

La principal desventaja es que la sal es soluble, por lo tanto, después de lluvias constantes, el tratamiento, aunque muy barato, puede necesitar remociones constantes de la capa superficial o bien algún tipo de impermeabilizante al suelo.

1.2.6 ESTABILIZACIÓN DEL SUELO ARCILLOSO CON OTROS MATERIALES

Algunos otros materiales que se utilizaron en este trabajo para la estabilidad de suelos arcillosos fueron la zeolita, dolomita, albita y leonardita, entre otros.

La zeolita es un silicoaluminato que forma estructuras tridimensionales rígidas con grandes huecos. La dolomita es un carbonato de calcio y magnesio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, formada por dióxido de carbono en 47.9, cal en 30.4 y magnesia en 21.7, este mineral tiene formas de silla de montar. Las albitas consisten de laminillas delgadas con estriaciones finas, son silicatos de aluminio y sodio, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ o $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ formadas de sílice en un 68.7%, alúmina en 19.5% y sosa en 11.8%. La leonardita es un silicoaluminato, $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, frecuentemente de forma de prisma columnar.

Estos materiales son producto de la desintegración mecánica de rocas de tipo Tova, se pensó en utilizar estos materiales partiendo de la premisa de que, algunos de ellos, son constituyentes de la cal y el yeso; otros tienen la propiedad de absorber agua; por lo tanto, podrían tener buen comportamiento en la estabilización; sin embargo los resultados experimentales arrojan lo contrario.

1.3 ENVEJECIMIENTO DE MATERIALES TERREOS

El envejecimiento en suelos ha sido un fenómeno largamente conocido y estudiado en Mecánica de Suelos; no obstante, en general este concepto se ha empleado en la mayoría de las veces como un fenómeno de compresión secundaria que se presenta en los suelos finos debido al efecto de viscosidad intergranular. También ha sido manejada como una forma de envejecimiento de suelo, el endurecimiento tixotrópico que no involucra cambios volumétricos o alteración química de suelo o

del agua de poro. En esta investigación se parte de un concepto diferente a los trabajados en Mecánica de Suelos, que es considerar al envejecimiento de suelos como una alteración química constante de un material, a través del tiempo.

1.3.1 Materiales

Los materiales sólidos son los que el hombre emplea para crear objetos o construcciones para desarrollarse en la vida. Este estado de la materia lo podemos dividir en dos grupos.

- a) Sólido cristalino: En este grupo se inscriben los materiales que tienen una estructura molecular ordenada y macroscópicamente presentan caras regulares, que significa cierta periodicidad en la disposición de los átomos debido a que tienen una celda cristalina definida. Por ejemplo, la sal forma cubos y si uno parte un terrón se obtienen cubitos y así sucesivamente porque tiene una celda unitaria.
- b) Sólido amorfo: Estos materiales no presentan una estructura ordenada y no presentan una forma definida. Un ejemplo de este grupo es el azúcar que no tiene una forma definida y se encuentra en pedazos con formas irregulares. Por carecer de un orden, los materiales que pertenecen a este grupo son débiles a cualquier esfuerzo.

Un ejemplo de la importancia del orden estructural de los materiales nos hace pensar que una pared de ladrillo es más resistente si éstos se colocan en forma ordenada como si se creara un cristal, aquí los ladrillos constituirían a los átomos y entre ellos tendrían una periodicidad; en contraste con lo que ocurriera en una pared desordenada que ni estabilidad alcanzara.

Generalmente los minerales que se encuentran en el suelo son cristalinos y son los que constituyen las rocas, por lo tanto las mamposterías son sólidos cristalinos. Las rocas están constituidas principalmente por silicatos; por consiguiente, los silicatos son estructuras cristalinas.

La composición química de un material es fundamental porque de ella dependen muchas de sus propiedades; sin embargo, las propiedades no sólo dependen de la composición química, sino también de la disposición geométrica de los átomos constituyentes y del tipo de enlace. Así es que para la comprensión de los materiales debe considerarse su estructura, sus enlaces y su química o elemento unificador.

Todos los materiales están constituidos por átomos y en el estado que nos interesa, éstos están fijos para formar un cuerpo sólido, con una distancia entre sus átomos que varía entre cada material; esta distancia tiene una dimensión mínima y una máxima y cuando el trabajo de un material le solicita deformaciones que rebasan estas distancias, el material falla. Por lo tanto, no podemos forzar a que los átomos se acerquen o separen más de lo que su estructura permite.

Esta forma de analizar las cosas nos permite responder a una serie de preguntas, por ejemplo: ¿por qué las mamposterías soportan compresiones?, primero, porque son sólidos y luego porque están constituidos por átomos que tienen cargas positivas rodeados de cargas negativas.

Los materiales como las mamposterías están formadas por una estructura sólida, conformada por cristales que tienen una forma macroscópica definida por caras planas a ciertos ángulos.

Los defectos estructurales o imperfecciones afectan las propiedades básicas de los materiales cristalinos. Una estructura puede tener una distribución ordenada casi perfecta con defectos puntuales como: agujeros, defectos lineales "grietas", bloques desordenados separados por fronteras afectadas. Las imperfecciones se clasifican de acuerdo con la geometría de los defectos puntuales y la geometría de los defectos planarios.

Las líneas de dislocación espaciadas a intervalos irregulares desorientan la estructura y ésta puede considerarse formada por volúmenes de estructuras casi perfectas. "el tezontle tiene agujeros pero cada fragmento constituye una estructura casi perfecta".

Las fuerzas que unen entre sí a los átomos tienen naturaleza eléctrica, y la clase e intensidad de estas fuerzas tienen gran importancia como determinantes de las propiedades físicas y químicas de los materiales. En general, en cuanto más fuerte es el enlace es más duro el material.

Los materiales que constituyen las mamposterías (tales como feldespatos, etc) son de origen volcánico, su tipo de enlace es covalente porque están constituidas por silicatos y, por lo tanto, predomina más este tipo de enlace; aunque pudieran existir otros tipos de enlaces, ya que depende de los minerales que constituyen al material.

El tipo de roca ígnea fue un líquido que se solidificó rápido, este proceso no permitió que la estructura se ordenara porque se solidificó; por lo tanto, no llegó a formarse una forma definida en tres dimensiones.

En el caso de las rocas de tipo ígnea que constituyen las mamposterías, la estructura interna del cristal que las conforma nos define una forma microscópica de tetraedros con ejes de simetría o ejes de esfuerzos, unidos mediante sus vértices generando una estructura muy abierta y dentro de ésta puede haber grandes agujeros y canales continuos. Estos canales proporcionan un fácil acceso al interior de los cristales y pueden acomodar moléculas de agua o aire húmedo; este problema degrada el acero que contiene, por eso varía la resistencia conforme exploramos más al interior.

Los diagramas de variación relacionan los cambios de propiedades físicas con la variación de composición. En la representación de rocas ígneas, el interés está principalmente en los posibles cambios de la composición del material fundido procedente de rocas ígneas.

Las propiedades físicas de los minerales son el resultado directo de las características químicas y estructurales del mismo. Al aplicar una fuerza, la estructura interna se modifica por causa del esfuerzo y se produce la deformación. El esfuerzo se relaciona con la fuerza aplicada y la deformación con la modificación resultante.

El tipo de enlace es importante en la reacción del material ante una fuerza, la resistencia de un material cristalino, como las rocas que conforman el tipo de cimentación de mamposterías, está en función de sus mecanismos de enlace y de la presencia o ausencia de defectos estructurales.

Si el material contiene defectos estructurales, a lo largo de planos o direcciones específicas, tenderá a deformarse según estas características con mayor facilidad que si se trata de un material con la estructura perfecta ("o más ordenada o en mejores condiciones").

Si la deformación es muy grande el material se rompe, aunque muchos materiales poseen direcciones planarias en su estructura que son sistemáticamente más débiles que otras, porque es el resultado de la estructura interna y en nuestro caso, los tetraedros forman una estructura cristalina unida mediante los puntos de ellos; el tetraedro no resiste tracción, esto es resultado de planos que en su estructura cristalina están unidos por un menor número de enlaces por unidad de volumen, que en otros planos, o que están unidos por enlaces más débiles.

Fracturas: En algunas estructuras cristalinas, la resistencia de los enlaces es aproximadamente la misma en todas direcciones, en estos casos la ruptura del material no sigue una dirección cristalográfica determinada. Entonces se dice que experimenta una fractura (trayectoria que muestra una línea de falla parcial o total del material). Los modelos de fracturas pueden ser importantes para hacer diagnósticos en el análisis de materiales.

Dureza: Se llama dureza a la resistencia que ofrece la superficie lisa de un material a ser rallada. Esta característica es una forma de evaluación de la reacción de una estructura cristalina a una tensión sin rotura.

En los cristales con enlaces mecánicos que pueden fluir plásticamente, el rallado da lugar a una ranura o surco; sin embargo, en materiales frágiles con enlaces predominantemente covalentes reaccionan en un ensayo de dureza con una microfractura, este sería el caso de las rocas que constituyen una mampostería.

La resistencia mecánica de la estructura de un material depende de todos sus tipos de enlace, mientras que la dureza es una expresión de su enlace más débil, por ejemplo: en los silicatos que se basan en las diversas distribuciones de tetraedros, la dureza varía de 1.00 en el talco, 7.00 en el cuarzo y 8.00 en el topacio, esta variación nos indica que la dureza no es función del enlace Si-O, sino de otros tipos de enlaces presentes en la estructura.

En el talco, la estructura se mantiene unida por fuerzas débiles y/o enlaces de hidrógeno. En el cuarzo existen fuerzas de enlace muy uniforme dentro de una red relativamente densa de tetraedros.

Un material frágil es el que fácilmente se rompe o se reduce a polvo, esto es común en materiales con enlaces iónicos dominantes. Los enlaces metálicos convierten en esfuerzo aplicado la deformación plástica a cero.

1.3.2 Envejecimiento de suelos

El envejecimiento de suelos puede ser ampliamente interpretado en función del tiempo de: formación y transformación natural de minerales incluyendo la materia orgánica, y endurecimiento natural e intemperismo como en suelos residuales.

El envejecimiento de suelos puede generalizarse para incluir también en función del tiempo, el mejoramiento artificial del suelo por:

- aplicación de carga, potencial hidráulico o potencial eléctrico, y por
- introducción de aditivos para modificar la naturaleza de los sólidos del suelo, del agua intersticial, o uniones entre partículas de suelo.

A continuación se revisan los mecanismos clásicos de envejecimiento, que son: endurecimiento tixotrópico, compresión secundaria y alteración química de suelos (Mesri, 1993).

1.3.2.1 Endurecimiento tixotrópico

El endurecimiento tixotrópico es un proceso que puede ocurrir bajo condiciones de composición y volumen constante, donde el suelo incrementa la interacción entre las partículas, debido a su reorganización –principalmente rotación- de partículas orgánicas e inorgánicas y de iones.

El endurecimiento tixotrópico es la forma más pura de envejecimiento de suelo, ya que no requiere ningún cambio de volumen o alteración química de los sólidos del suelo o del agua intersticial. Por lo tanto, es el único mecanismo de envejecimiento que puede operar en muestras de suelos que son selladas herméticamente y que permanecen en composición constante,. Incluyendo el volumen de vacíos, y en un medio ambiente constante, tal como la temperatura.

Según Zeevaert (1993), las arcillas limosas orgánicas también presentan el fenómeno de solidificación generado con un esfuerzo de carga constante. El acercamiento de los granos que se produce lentamente a través del tiempo origina la solidificación por el fenómeno de la viscosidad intergranular entre los contactos intergranulares. Además, el conocimiento de las propiedades mineralógicas de las arcillas son importantes para lograr visualizar el comportamiento físico-químico del suelo. El endurecimiento y el hinchamiento son propiedades íntimamente ligadas con la constitución mineralógica de la arcilla. Las arcillas del grupo de la montmorillonita exhiben ciertas propiedades físico-químicas que son importantes en relación con otras arcillas que contienen minerales del grupo de la caolinita.

Zeevaert está de acuerdo con otros investigadores principalmente con las publicaciones del Profesor Terzaghi que menciona que todas las arcillas tienen un grado determinado de endurecimiento o solidificación en sedimentos lacustres salobres o marinos. El proceso se inicia durante la sedimentación por el fenómeno

de tixotropía y se desarrolla a medida que se aumentan los esfuerzos intergranulares sin alterar en forma sensible la configuración estructural del suelo. Lo anterior se verifica en la naturaleza en forma muy lenta y a medida que se aumenta el peso de los sedimentos que forman el depósito (Mesri, 1993).

I.3.2.2 Compresión secundaria

La compresión secundaria resulta de un nuevo arreglo de partículas que involucran una disminución neta de volumen de vacíos, donde el suelo reserva una resistencia interparticular incrementada a través de una interferencia geométrica de partículas, aumentada por un arreglo más eficiente y a través del microentrelazado de superficies rugosas.

En la ingeniería geotécnica, la compresión secundaria es generalmente definida para seguir a la consolidación primaria producida por un aumento en el esfuerzo efectivo, lo que es ocasionado ya sea por un aumento en el esfuerzo total o por una reducción en la presión de agua de poco bajo condiciones drenadas.

La presión de preconsolidación resultante de la compresión secundaria es probablemente la implicación más fundamental del envejecimiento de compresión secundaria. De acuerdo con Terzaghi, el esfuerzo efectivo es la variable más importante que controla el comportamiento del suelo. El esfuerzo efectivo que ha condicionado los depósitos naturales del suelo o las condiciones de los especímenes en el laboratorio antes de la medición de las propiedades del suelo, se llama presión de consolidación.

Otras condiciones importantes del suelo tales como la resistencia al corte no drenada y el módulo de rigidez se normalizan con respecto a la presión de consolidación. En el caso de arcillas jóvenes normalmente consolidadas (ej., aquellos depósitos que solamente han experimentado consolidación primaria en el rango de compresión), la presión de consolidación que controla el comportamiento del suelo es el esfuerzo efectivo impuesto, tal como la presión efectiva de sobrecarga en el campo o la presión de confinamiento en un aparato triaxial. Cuando un suelo experimenta una compresión secundaria, la presión de consolidación que determina el comportamiento del suelo aumenta (Leonards y Ramiah, 1959; Bjerrum, 1967). El suelo se sobreconsolida y muestra una respuesta de recompresión para cargas subsecuentes.

Por otro lado, la resistencia al corte no drenada, derivada de la compresión secundaria, se espera, y ha sido medida, un incremento en su valor debido a que el envejecimiento por compresión secundaria origina un aumento en la presión de consolidación, y a que existe una relación directa entre la resistencia al corte no drenada y la presión de consolidación (Mesri, 1993).

1.3.2.3 Alteración química

La alteración química podría incluir fenómenos tales como algunos cambios químicos en partículas orgánicas o inorgánicas de suelo, contactos de interpartículas, iones absorbidos, y agua de poro libre.

La alteración química puede resultar en cambios de volumen de vacíos. Existen muchas implicaciones prácticas importantes referentes al envejecimiento químico de los suelos; a continuación, sólo se han considerado dos de ellas.

- Lixiviado que incluye intercambio de catión y disminución de la concentración de sal en el agua de poro:

Siguiendo a Zeevaert, se llevaron a cabo pruebas de envejecimiento tixotrópico no drenado en muestras remoldeadas de arcilla de la ciudad de México (Mesri et al, 1975), por un lado, y por el otro en arcilla Saint Alban (Este de Canadá); ambas fueron colocadas cuidadosamente dentro de anillos de odómetro de acero inoxidable que fueron sellados y almacenados durante algún tiempo. Los resultados de la prueba del odómetro en la arcilla de la ciudad de México después del envejecimiento tixotrópico no drenado son congruentes con la información de Zeevaert respecto a la resistencia al corte no drenada. Para la arcilla de la ciudad de México parece que el solo endurecimiento tixotrópico no drenado puede llevar la arcilla remoldeada a una estructura natural inalterada. Por otro lado, el endurecimiento tixotrópico no drenado de la arcilla Saint Alban no podría aumentar la presión de consolidación de la composición remoldeada de esta arcilla a la presión de preconsolidación de una arcilla natural inalterada.

La razón es que durante su historia geológica, la arcilla Saint Alban ha sido sometida a alteración química. La actual composición de la arcilla Saint Alban no tiene la misma composición que la original, la cual fue condicionada a presión de preconsolidación in-situ. La arcilla fue depositada en un medio ambiente marino y experimentó consolidación y envejecimiento con una concentración de sal en el agua de poro de aproximadamente 35 g/l. Después de que envejeció y desarrolló una presión de preconsolidación, la concentración de sal del agua de poro se redujo gradualmente, en parte como resultado de la filtración de agua fresca a través de la arcilla y principalmente a través de la difusión de sal fuera de la arcilla hacia los límites que estaban en contacto con el agua fresca. De lo observado se tiene, que el envejecimiento del suelo remoldeado no puede recuperar la estructura de la arcilla natural.

- Exposición al aire y oxidación de materia orgánica y sulfuro de hierro:

Este proceso de alteración química muy probablemente juega un papel importante en la formación de arcillas desecadas. Sin embargo, aquí se menciona principalmente en relación al muestreo y pruebas de laboratorio. Cuando las muestras de suelo son recuperadas y almacenadas antes de la medición de sus propiedades, un envejecimiento químico podría tener lugar, el cual incluye un intercambio de cationes bivalentes por cationes monovalentes, así como una concentración de iones en el agua de poro libre.

La alteración química de la materia orgánica e inorgánica del suelo, así, como del agua de poro, que puede ocurrir durante el envejecimiento de suelos en el laboratorio o in situ, puede tener una importante influencia en las propiedades del suelo tales como la compresibilidad y la resistencia al corte no drenado de arcilla inalterada, comparada con la misma arcilla en condición remoldeada.

Actualmente, no hay herramientas empíricas o analíticas para pronosticar el período de tiempo de la alteración química de los suelos. Generalmente es difícil conocer o definir las condiciones iniciales y los límites que controlan el período de tiempo de la alteración química. Por lo tanto, se recomienda que en situaciones in-situ de pruebas de laboratorio, las mediciones de las propiedades del suelo se efectúen inmediatamente después del muestreo y a temperaturas que reflejen la situación del campo o que sean generalmente bajas (Mesri, 1993).

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 MODIFICACIÓN DE SUELOS

II.1.1 Preparación de muestras de suelo

El suelo natural ensayado fue de la zona de Jacarandas, Querétaro, Qro; México por considerarse uno de los suelos más expansivos reportados hasta el día de hoy en esta ciudad. Este suelo es de color café claro y queda ubicado, según sus propiedades de plasticidad, como un suelo CH de alta expansividad.

Los materiales que se utilizaron (cal, cemento, yeso, polímeros, sal, zeolita, dolomita, albita, leonardita, hidróxido de calcio y carbonato de calcio) para la estabilización volumétrica de este tipo de suelo, fueron de marcas conocidas; para el caso de los polímeros fue un polímero ya utilizado marca "Mountain Grout" en el área de construcción con otros fines (sellado de grietas, impermeabilización, entre otras).

Las muestras de suelo que se ocupan para ensayos de mejoramiento de suelos son en estado remoldeado, ya que se tiene que adicionar el material por estudiar a la mezcla; así como el agua. El procedimiento que se sigue para la preparación de los ensayos consiste en exponer el suelo a secado ambiental, luego disgregarlo y tamizarlo por la malla No. 4, después agregarle la cantidad de material, cantidad que se determina cuando se evalúan sus propiedades índice del suelo natural, y colocarle agua suficiente para que la mezcla forme la pasta deseable dependiendo del ensayo que se vaya a llevar a cabo. La mezcla se debe dejar homogeneizar durante un día para poder realizar el ensayo.

II.1.2 Determinación de algunas propiedades índice y mecánicas del suelo natural y las mezclas de éste con los materiales de estudio

Para el caso de la determinación de las propiedades índice (límite líquido, límite plástico, índice plástico, límite de contracción) del suelo mezclado con los materiales, se realizaban mezclas con diferentes porcentajes propuestos de material respecto al peso seco del suelo y luego se adicionaba agua para que la mezcla fuera de consistencia plástica; una vez preparada la mezcla, esta se dejaba homogeneizar de 18 a 24 h tal como lo especifica el procedimiento de tales límites. Los porcentajes utilizados partían desde el valor de 2 ó de 4% hasta valores de 10%,

con incrementos de 2 para todos los materiales utilizados. En las pruebas de resistencia, el suelo se tamizaba por la malla No. 4.

Las propiedades índice evaluadas fueron el límite líquido, el límite plástico y el Índice plástico, el límite de contracción y en algunos, la resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple. Estas propiedades se realizaron al suelo en estado natural y mezclado con los diferentes porcentajes ya mencionados para cada material con el objeto de observar cuál era el porcentaje necesario para hacer disminuir, en lo posible, el valor del índice plástico. Con estas propiedades se procedió a realizar la clasificación correspondiente, mediante el SUCS (sistema unificado de clasificación de suelos) y el criterio utilizado por Chen para suelos expansivos (Chen, 1975). Lo anterior se llevó a cabo para identificar, dentro de la mecánica de suelos, el suelo trabajado y las mezclas realizadas con éste y algún material.

II.1.3 Técnicas de caracterización aplicadas al suelo natural y a algunas mezclas de suelo-material

II.1.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X, por el método de polvos

Los rayos X se difractan al pasar a través de los cristales que constituyen una muestra de arcilla, donde cada trayectoria de difracción es un espectro de distintos planos atómicos, retratándose la estructura interna de la arcilla (ver Apéndice). Se utilizó un microscopio D-5000 (Facultad de Química, UNAM).

La **preparación de las muestras** fue la siguiente:

- Se pulveriza la muestra de suelo (malla No.200) para obtener un polvo muy fino,
- Este polvo se coloca en la cavidad del porta muestras cuidando que la superficie de la muestra debe estar completamente plana, para lo cual se prensa el polvo con un cristal de superficie plana, con respecto a la superficie del porta muestras.
- Se coloca el porta muestras en el difractómetro, para realizar el análisis.

II.1.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO con análisis por espectroscopía de dispersión de energía

La microscopía óptica nos proporciona información de su hábito cristalográfico-cristaloquímico de las arcillas (ver Apéndice).

La **preparación de las muestras** para la realización del MEB, fue la siguiente:

Una desventaja es la dificultad que se presenta al trabajar con un material no conductor debido a que se tiene una acumulación de carga eléctrica, y esta carga distorsiona la imagen, es por ello que la muestra se debe preparar, especialmente con materiales que tengan buena conductividad eléctrica (Ortiz, 1995).

- la muestra de suelo se coloca en el cilindro (porta muestras) de latón, previamente limpio el porta muestras,

- se recubren dichas muestras con una capa conductora de carbón por evaporación en vacío,
- se coloca la muestra en la cámara del microscopio para la estudio de ésta.

El microscopio utilizado fue un JEOL 5200 en el modo de electrones secundarios (Fac. de Física, UNAM).

Para la preparación de muestras en el DSC, el material se pulveriza por la malla No. 200, luego se coloca en el porta muestras de tal forma que la superficie de la misma quede completamente plana, finalmente se coloca la muestra en la cámara del microscopio para su estudio; el equipo utilizado fue un EDS (energy disperse spectroscopy) Kerex, acoplado a un SEM (Fac. Química, UNAM).

II.1.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

De forma general, el ATD consiste de un horno en el cual se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una de ellas (muestra problema) es capaz de presentar cambios físicos o químicos con la temperatura; la otra sustancia (muestra de referencia) es térmicamente estable (inerte) en el intervalo de temperatura que se requiere para realizar el estudio. Cuando se produce alguna reacción o cambio físico, se establece una diferencia de temperaturas entre las muestras. Esta diferencia, ΔT , se mide como una función de la elevación o disminución de la temperatura T del portamuestra a medida que la temperatura se eleva uniformemente (Carreto, 1998, ver Apéndice).

La **preparación de las muestras** fue la siguiente:

- se pulverizan las muestras con la malla No. 200
- las muestras se someten a una velocidad de calentamiento de 10° por minuto.

El equipo utilizado fue un DuPont 2000

II.1.3.4 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (ATG)

En este equipo la muestra se calienta de forma que su temperatura aumente programadamente en el tiempo. El control de la temperatura se lleva a cabo mediante termopares, es posible escoger entre diferentes velocidades de calentamiento o mantener constante la temperatura del horno. La variación de masa se registra de forma automática, conjuntamente con la temperatura de la muestra obteniéndose un gráfico de Δm vs t (ver Apéndice).

La **preparación de las muestras** fue la siguiente:

- se pulverizan las muestras con la malla No. 200
- las muestras se someten a una velocidad de calentamiento de 10° por minuto.

El equipo utilizado fue un DuPont 2000

II.1.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El espectro de absorción infrarroja de un compuesto puede ser usado para análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas, de donde se sacan conclusiones sobre

aspectos estructurales a partir de estos espectros. La radiación infrarroja se caracteriza, por su longitud de onda, medida en micras (10^{-4} cm) o, por su frecuencia medida en número de ondas (cm^{-1}).

Para determinar que compuesto es el que está presente en el infrarrojo, se concentra en las bandas más alargadas, luego en la cresta de estos picos se lee la longitud de onda correspondiente, una vez hecho lo anterior en las gráficas de correlación se busca el compuesto correspondiente a la longitud de onda.

La preparación de muestras para sólidos: una condición esencial para la adquisición de espectros satisfactorios para sólidos, es que el tamaño de partícula sea menor que la longitud de onda de la radiación; si no se cumple con esta condición se pierde una parte importante de la radiación por dispersión. La técnica más usual es la de que a un miligramo, o menos, de la muestra finamente triturada se mezcla con 100 mg de polvo de bromuro de potasio desecado. La identificación de un mineral es más segura cuanto más definidas estén las bandas en el espectro.

Una vez analizados los compuestos, para saber la concentración de cada uno de éstos, se fija la longitud de estos picos en una muestra patrón, y posteriormente, si se hace algún tratamiento químico o físico, se lleva a cabo otro infrarrojo, se compara con el de la muestra patrón y se analiza como se desplazan (Hernández, 1998) (ver Apéndice).

La preparación de las muestras fue la siguiente:

La técnica que se utilizó fue la de la preparación de muestras sólidas por molienda. Por medio de esta técnica se pueden obtener buenos resultados, si se cuenta con una muestra finamente molida (Ortiz, 1995).

- se coloca el polvo de la muestra (utilizando malla No. 200) en un mortero de ágata limpio,
- con movimiento suave de la mano del mortero, se agrega una pequeña cantidad de KBr en proporción 1:10 sin moler,
- sólo se homogeniza con la muestra, ya que una molienda exhaustiva hará que el KBr absorba humedad (Ortiz, 1995), se utiliza KBr porque es un medio dispersante que es perfectamente transparente a la radiación infrarroja,
- una vez preparada, se coloca el disco, éste se deposita en el soporte, llevándolo al porta muestras del espectrómetro.

Para el estudio se utilizó el espectrómetro Nicolet Banca 900 con 4cm^{-1} de resolución (IFUNAM).

El procedimiento para elaborar la pastilla de bromuro de potasio se menciona a continuación: El material puede molerse junto con un haluro inorgánico, tal como bromuro de potasio (KBr), y comprimirse ligeramente. El procedimiento general consiste en pulverizar la muestra, añadir el bromuro de potasio y continuar moliendo hasta que la muestra se haya mezclado por completo. Sin embargo, el porcentaje de muestras que presentan características espectrales buenas en forma de pastilla depende de la operación de molienda, ya que una muestra mal molida provocará una dispersión excesiva en la región de las ondas bajas. Una de las desventajas del KBr es que es higroscópico, por lo que es difícil preparar una pastilla libre, por completo de humedad contaminante. Esto hace difícil el análisis cuantitativo de la región espectral del $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$, e incluso, imposible, ya que una absorción positiva

en esta región aparece casi siempre como resultado de la humedad absorbida (Ortiz, 1995).

II.2 ENVEJECIMIENTO DE LA MEZCLA SUELO-CAL

El envejecimiento en suelos ha sido un fenómeno largamente conocido y estudiado en Mecánica de Suelos; no obstante, en general este concepto se ha empleado en la mayoría de las veces como un fenómeno de compresión secundaria que se presenta en los suelos finos debido al efecto de viscosidad intergranular. También ha sido manejada como una forma de envejecimiento de suelo, el endurecimiento tixotrópico que no involucra cambios volumétricos o alteración química de suelo o del agua de poro. En esta investigación se parte de un concepto diferente a los trabajados en Mecánica de Suelos, que es considerar al envejecimiento de suelos como una alteración química constante de un material, a través del tiempo.

II.2.1 Preparación de muestras de suelo

Para simular las condiciones bajo las cuales se llevo a cabo el proceso de envejecimiento del suelo expansivo tratado con cal, se hicieron mezclas de suelo natural de la región de Jacarandas Querétaro, con diferentes porcentajes de óxido de calcio en un mortero de ágata. Para completar la mezcla se adicionó agua destilada a las muestras hasta obtener una pasta.

II.2.2 Procedimiento del método de envejecimiento

Posteriormente estas muestras fueron sometidas a 200 °C en una mufla eléctrica (Lindberg). Cada 24 horas las muestras eran retiradas de la mufla para volver a adicionarles agua destilada, meterlas a una estufa a 80 °C hasta la evaporación total de esta para posteriormente ser sometidas nuevamente a 200 °C a la mufla. Este tratamiento se realizó para simular y acelerar el proceso de envejecimiento que se lleva a cabo a través de muchos años en un suelo que se encuentra bajo condiciones atmosféricas.

Se realizaron pruebas mecánicas para determinar los valores de límite líquido y límite plástico para, con esos resultados, determinar el índice plástico y obtener una estimación del grado de expansividad que presentaban los suelos expansivos envejecidos tanto forma natural como a nivel laboratorio.

II.2.3 Técnicas de caracterización utilizadas

a) Difracción de R-X

Con la finalidad de realizar la identificación mineralógica de las diferentes fases cristalinas, presentes en el suelo, se realizaron estudios de difracción de rayos X por el método de polvos, en un difractómetro Siemens D5000 con radiación de Cu, $K_{\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$, en el intervalo de $5 < 2\theta < 65$. Para ello las muestras fueron finamente

molidas en un mortero de ágata, para evitar la posible contaminación de otros materiales, y tamizadas por la malla 200.

b) Espectroscopía Infrarroja

Las muestras de suelo, natural y tratado con cal, fueron analizadas por espectroscopía infrarroja (Nicolet 510, FT-IR Spectrometer) en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando KBr como soporte.

c) Análisis térmico

Con el objetivo de observar y cuantificar las posibles pérdidas fases volátiles, así como determinar las transformaciones de fase, las muestras fueron analizadas por análisis térmico diferencial (ATD), DTA-910, y análisis térmico gravimétrico (ATG), TGA-2950 TA, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. en aire.

d) Microscopía electrónica de barrido

Para realizar el estudio microestructural y composicional (microanálisis) del suelo natural y envejecido, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico JEOL 5200.

II.2.4 Cinética de reacción

Una de las formas de poder estudiar la cinética que se lleva a cabo al estabilizar un suelo expansivo con cal, es determinar la descomposición o formación ya sea de alguno de los reactivos o de los productos; y este estudio se puede realizar de forma directa o indirecta. Se dice que la cinética es determinada de forma directa cuando se logra cuantificar la formación o descomposición de alguna fase en estudio (compuesto de interés). Cuando la cuantificación del compuesto de interés se realiza siguiendo el comportamiento que tiene otra fase completamente diferente a la que se está estudiando, pero que su comportamiento ya sea de formación o descomposición está íntimamente relacionado con el proceso que se está llevando a cabo, se dice que la cinética se estudia de forma indirecta.

El término cinética de reacción significa el estudio por medio del cual se realiza la cuantificación de una determinada fase, ya sea en un proceso de formación o descomposición, en función de la temperatura y del tiempo. Los experimentos para determinar la cinética, de formación o descomposición de un compuesto de interés, se pueden realizar a temperatura variable o constante. Para el primer caso, la muestra, y en general el proceso en estudio, es sometido a diferentes temperaturas y tiempos cuantificándose la cantidad de la fase de interés en cada una de las temperaturas y consecuentemente tiempos de interés. En el segundo caso, la muestra es sometida a una temperatura constante durante todo el proceso y la cuantificación del compuesto en estudio se realiza a diferentes tiempos; este método es el más común puesto que la variable temperatura se mantiene constante lo que facilita, en gran medida, el estudio realizado.

La simulación del proceso de envejecimiento y estudio cinético, a nivel laboratorio, que sufre el suelo expansivo al ser estabilizado con cal, se realizó bajo condiciones isotérmicas a 200°C ; temperatura con la cual se acelera el proceso de

envejecimiento y se garantiza que no se presenten cambios en la composición mineralógica del suelo. Dicha temperatura fue determinada por medio de las técnicas calorimétricas como lo son el análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial, conjuntamente con la información obtenida por difracción de rayos X.

Para realizar el estudio cinético se prepararon 12 muestras, de aproximadamente 3 g cada una, de suelo natural mezclado con 8 % en peso de cal "Santa cruz" (porcentaje que hizo disminuir al máximo las propiedades índice), las cuales fueron sometidas a 200 °C (temperatura que resulta de los análisis calorimétricos ATD y ATG, en los que garantiza que no se presenta algún cambio en la estructura cristalina de los minerales) en una mufla eléctrica durante 1680 horas (10 semanas). Las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X para cuantificar la cantidad de carbonato de calcio (calcita) que se va formando con el tiempo. La cuantificación se realizó midiendo el área bajo la reflexión de mayor intensidad para la calcita ($2\theta = 29.45^\circ$) para diferentes tiempos.

Con la finalidad de realizar una determinación cuantitativa de la cantidad de CaCO_3 formado en cada una de las muestras, a diferentes tiempos, se realizó la construcción de una curva estándar a partir de la medición del área bajo las reflexiones de difracción de rayos X con respecto a la composición. Para ello, se hicieron mezclas con diferentes porcentajes en peso de suelo natural, lavado con una solución de cloruro de amonio para eliminar la calcita que el suelo tiene originalmente, con diferentes porcentajes de CaCO_3 puro. Las mezclas fueron finamente molidas en un mortero de ágata y tamizadas por malla 200; posteriormente se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para medir el valor del área bajo la reflexión de difracción localizado a $2\theta = 29.45^\circ$.

II.2.5 Determinación del orden de reacción y la constante de velocidad de reacción

En este apartado se determinará el orden de la reacción de la cal con agua y la velocidad de formación de los productos, con el tiempo.

II.2.6 Distribución final del contenido de cal en la estructura del suelo

La cantidad de calcio que no forma calcita necesariamente tiene que entrar a fijarse dentro de la estructura de la montmorillonita para controlar el crecimiento de la celda unitaria y consecuentemente el proceso de expansión. Por lo tanto, se puede realizar un cálculo estequiométrico cuantitativo para estimar la cantidad de iones calcio que entran a la estructura de la montmorillonita.

II.2.7 Comportamiento del pH

Se afirma en algunos textos (Madinaveitia et al., 1992) que al alcanzarse un $\text{pH}=12.4$, la reacción suelo-óxido de calcio queda satisfecha. Partiendo de lo anterior, se decidió observar el comportamiento del pH durante el tiempo de estudio para el envejecimiento de la muestra de suelo tratada con cal.

II.3 ESPESOR EFECTIVO FUNCIONAL DEL SUELO CON ALGUNOS MATERIALES

II.3.1 Preparación de las muestras de suelo natural y tratado con un material

Con el objeto de encontrar el espesor efectivo funcional de un suelo arcilloso expansivo tratado con cal y polímero en campo, se propuso llevar a cabo un experimento en algún lugar que tuviera suelos expansivos para evitar el traslado del suelo al sitio.

El experimento consistió en estabilizar un estrato de suelo con el material, para luego saturarlo. El objetivo que tiene este estudio es realizar algunos sondeos dentro de las mezclas de suelo-material para obtener humedades a diferentes profundidades y observar el espesor en donde pudiesen presentarse cambios del contenido de agua respecto al colocado, figura II.1.

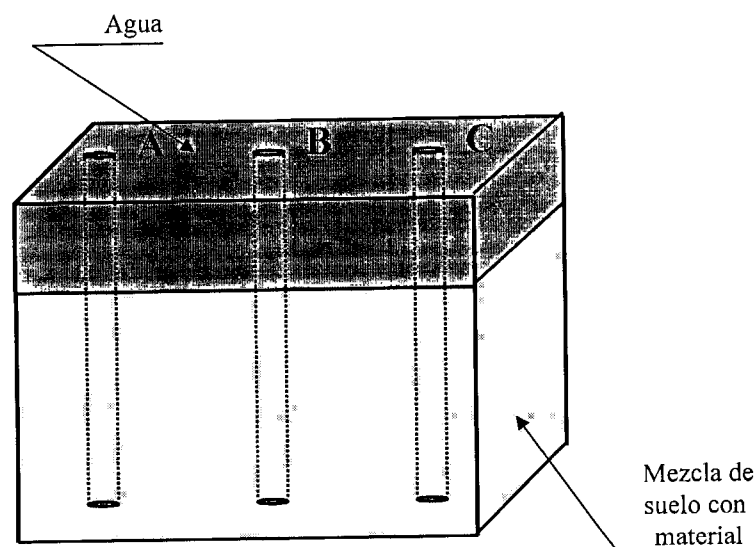


Figura II.1 Experimento en campo de un suelo estabilizado (cal y polímero)¹

¹ Esquema fuera de escala que muestra el experimento en campo de un suelo estabilizado (cal y polímero)¹; A, B y C indican la ubicación de los sondeos.

La construcción de estos espesores tratados se realizó como a continuación se describe: se procedió a la extracción y disgregación de un suelo arcilloso expansivo de León, Gto; luego se mezcló con cal al 6-8% y con polímero al 4% respecto al peso del suelo seco; una vez mezclado, se llevó a cabo el curado de la mezcla (aproximadamente ocho días para la cal e inmediatamente para el polímero); finalmente se colocaron las mezclas compactadas al 90-95% Proctor en capas de 20cm ($\gamma_{dm\acute{a}x}= 1.327 \text{ kg/cm}^3$ y $\omega=40\%$ para suelo-polímero y $\gamma_{dm\acute{a}x}=1.22 \text{ kg/cm}^3$ y $\omega=41\%$ para suelo-cal) en un área de 2x2m y un espesor de 1.7m para la cal, y un área de 0.5x0.5m y un espesor de 1m para el polímero, dejando aproximadamente 20-30 cm libres de altura en la superficie de éstos para tener un volumen cúbico vacío, figura II.1. Luego, se procedió a saturar los estratos de suelo estabilizados durante, aproximadamente, dos meses. Finalmente, se realizaron algunos sondeos dentro de él, utilizando pala posteadora, para extraer muestras de suelo a cada 10 cm y determinar el contenido de agua de ellas.

II.3.2 Técnicas indirectas de exploración

Por otro lado, este trabajo está respaldado con un estudio geofísico que se llevó a cabo simultáneamente. La aplicación de las técnicas geofísicas, que se mencionan a continuación, son técnicas indirectas que se utilizan para la caracterización de cuerpos y estructuras geológicas por medio de parámetros físicos; empleando para ello equipos portátiles y de fácil operación que permiten conocer la estratigrafía y las características de los materiales. Las propiedades físicas que utiliza este método son: velocidad de propagación de las ondas sísmicas, parámetros sismoeléctricos, resistividad eléctrica, densidad, susceptibilidad magnética, radiactividad, etc. El motivo por el cual se utilizaron dichas técnicas en esta investigación fue el de localizar la variación de las humedades y pesos específicos de los materiales que se encuentran dentro de los espesores de interés, para luego compararlos con la determinación de contenidos de agua. En este estudio fueron aplicadas algunas técnicas indirectas de exploración geofísica consistentes en Prospección geoelectrica y sondeos geosísmicos.

A continuación se realiza una breve descripción del funcionamiento, utilidad y su aplicación en campo de cada técnica.

II.3.2.1 Prospección geoelectrica

Estos métodos consisten en crear artificialmente un campo eléctrico estacionario por contactos galvánicos (electrodos) y medir los potenciales generados en otros puntos para obtener el valor de la resistividad eléctrica. Los métodos eléctricos se basan en la interpretación del campo eléctrico creado por la circulación de una corriente eléctrica en el subsuelo (natural o artificial); estableciendo una relación entre los parámetros físicos que intervienen en la propagación de la corriente y las características físicas de los materiales; empleando para ello aparatos receptores y transmisores. Estos métodos pueden utilizarse para la localización de minerales, acuíferos y estructuras geológicas (Manual de exploración geotécnica, 1988).

El flujo de agua es similar al flujo de la corriente eléctrica, por lo que la distribución de las líneas de isoresistividad en una sección estarán en función de la filtración del agua subterránea.

Se trazo una sección tomando los datos de resistividad aparente con el arreglo dipolo-dipolo que consta de cuatro electrodos colineales dispuestos en el dipolo de corriente y el potencial.

A través de A y B es inyectada una corriente eléctrica de intensidad I, la diferencia de potencial ΔV es medida en M,N; la separación entre electrodos es "x" y la profundidad de exploración está dada por "n"; para este caso n=1, 2, 3, 4 y 5, figura II.2.

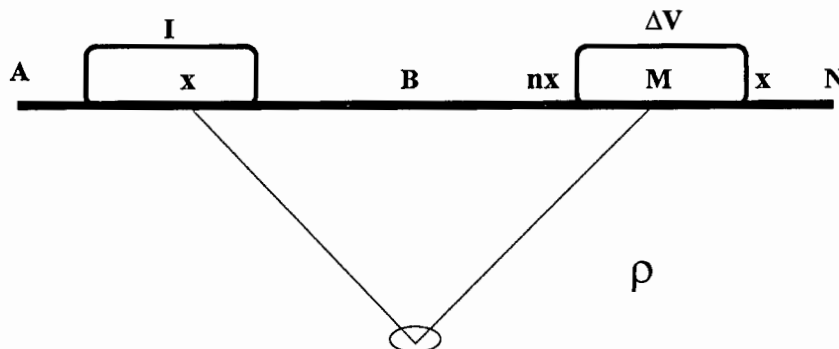


Figura II.2. Arreglo eléctrico dipolo-dipolo

La expresión para calcular la resistividad aparente ρ_a es:

$$(\rho_a/\pi) = (\Delta V/I)nx(n + 1)(n + 2)$$

II.3.2.2 Sondeos geosísmicos

Los métodos sísmicos se basan en las propiedades elásticas de los materiales a partir de perturbaciones naturales (sismos) o creados artificialmente en la superficie del terreno. Estos métodos se basan en medir las velocidades de propagación de las ondas elásticas en los diferentes medios del lugar, provocando artificialmente perturbaciones dinámicas en un punto de suelo que dan origen a: ondas longitudinales y transversales, que permiten deducir por el estudio de sus reflexiones y refracciones las profundidades, los espesores de capas y la calidad de los materiales (Manual de exploración geotécnica, 1988).

Para determinar que tanto cambian las propiedades mecánicas del suelo tratado, se empleó la técnica de sismología de refracción para evaluar "in situ", la relación de Poisson, μ , densidad, ρ , los módulos elásticos dinámicos tales como: rigidez (G), Young (E), y bulk (K) (Alvarez, 1998).

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 MODIFICACIÓN DE SUELOS

III.1.1 Propiedades índice de los suelos tratados con algunos materiales

El suelo es de la zona de Jacarandas, Querétaro; México. Los porcentajes (2,4,6,8 y 10%) de los materiales estabilizadores están en función del peso seco del suelo.

Los materiales utilizados fueron: cal ("Los Arcos", "Santa Cruz" y "Del Valle"), yeso ("Axochiapan", Supremo y "Único"), cemento portland ("Tolteca"), sal, un polímero (polyuretano "Mountain Grout"), zeolita, dolomita, albita, leonardita, hidróxido de calcio (CaOH), y carbonato de calcio (CaCO₃). La Tabla III.1 muestra los resultados de algunas propiedades índice del suelo natural y de las mezclas de suelo con diferentes materiales, además de su clasificación y grado de expansión. En cuanto a la cal y yeso, la Tabla III.1 reporta sólo la marca que arrojó mejores resultados de las mencionadas para cada caso, cabe mencionar que dichas marcas fueron elegidas por ser las que circulan en la ciudad.

Tabla III.1. Propiedades índice del suelo natural y mezclado con algunos materiales

identificación	% material estabilizado r	límite líquido, %	límite plástico, %	índice plástico, %	límite de contracción %	clasificación SUCS	grado de expansión Chen, 1975
suelo natural	-	92.7	36.0	56.7	12.5	CH	MUY ALTO
poliuretano	4	49.3	28.2	21.1	17.9	CL-ML	MEDIO
yeso Supremo	4-6	57.7	27.9	29.8	19.0	CH	ALTO
cal Santa Cruz	6	72.0	60.0	12.0	36.0	MH	BAJO
zeolita	8	85.4	42.0	43.4	17.8	MH	MUY ALTO
sal	8	66.5	33.3	33.1	22.2	MH	MUY ALTO
dolomita	8	86.1	36.1	50.0	16.2	CH	MUY ALTO
albita	8	85.8	35.7	50.1	13.6	CH	MUY ALTO
leonardita	10	83.7	32.2	51.5	16.0	CH	MUY ALTO
cemento	6	88.1	73.2	14.9	19.3	MH	BAJO
CaOH	4	80.7	61.7	19.0	20.2	MH	MEDIO
CaCO ₃	10	86.2	46.5	39.7	16.1	MH	MUY ALTO

*Sistema unificado de clasificación de suelos

La figura III.1 grafica el índice plástico, I_p , vs. % de los materiales utilizados para la estabilización. Los porcentajes utilizados fueron de 2, 4, 6, 8 hasta 10% por considerar que en un mayor porcentaje la mezcla resulta ser antieconómica. Luego, los porcentajes de material seleccionados fueron aquellos que hicieron disminuir al máximo el índice plástico. La clasificación, según el Sistema unificado de clasificación de suelos, de estas mezclas de suelo-material se muestra en la figura III.2.

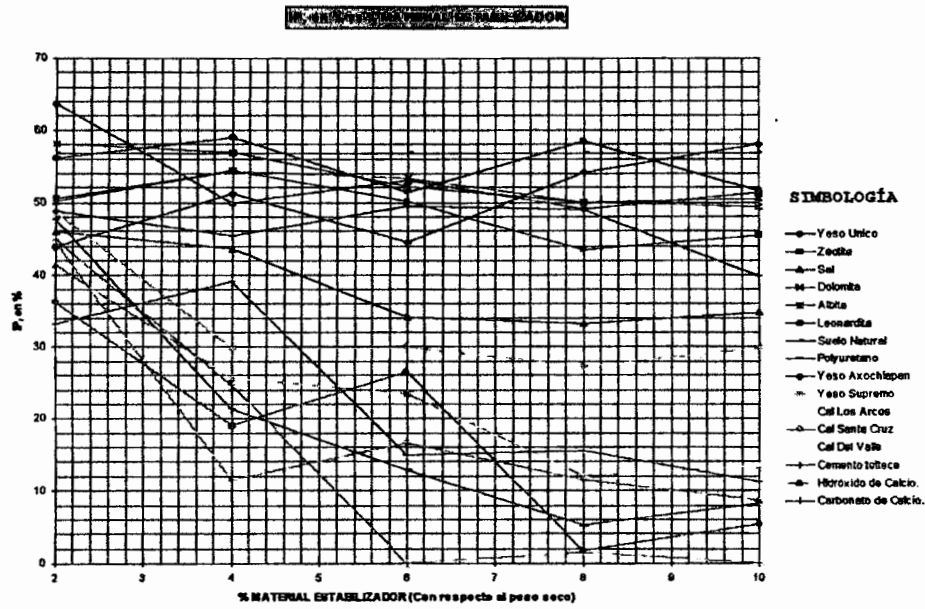


Figura III.1 Índice plástico vs %material estabilizador

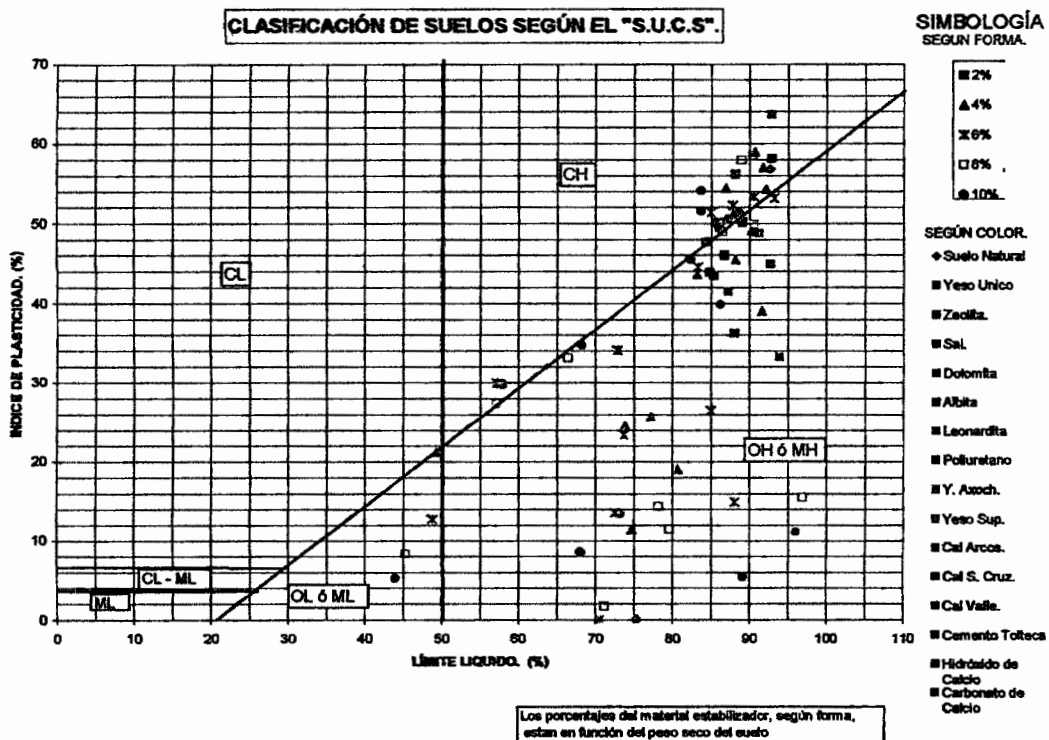


Figura III.2. Clasificación del suelo natural y tratado, según el SUCS.

Adicionalmente, la emulsión asfáltica fue otro material propuesto para el estudio de estabilización de suelos arcillosos. A continuación se muestran los resultados obtenidos para el suelo natural y para la mezcla suelo-asfalto, Tabla III.2.

Tabla III.2. Algunas propiedades índice para suelo natural y tratado con asfalto.

material	límite líquido %	límite plástico %	índice plástico %	límite de contracción %	SUCS*	grado de expansión Chen (1975)
suelo natural	89.6	35.9	53.7	12.5	CH	muy alto
suelo-asfalto 2%	80.2	43.1	37.1	16.9	MH	muy alto
suelo-asfalto 4%	79.5	41.8	37.7	16.5	MH	muy alto
suelo-asfalto 6%	86.4	40.4	46.0	16.6	MH	muy alto
suelo-asfalto 8%	84.6	43.5	41.1	15.6	MH	muy alto
suelo-asfalto 10%	89.0	43.2	45.8	13.6	MH	muy alto
suelo-asfalto 12%	85.2	43.2	42.0	15.6	MH	muy alto
suelo-asfalto 14%	86.1	41.2	44.9	16.3	MH	muy alto
suelo-asfalto 16%	83.7	42.4	41.3	14.9	MH	muy alto

*Sistema Unificado de Clasificación de Suelos

De la Tabla III.2, podemos observar que esta mezcla, según Chen, sigue teniendo las mismas propiedades expansivas; sin embargo, según el SUCS, figura III.3, puede ser probable la estabilización. La figura III.3 muestra solo aquellos materiales que favorecieron la estabilización. Por lo tanto, analizando ambas, se puede decir que existe la probabilidad de que la emulsión asfáltica pudiera satisfacer la estabilización si se aumenta el contenido de asfalto en esta.

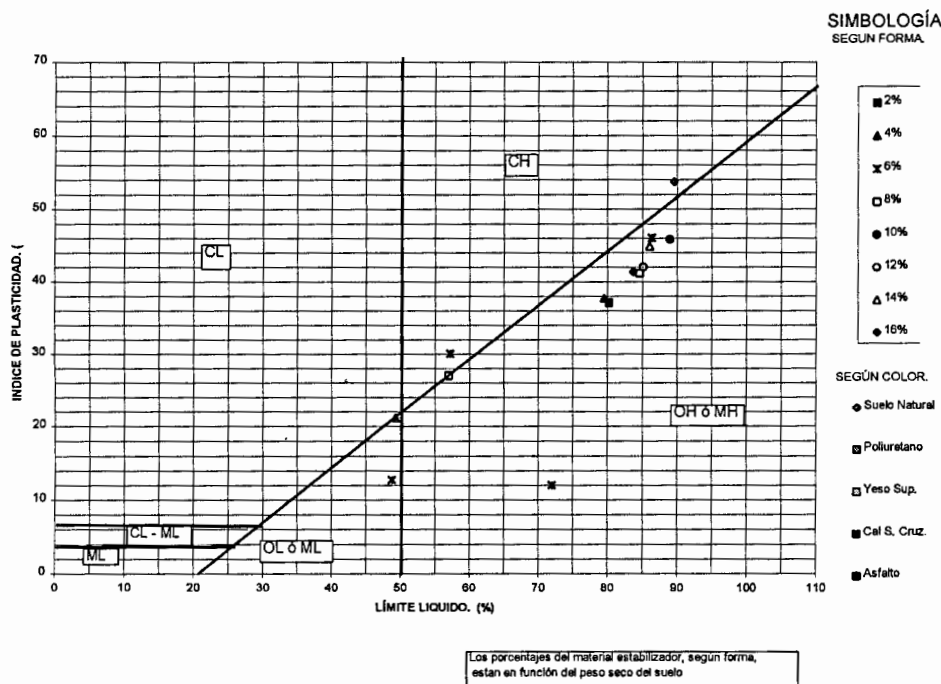


Figura III.3 Localización del suelo natural y las mezclas de suelo con diferentes materiales (cal, yeso, poliuretano y asfalto).

III.1.2 Propiedades índice, resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple, índice de compresión, peso específico seco máximo y expansión del suelo natural, mezclado con yeso y con polímero

Debido a que, además del cemento y la cal, se encontró que también el polímero y el yeso favorecieron la estabilización volumétrica del suelo, se decidió investigar otras propiedades mecánicas de las mezclas de suelo con estos materiales.

A continuación se muestran algunas de las propiedades índice del suelo natural, tratado con yeso "supremo" (6-8%) y con polímero (4-6%), los porcentajes utilizados fueron los máximos que hicieron disminuir las propiedades índice; para fines de comparación, se adicionan resultados del mismo suelo tratado con cal al 6%, Tabla III.3.

Tabla III.3. Algunas propiedades índice del suelo natural, tratado con yeso y polímero.

material	límite líquido %	límite plástico %	índice plástico %	límite de contracción %	SUCS*	grado de expansión Chen
suelo natural	89.6	35.9	53.7	12.5	CH	muy alto
suelo-cal Scruz 6%	72.0	60.0	12.0	36.0	MH	muy alto
suelo-yeso Sup 6%	57.2	27.2	30.0	11.8	CH	alto
suelo-yeso Sup 8%	57.0	30.0	27.0	19.9	CH-MH	alto
suelo-polim 4%	49.3	26.2	23.1	17.9	CL-ML	alto
suelo-polim 6%	48.8	36.0	12.8	17.7	ML	alto

*Sistema unificado de clasificación de suelos

Para la realización de los demás ensayos en laboratorio, las mezclas fueron trabajadas al 7% para suelo con yeso "Supremo" y 5% para suelo con polímero (poliuretano "Mountain Grout"), como un promedio de los resultados que favorecieron el tratamiento.

Se debe hacer notar que el yeso se siguió estudiando por encontrar que este material tiene diferentes grados de hidratación, lo que nos hace suponer que entre menor sea éste, la clasificación del SUCS lo ubicaría como MH (limo de alta compresibilidad). Para nuestro caso, el yeso "Supremo" se ubica cerca de la línea divisoria entre un suelo MH y uno CH (arcilla de alta compresibilidad).

Se determinó la resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple y el índice de compresión, C_c , a las mezclas de suelo natural con yeso al 7% y con polímero al 5% para determinar la resistencia y la capacidad de compresibilidad, respectivamente. La Tabla III.4 muestra los resultados obtenidos.

Tabla III.4. Resistencia al esfuerzo cortante mediante compresión simple e índice de compresión, C_c , para el suelo natural y tratado con yeso y polímero.

material	ensaye	esfuerzo desviador kg/cm ²	resistencia a la compresión, C, kg/cm ²	promedio resistencia a la compresión, C, kg/cm ²	C_c^* cm ² /kg
suelo natural	1	7.830	3.915	3.593	0.222
	2	6.573	3.287		
	3	7.155	3.578		
suelo-polímero	1	4.660	2.330	2.373	0.145
	2	5.434	2.717		
	3	5.341	2.671		
suelo-yeso	1	7.795	3.898	3.992	0.23
	2	8.280	4.140		
	3	7.875	3.938		

* C_c = Índice de compresión: capacidad de compresibilidad de un suelo

Después, con la finalidad de encontrar el mejor grado de acomodo de las mezclas de suelo con los materiales, se procedió a determinar el peso específico seco máximo ($\gamma_{dm\acute{a}x}$) y la humedad óptima, Tabla III.5.

Tabla III.5 Pesos específicos secos máximos, $\gamma_{dm\acute{a}x}$, para mezclas de suelo natural con yeso, polímero y cal.

material	ensaye	humedad óptima, %	promedio %	$\gamma_{dm\acute{a}x}$, kg/cm ³	promediok g/cm ³
suelo natural	1	32.0	33.25	1.368	1.364
	2	32.3		1.360	
suelo-yeso	1	33.5	33.25	1.333	1.333
	2	33.0		1.332	
suelo-polímero	1	31.0	31.0	1.339	1.327
	2	31.0		1.315	
suelo-cal	1	41.0	41.0	1.22	1.22

Finalmente, se determinó la expansión del suelo natural y tratado con yeso al 7% y polímero al 5% utilizando el consolidómetro convencional. El procedimiento seguido fue saturar la muestra de suelo y registrar, simultáneamente, el incremento de volumen (en su dimensión vertical del anillo), Tabla III.6.

Tabla III.6. Expansión del suelo natural y tratado con yeso y polímero.

material	expansión, %
suelo natural	13.43
suelo natural con humedad óptima ¹	25.4
suelo-yeso	12.93
suelo-polímero	13.4

¹ W óptima: humedad óptima en compactación de suelos

III.1.3 Estudio fisicoquímico del suelo natural y tratado con algunos materiales

III.1.3.1 Difracción de rayos X, método de polvos

III.1.3.1.1 Difracción de rayos X en suelo natural

La figura III.4 muestra que el suelo natural, en su primera determinación, tiene contenido de calcita, cuarzo y alunogeno. Sin embargo, el suelo contenía aun materia orgánica por lo que se decidió llevar a cabo las siguientes determinaciones.

La figura III.5 muestra otras fases detectadas en el suelo como la montmorilonita y la anortita. Este suelo fue lavado con hidróxido de sodio (NaOH) para quitar material amorfo, como la materia orgánica, y poder apreciar mejor el difractograma evitando las curvas formadas en arcillas por éste.

Las figura III.6 y III.7 muestran una caracterización del suelo natural en dos partes, en donde se lleva a cabo un análisis parcial. Las figura III.8 y III.9 muestran una caracterización adicional del suelo que identifica otras fases como anortita y los silicatos aluminatos. Las figuras III.10 y III.11 muestran una caracterización adicional del suelo que identifica otra fase como la albita.

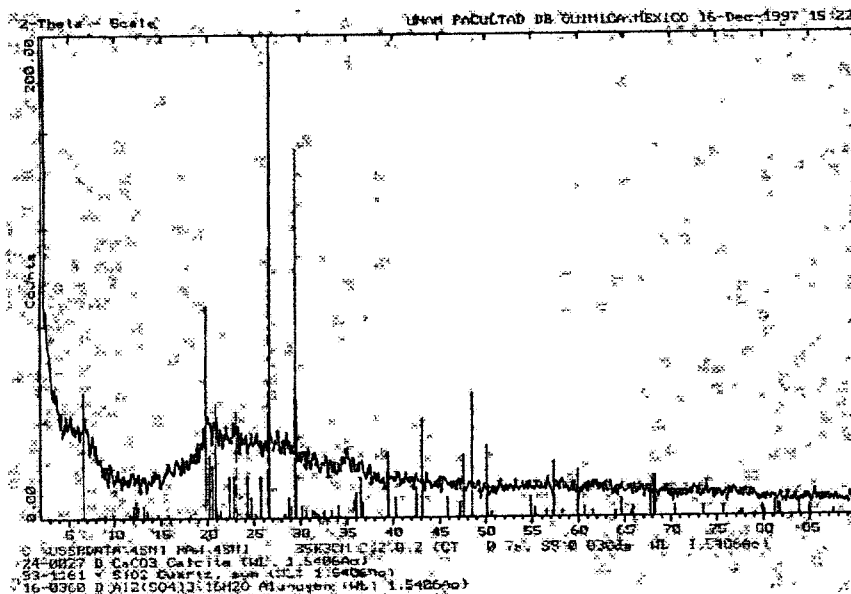


Figura III.4. Suelo natural, primera caracterización

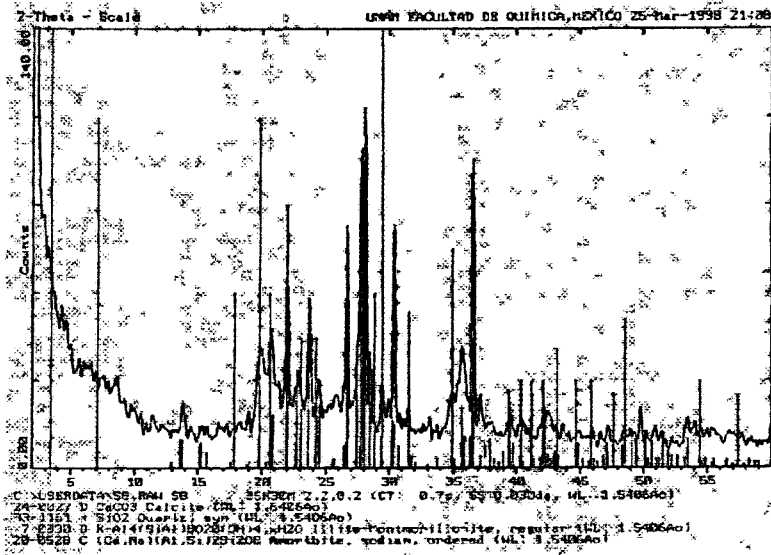


Figura III.5. Suelo natural lavado con NaOH

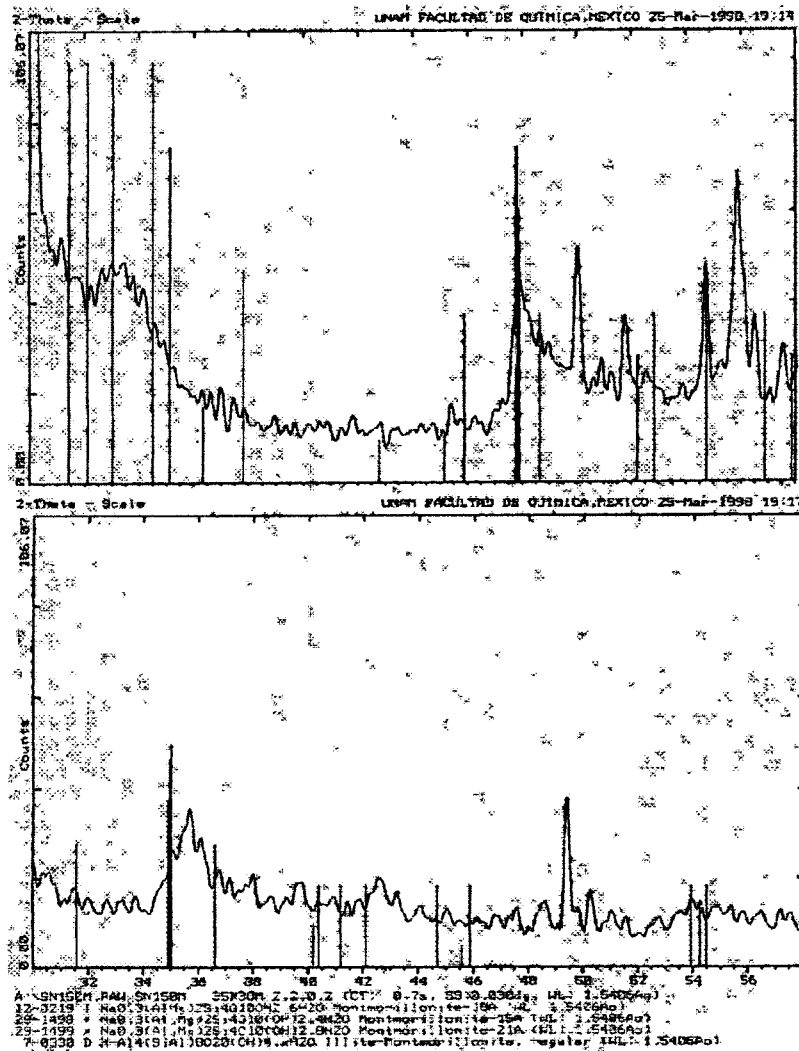


Figura III.6 y III.7. Análisis parcial del suelo natural (montmorillonita)

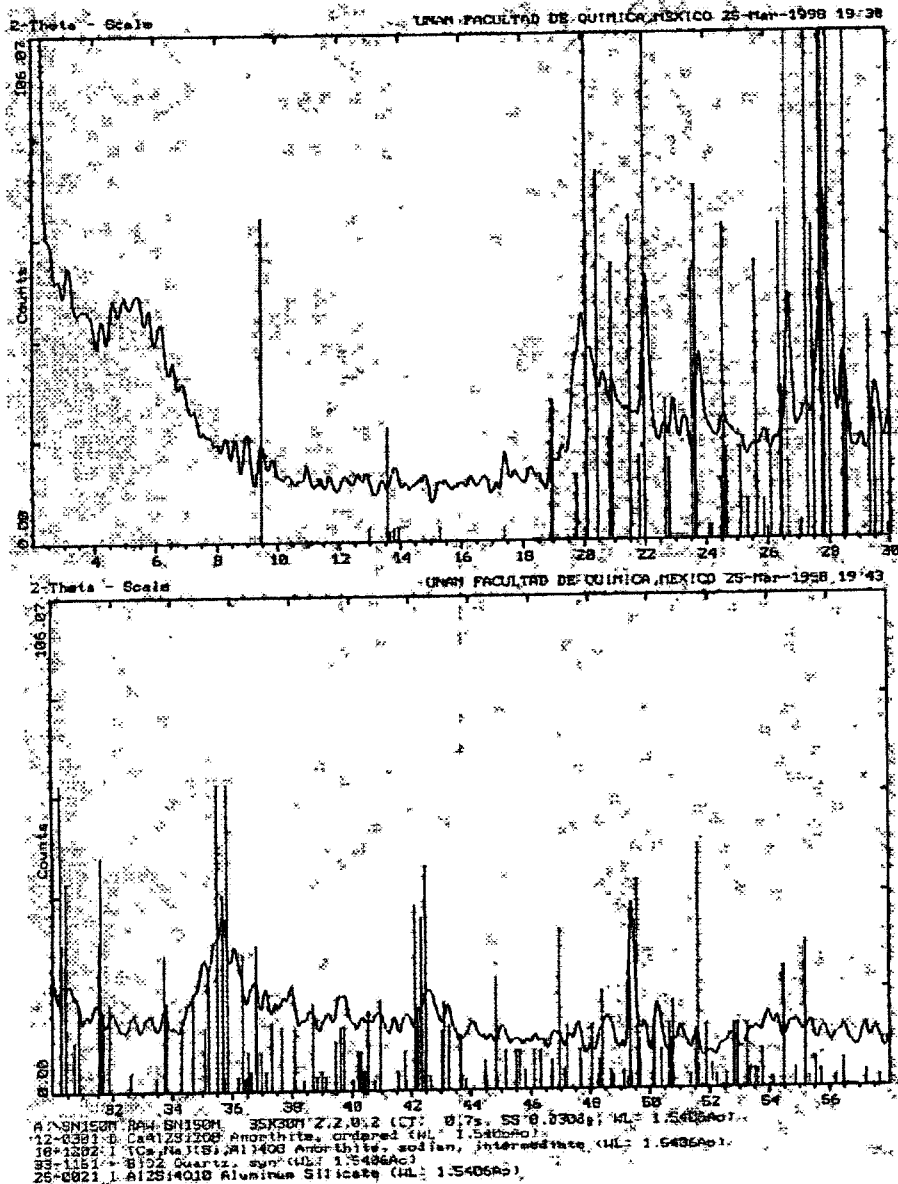


Figura III.8 y III.9. Identificación de otras fases del suelo natural (anortita)

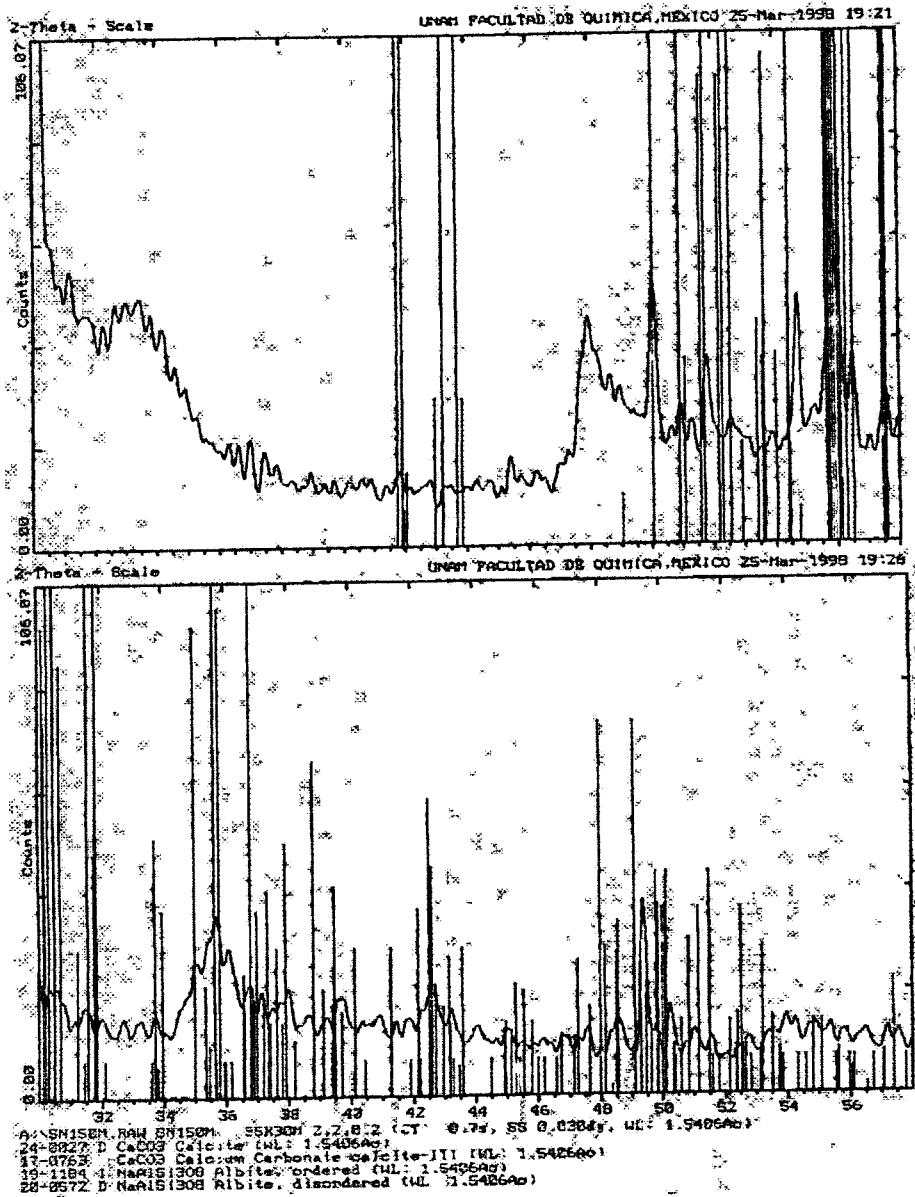


Figura III.10 y III.11. Identificación de la albita en el suelo natural.

III.1.3.1.2 Difracción de rayos X en suelo natural tratado con cal (8%)

La figura III.12 muestra, en una primera aproximación, que las reflexiones de difracción correspondientes a la calcita aumentan, comparada con las del suelo natural. Las figuras III.13 y III.14 muestran un análisis detallado en dos partes; donde se observa, también, el aumento de las reflexiones correspondientes a la calcita. La figura III.15 muestra un suelo lavado con NH_4 que quita CaCO_3 .

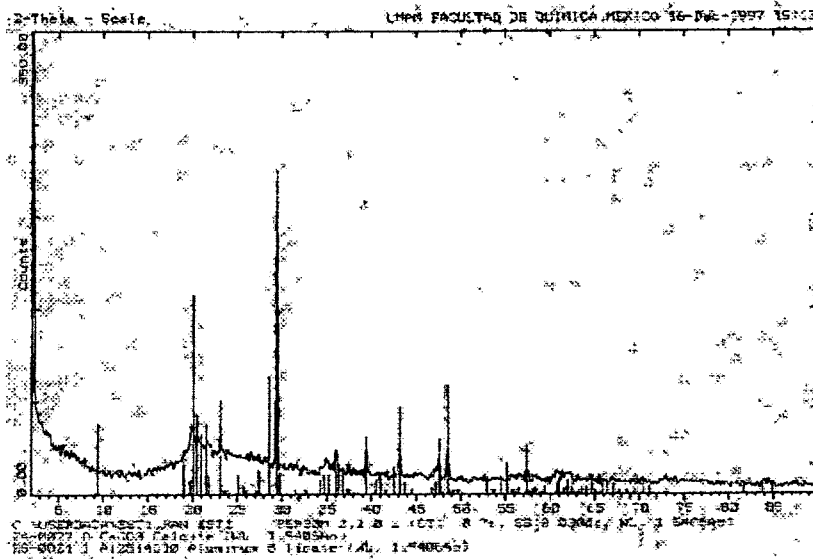


Figura III.12. Mezcla de suelo natural con cal al 8%.

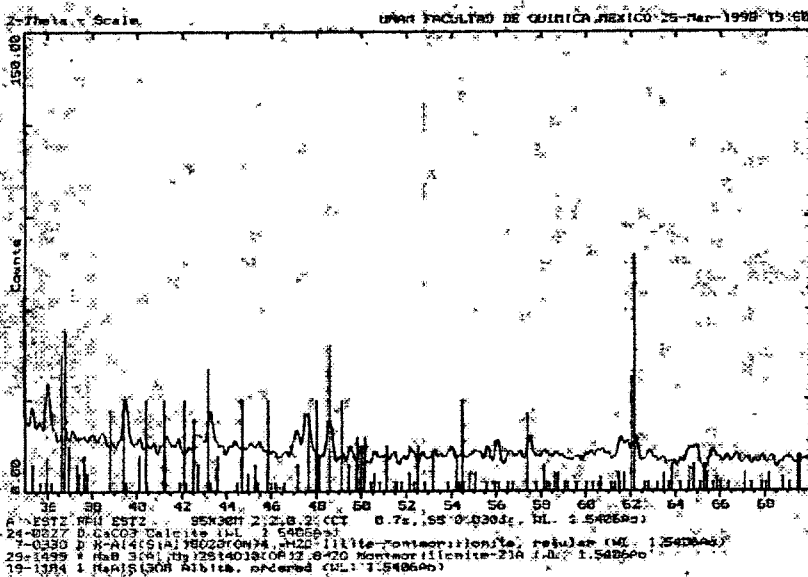
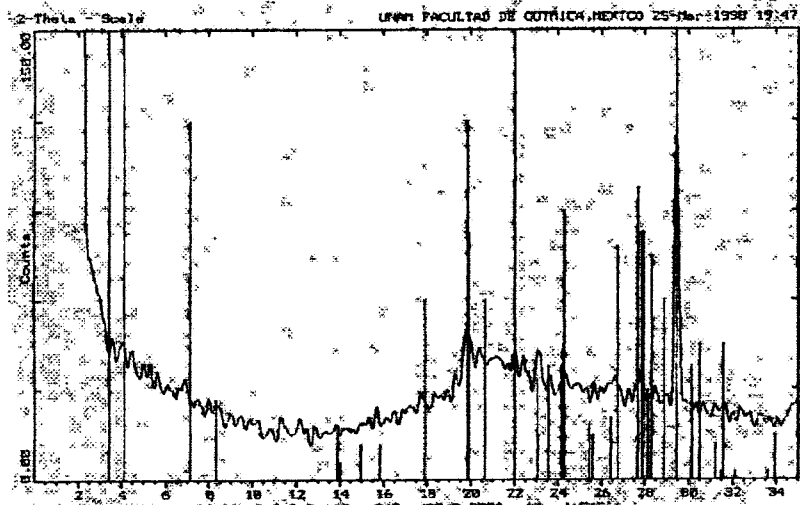


Figura III.13 y III.14. Difracción de rayos X del suelo natural-cal en dos partes.

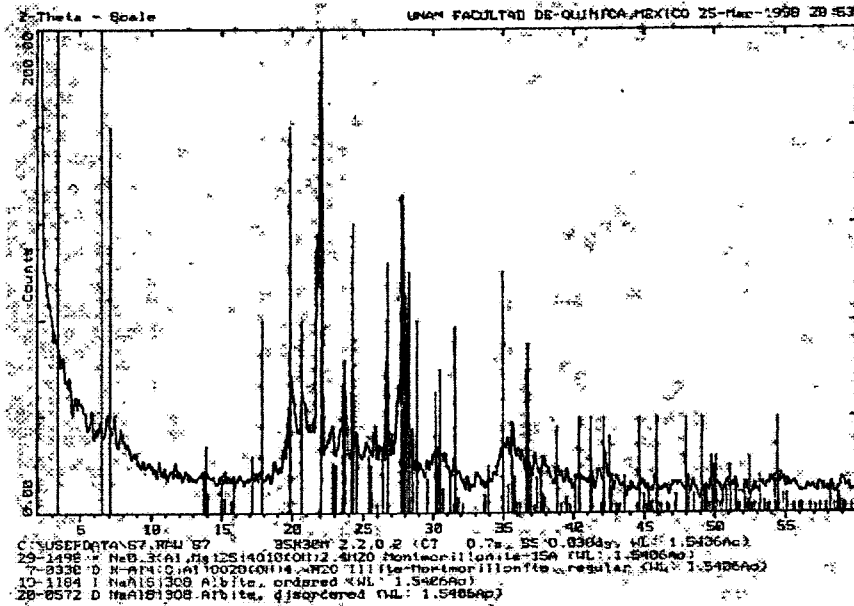


Figura III.15. Mezcla de suelo natural con cal lavado con NH_4 .

III.1.3.1.3 Difracción de rayos X en cales

Cal "Santa Cruz"

El material está compuesto de hidróxido de calcio (portlandita) y carbonato de calcio (calcita).

Cal "Del Valle"

El material está compuesto de hidróxido de calcio (portlandita) y carbonato de calcio (calcita), figura III.16.

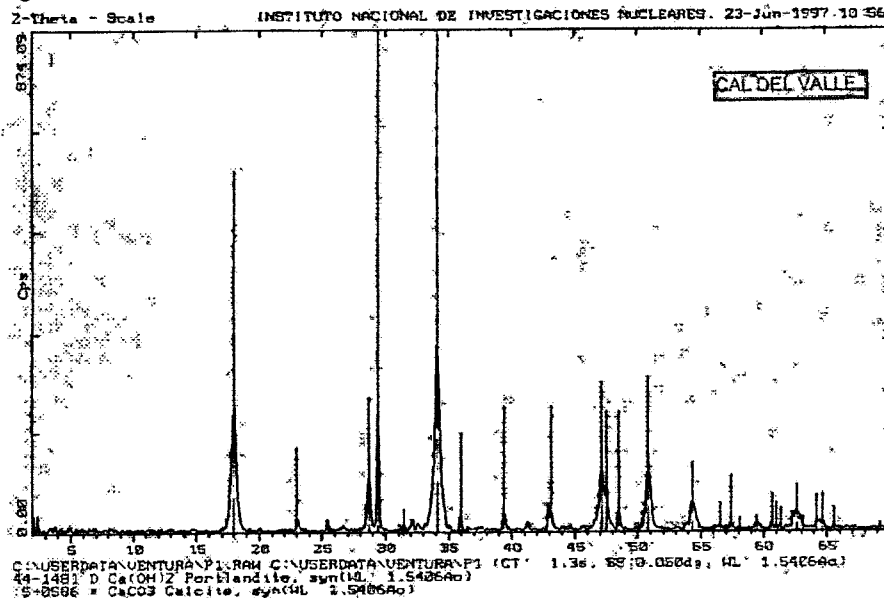


Fig. 12 Difracción de Rayos X de Cal del Valle.

Figura III.16. Caracterización de la cal "Del Valle".

Cal "Los Arcos"

El material está compuesto de hidróxido de calcio (portlandita), carbonato de calcio (calcita), sulfato de calcio con 2 moléculas de agua (yeso), sulfato de calcio (anhidrita) y sulfato de calcio con 0.5 moléculas de agua (basanita).

III.1.3.1.4 Difracción de rayos X en yeso

Yeso "Axochiapan"

El material está compuesto de sulfato de calcio con 0.5 moléculas de agua (basanita) y sulfato de calcio con 2 moléculas de agua (brushita), figura III.17.

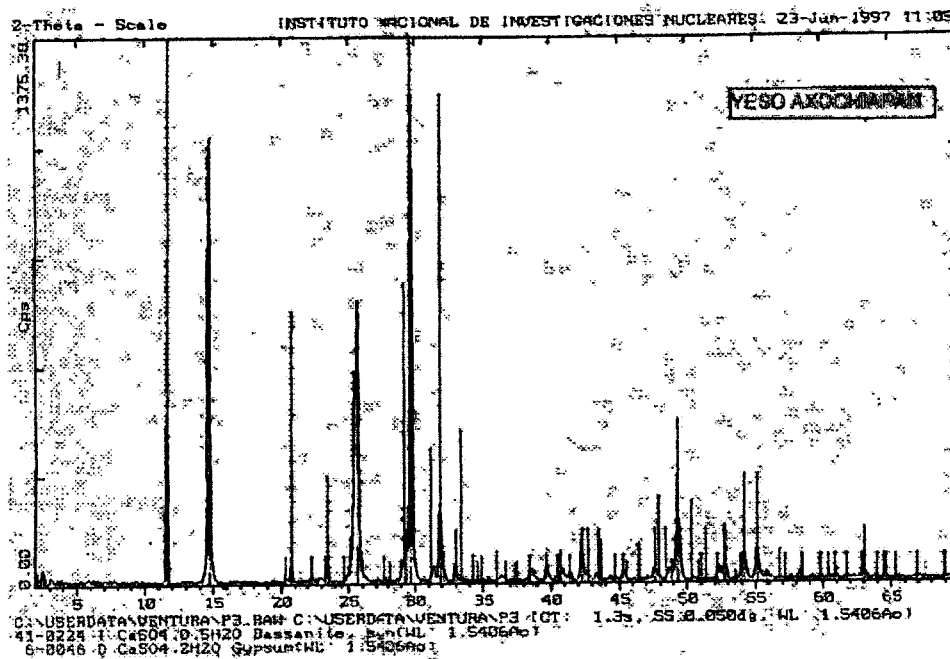


Figura III.17. Difracción de rayos X para el yeso "Axochiapan".

Yeso "Supremo"

El material está compuesto de sulfato de calcio con 0.5 moléculas de agua (basanita) y sulfato de calcio deshidratado (anhidrita), figura III.18; por lo tanto, y como se muestra en los resultados (microsonda), contiene menos cantidad de agua.

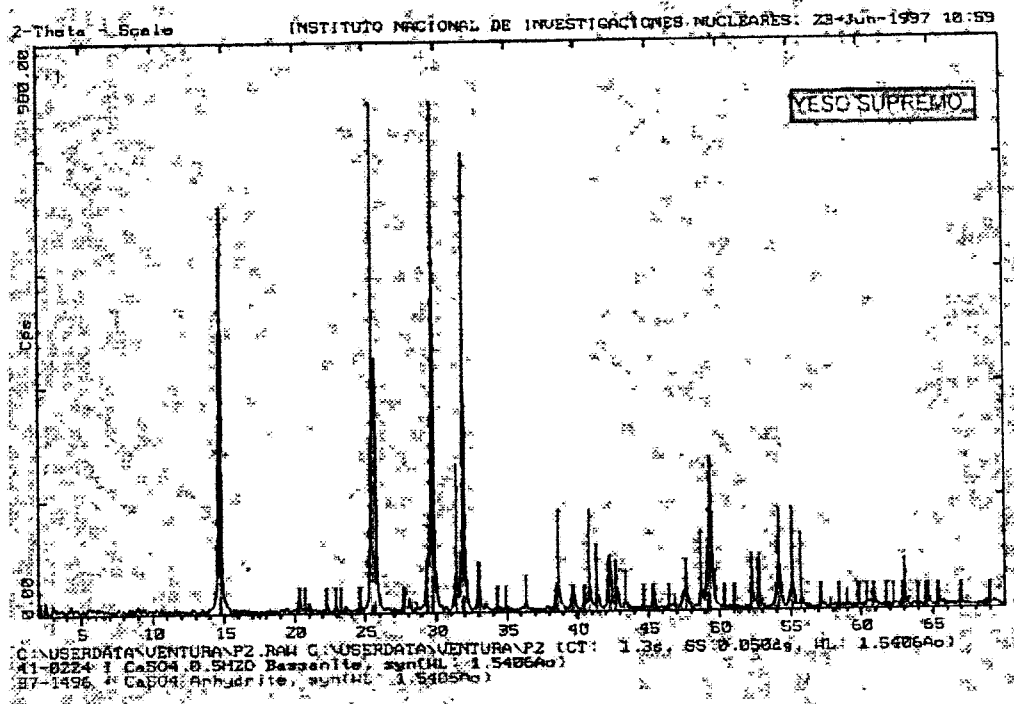


Figura III.18. Difracción de rayos X para el yeso "Supremo"

III.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido

El estudio microestructural y composicional de las muestras se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido, en un microscopio electrónico JEOL 5200 (Philips XL-30 con una microsonda EDAX).

III.1.3.2.1 Suelo natural

La figura III.19 muestra el suelo natural, donde se observan aglomerados del orden de $10\ \mu\text{m}$ de tamaño constituyendo hojas sobrepuestas, además se identifican estructuras con apariencia de hojuelas, formas características de una montmorilonita. Estos materiales están constituidos principalmente de Si, Al, Na, etc.

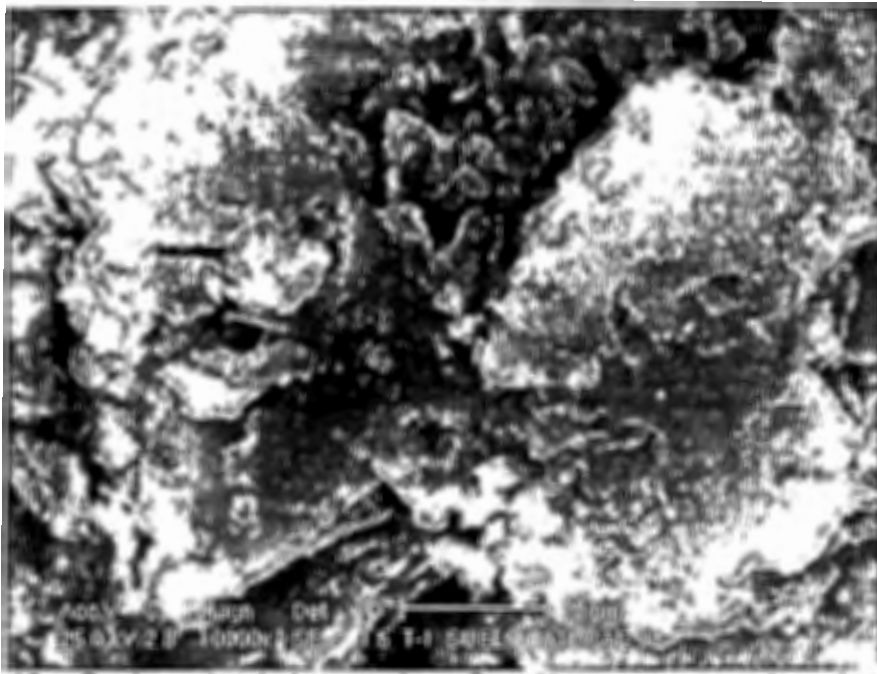


Figura III.19 Suelo natural Jacarandas, Querétaro, que muestra placas planas (probablemente montmorillonita) encimadas de tamaños hasta de 6 micras.

III.1.3.2.2 Cales

Cal "Santa Cruz"

El material está formado de granos de forma de rombos truncados (calcita) y hexágonos (portlandita) de 4-5 μm , que a su vez forman grandes aglomerados, el tamaño promedio de las partículas es de 4-5 μm , figura III.20. Los elementos detectados por microsonda son O (41.2%), Mg (0.57%) Si (1.52%) y Ca (56.7%).

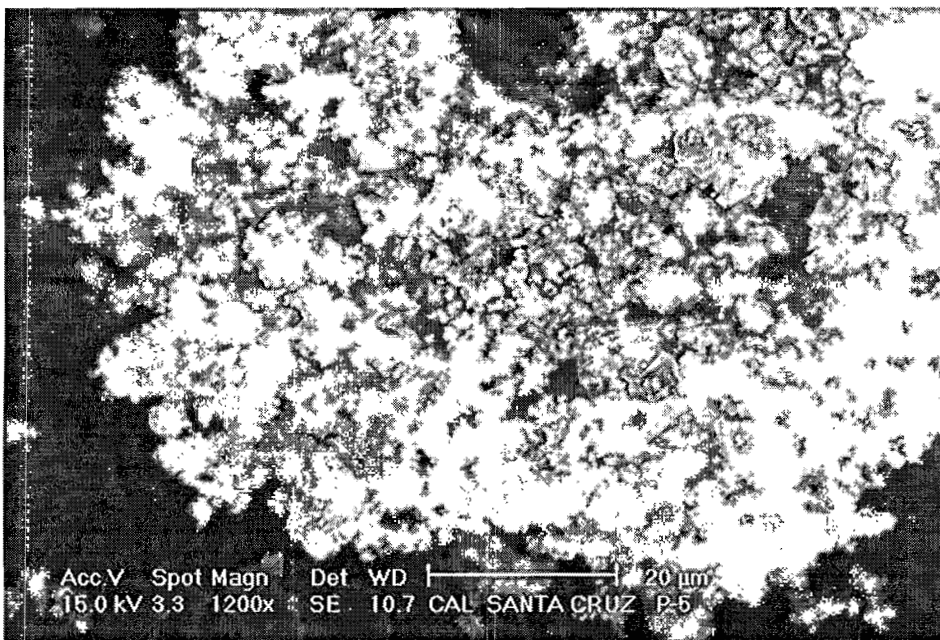


Figura III.20 Micrografía de la cal "Santa Cruz" que muestra granos de forma de rombos truncados (calcita) y hexágonos (portlandita) de 4-5 μm .

Cal "Del Valle"

Al igual que la cal "Santa Cruz", en la figura III.21 se observa que el material está formado de partículas cuya forma es de hexágonos (forma común en la calcita y portlandita, (Rodríguez-Lugo, 2001)) de tamaños de 6 μm . Los elementos detectados por microsonda son O (39.69%), Mg (2.31%) Si (0.66%), S (0.43%), K (0.27%) y Ca (56.65%)

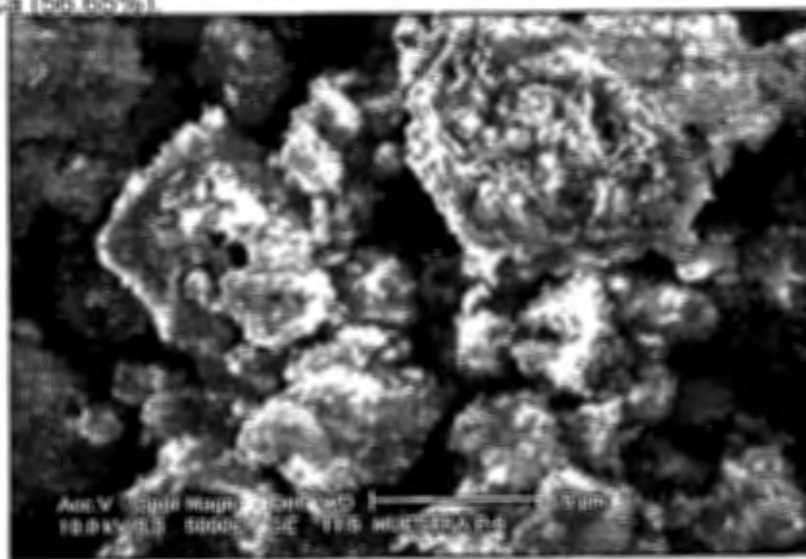


Figura III.21 Micrografía de la cal "Del Valle", que muestra la forma de hexágonos (forma común en calcita y portlandita, Rodríguez-Lugo, 2001) de tamaños de 6 μm .

Cal "Los Arcos"

El material está constituido de partículas muy grandes (15 μm aproximadamente) de formas hexagonales (que pueden corresponder a la calcita o portlandita), figura III.22. Las partículas más pequeñas son hexágonos con tamaños aproximados de 5 μm . Los elementos detectados por microsonda son C (9.13%), O (34.85%), Mg (3.49%) Si (1.20%), S (1.05%) y Ca (50.28%).

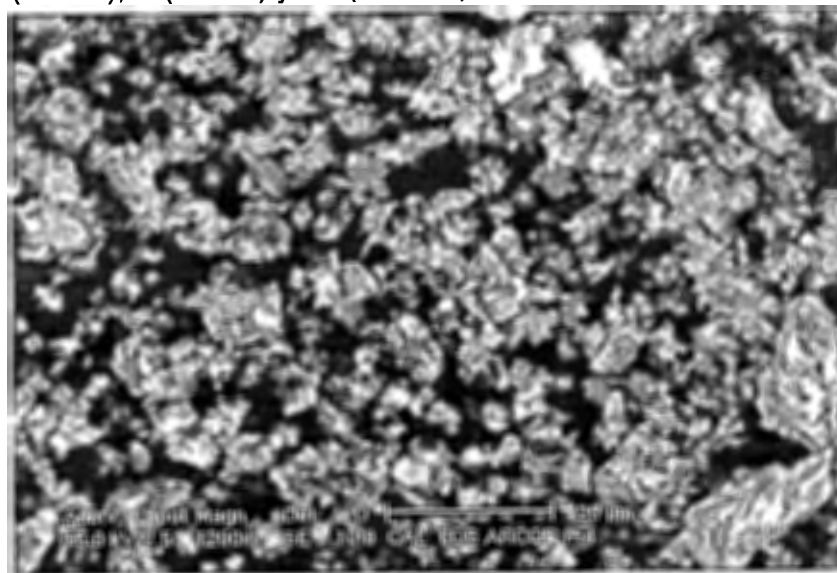


Figura III.22 Micrografía de la cal "Los Arcos" muestra formas hexagonales (que pueden corresponder a la calcita o portlandita), de tamaños hasta de 15 μm .

III.1.3.2.3 Yesos

Yeso "Axochiapan"

El material está formado de partículas tubulares de tamaño promedio de $25\mu\text{m}$ y otras más grandes de hasta $70\mu\text{m}$. Además también se observan abundantemente estructuras laminares del orden de $5\mu\text{m}$. Tiende a adoptar formas de estructura pseudocúbica, lo que confirma ser basanita, según el difractograma de Rayos X, figura III.23. Los elementos detectados por microsonda son: O (40.85%), Mg (0.52%), Si (0.86%), Sr (1.27%), S (26%) y Ca (30.5%).

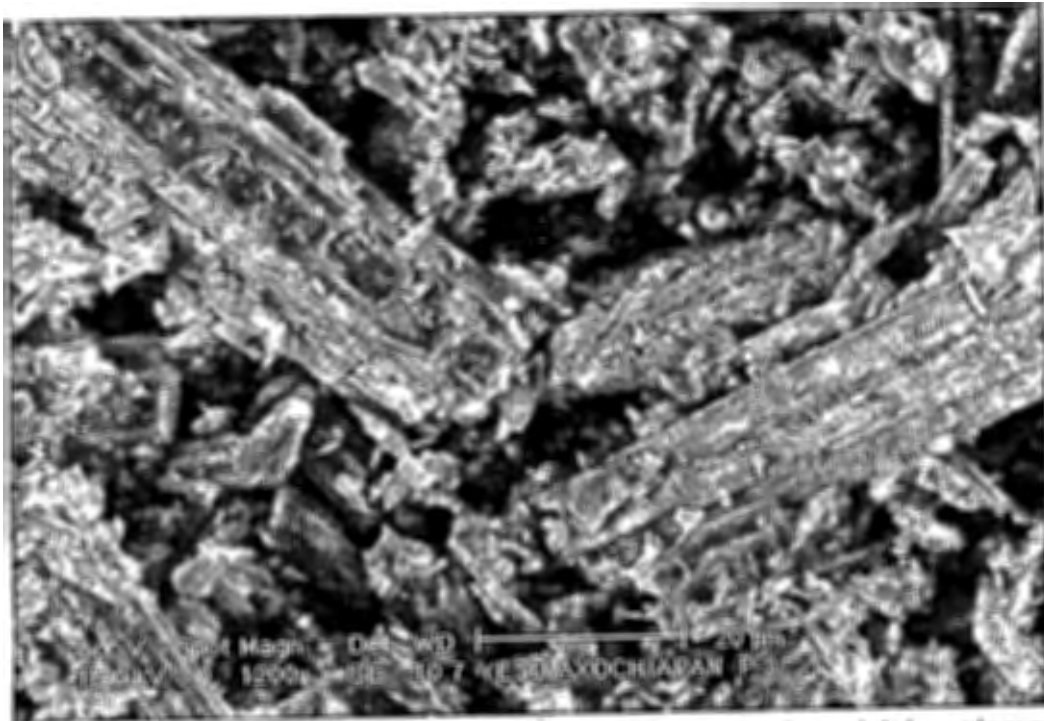


Figura III.23 Micrografía del yeso "Axochiapan" que muestra cristales alargados, (Rodríguez-Lugo, 1998), probablemente basanita, de tamaños hasta de $70\mu\text{m}$.

Yeso "Supremo"

El material está formado de cristales muy pequeños, de tamaño promedio de $10\mu\text{m}$, además existen agujas (basanita) de tamaños que van desde 3 a $5\mu\text{m}$, figura III.24. Los elementos detectados por microsonda son O (43.8%), Si (0.44%), S (24.4%) y Ca (31.3%).

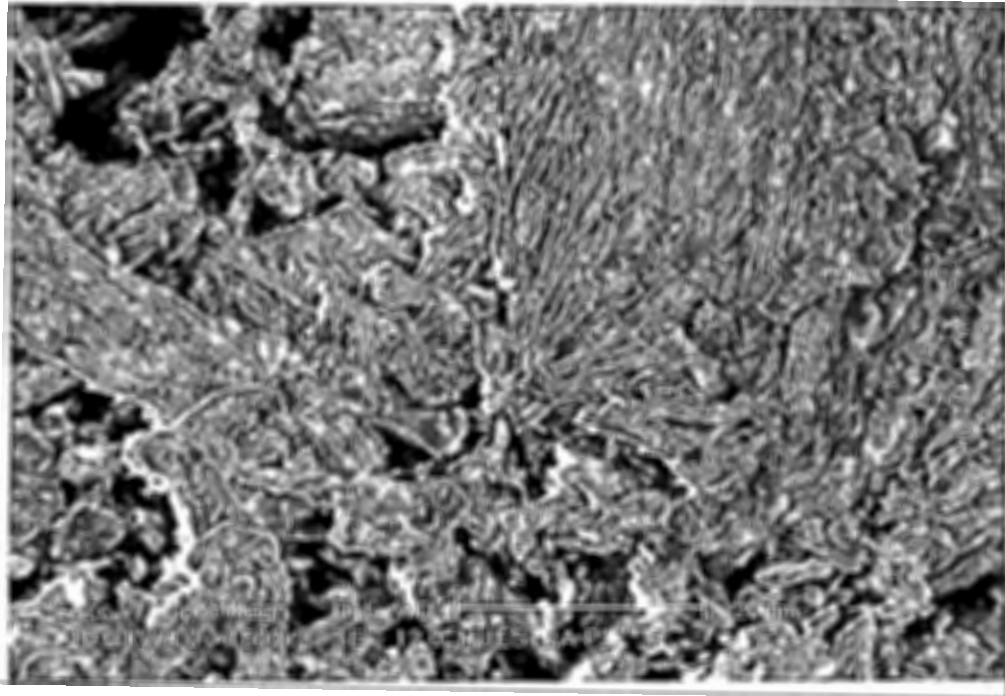


Figura III.24 Micrografía del yeso "Supremo", que muestra cristales alargados (basanita) de tamaños que van desde 3 a 5 μm .

III.1.3.2.4 Mezclas de suelo con algunos materiales

III.1.3.2.4.1 Mezcla suelo-cal

La figura III.25 muestra el suelo natural estabilizado, inmediatamente después de la adición de cal (8%), en donde se aprecian la formación uniforme de partículas de formas de rombos truncados (calcita), (Rodríguez-Lugo, 2001) del orden de 6 μm .

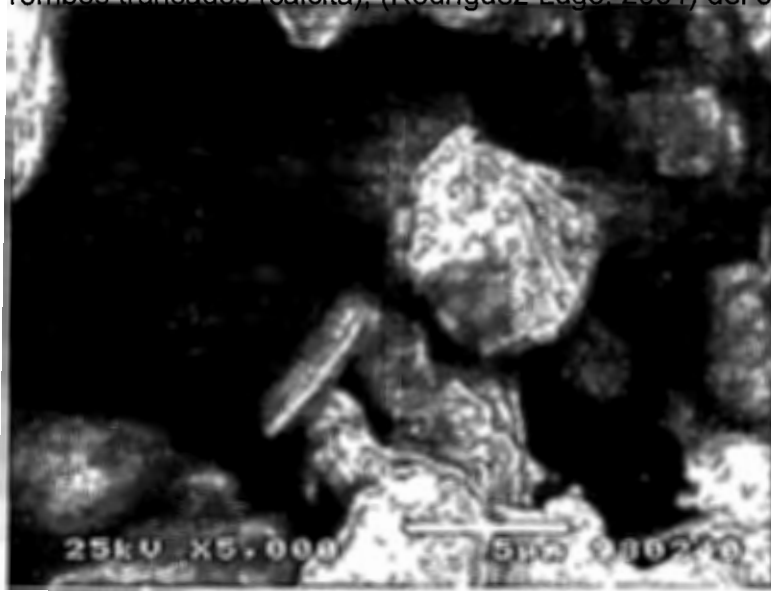


Figura III.25 Mezcla de suelo natural con cal, en la cual se forman aglomerados de formas de rombos truncados (calcita) de tamaños de 6 μm .

El análisis por microsonda muestra que tanto el suelo natural como el tratado presentan prácticamente la misma composición elemental a excepción del calcio que aumenta para el suelo tratado. Los resultados de microsonda para el suelo natural se presentan en la tabla III.7.

Tabla III.7. Análisis elemental por microsonda de suelo natural.

Elemento	% en Peso
C	12.39
O	34.29
Na	1.11
Mg	1.42
Al	10.89
Si	29.71
K	1.41
Ca	3.14
Ti	0.57
Fe	5.07
TOTAL	100.00 %

III.1.3.2.4.2 Mezcla suelo-yeso "Supremo" (6%)

La figura III.26 muestra el suelo natural mezclado con yeso "Supremo" al 6% en peso seco, en donde se observan aglomerados hexagonales de más de 50 μm , así mismo se identificó la presencia de partículas menores a 10 μm .

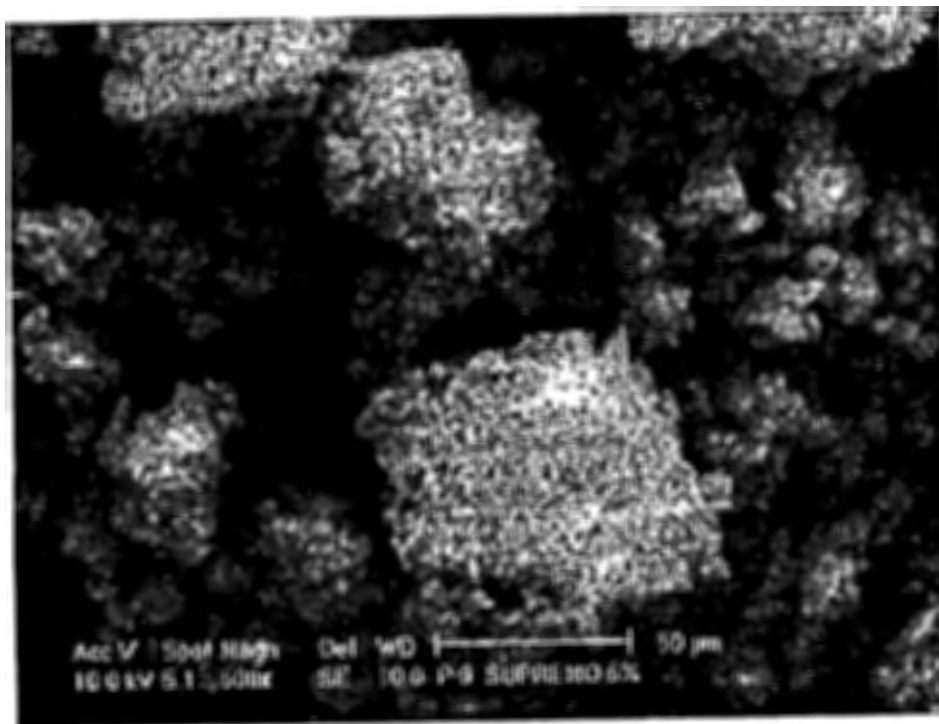


Figura III.26 Micrografía del suelo natural mezclado con yeso "Supremo" al 6% en peso seco, que muestra formas hexagonales de más de 50 μm .

III.1.3.3 Análisis térmico gravimétrico

III.1.3.3.1 Suelo natural y mezcla suelo-cal

La figura III.27 muestra las pérdidas de masa que tiene el suelo a diferentes temperaturas, de aquí, podemos identificar aquello que se pierde dependiendo de la temperatura en la cuál se identifique dicha pérdida de masa. Por consiguiente, observando la figura y calculando todas las pérdidas parciales tenemos que el total de ellas es del 16%, aproximadamente. La Tabla III.8 muestra los resultados tomados de la gráfica.

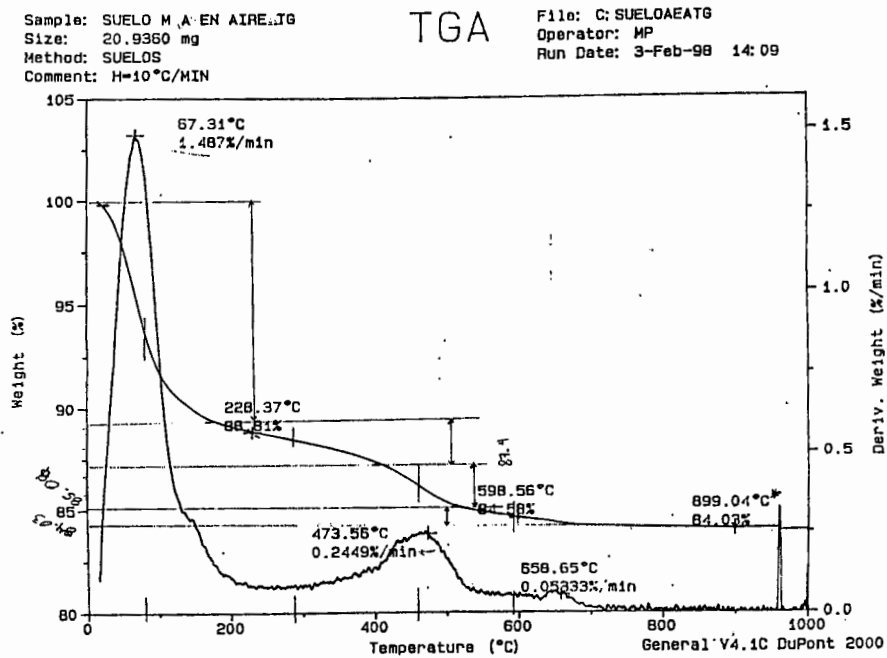


Figura III.27. Pérdidas de materia para el suelo natural (TGA)

Tabla III.8. Resultados de TGA para la muestra de suelo natural en aire.

Pérdida	T (°C)	% Materia perdida	Asignación
1	90	11.19	H ₂ O
2	290	1.41	H ₂ O de cristalización, OH
3	460	2.32	CO, materia orgánica
4	595	1.05	CO ₂ , materia orgánica
5	850	0.55	CO ₂ , descomposición de CaCO ₃
TOTAL		16.42	

No se observan cambios apreciables en los termogramas correspondientes al suelo tratado con cal (8% en peso) y suelo natural. El análisis de TGA nos permite identificar y cuantificar, de forma desglosada, la presencia de materia orgánica, aspecto que se puede apreciar de manera somera en difracción de rayos X (espectros amorfos).

III.1.3.4 Análisis térmico diferencial

III.1.3.4.1 Suelo natural y suelo-cal

La figura III.28 nos muestra un rango de temperaturas, en el cuál se detectan aquéllas características de alguna reacción provocada por el agua absorbida, agua de cristalización, materia orgánica y carbonatos. La Tabla III.9 muestra los resultados de este análisis.

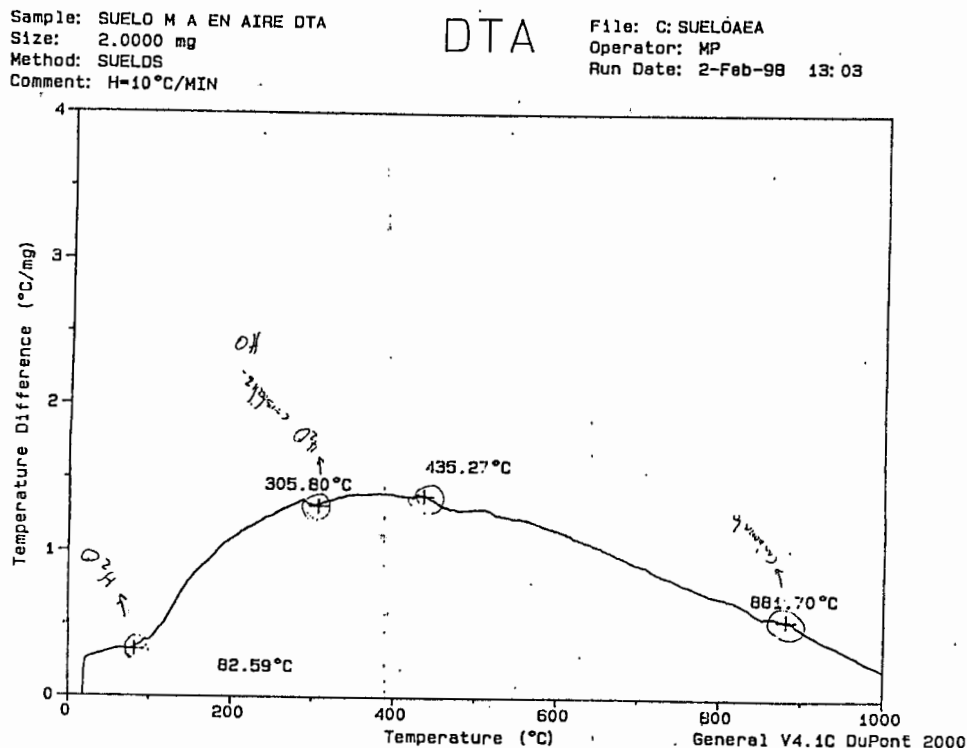


Figura III.28. DTA para la muestra de suelo natural

Tabla III.9. Resultados de DTA para una muestra de suelo natural de Jacarandas, en aire.

Cambio en la T	T (°C)	Asignación
1	82.59	H ₂ O
2	305.8	H ₂ O de cristalización, OH
3	435.27	CO, materia orgánica
4	881.70	CO ₂ , descomposición de CaCO ₃

No se observan cambios apreciables en los termogramas correspondientes al suelo tratado con cal (8% en peso) y suelo natural.

III.1.3.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los estudios por espectroscopía infrarroja se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, en el intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , empleando KBr (Merck) como soporte.

III.1.3.5.1 Suelo natural

La figura III.29 muestra el espectro infrarrojo del suelo natural, en donde se identifican las bandas características de cada mineral que lo forma. En el espectro de infrarrojo de esta figura se observan modos de vibración característicos a OH a 1636 y 3424 que corresponden a agua y a 3628 que corresponden a OH característicos de los hidróxidos (Hernández, 1998). Analizando estas bandas se determina que la muestra contiene calcita (C), anortita (N) y albita (A), (Ortiz, 1995). La Tabla III.10 muestra las bandas correspondientes a los compuestos mencionados (Ortiz, 1995)

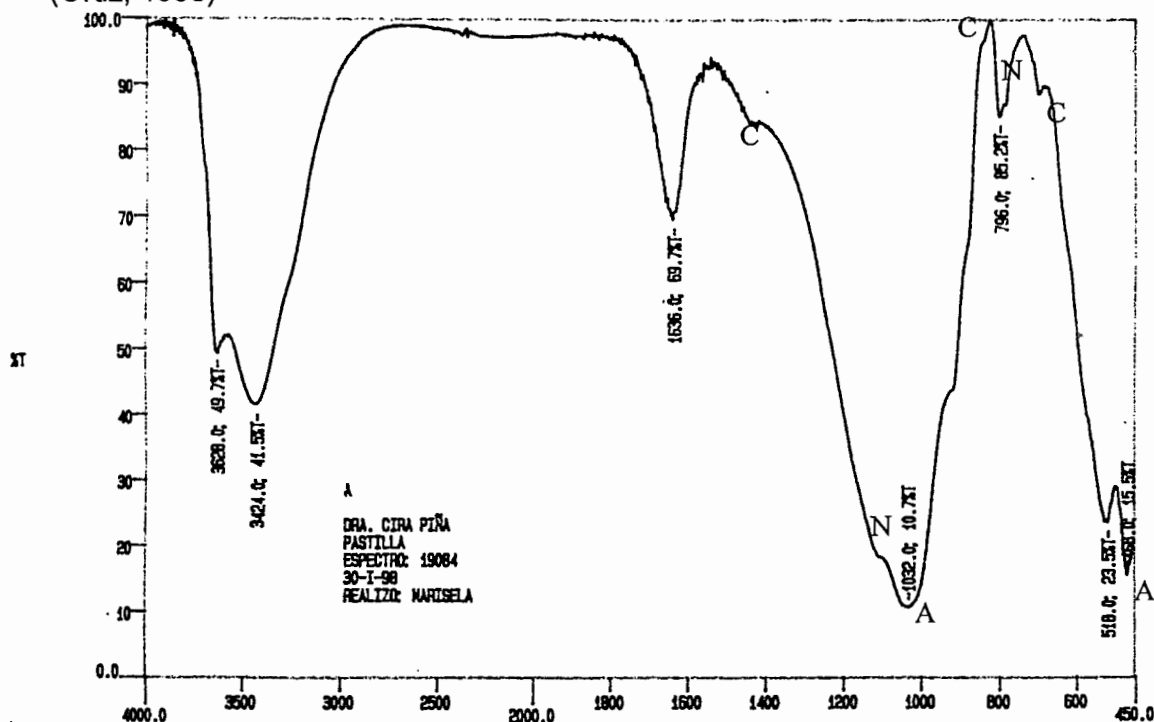


Figura III.29. Infrarrojo para suelo natural que identifica calcita, (C), anortita (N) y albita (A).

Tabla III.10 Datos teóricos y experimentales correspondientes a los diferentes espectros.

Calcita teórica-experimental	Albita teórica-experimental	Anortita teórica-experimental
1421-1450	1150-1159	1020-1011
877-873	1035-1038	932-938
858-845	536-540	625-638
712-710	467-467	578-567

III.2 ENVEJECIMIENTO DE SUELOS

III.2.1 Resultados de las técnicas de caracterización

III.2.1.1 Difracción de R-X

Para esta investigación se recuperaron muestras de suelo con cal de construcciones que habían llevado a cabo un tratamiento de suelos con cal en años anteriores, Tabla III.11. El objetivo fue el poder caracterizar estos suelos para comparar los resultados con el método de envejecimiento que se propone.

Tanto las muestras de suelo envejecido naturalmente por varios años, Tabla III.11, así como las tratadas en el laboratorio con 8% en peso de cal como aditivo estabilizador, fueron analizadas por difracción de rayos X y se observó que las mezclas suelo-cal presentan las mismas fases cristalinas que se encuentran en el suelo natural sin cal solo que, para este caso, dichas muestras mostraron un incremento en las líneas de difracción correspondientes a carbonato de calcio (aprox. $2\theta = 29.5^\circ$, calcita), figura III.30.

Tabla III.11 Suelos estabilizados y envejecidos en forma natural.

Procedencia del suelo	Años de haber sido tratado con cal (envejecimiento natural)
Comercial Plazas del Sol Qro.	6
Pueblo Nuevo, Qro.	5
Estacionamiento Comercial Mexicana, Qro.	4

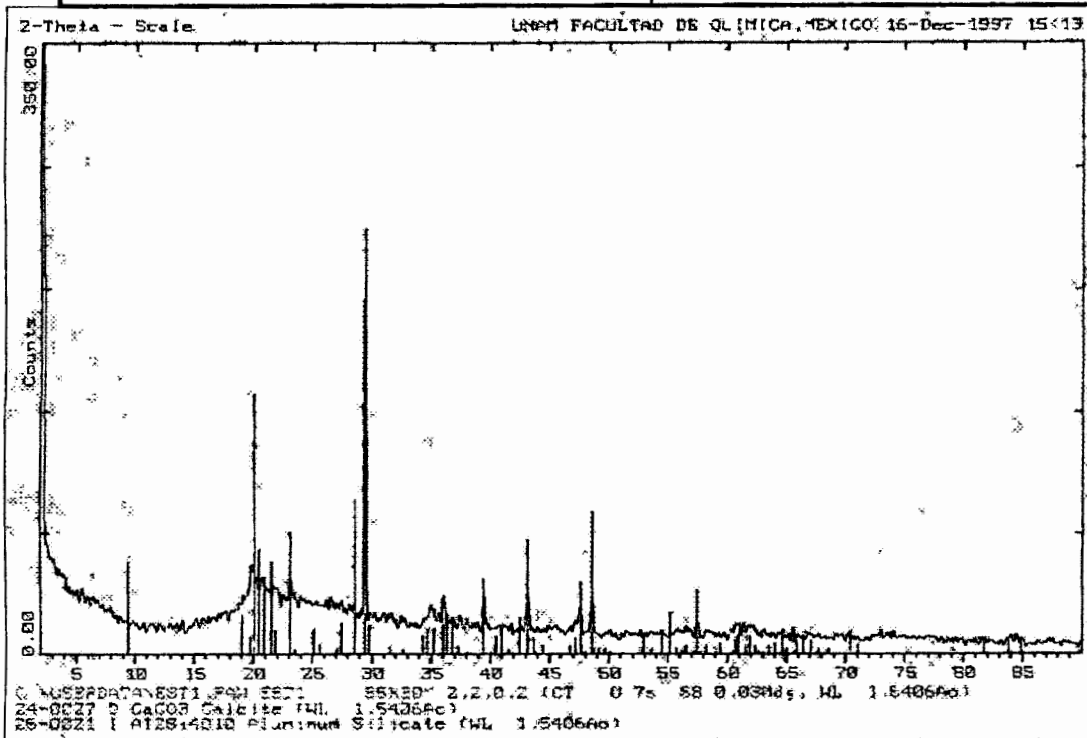


Figura III.30 Difractograma correspondiente a una muestra de suelo tratada con cal.

El estudio del envejecimiento del suelo natural tratado con cal a nivel laboratorio se logró sometiendo las muestras a una temperatura de 200 °C en una mufla eléctrica durante 10 semanas continuas. La elección de esta temperatura se hizo en base a los resultados de los análisis calorimétricos, ATD y ATG; la información obtenida por medio de estas técnicas, conjuntamente con la de difracción de rayos X, se garantiza que no se presenta algún cambio en la estructura cristalina de los minerales que constituyen al suelo.

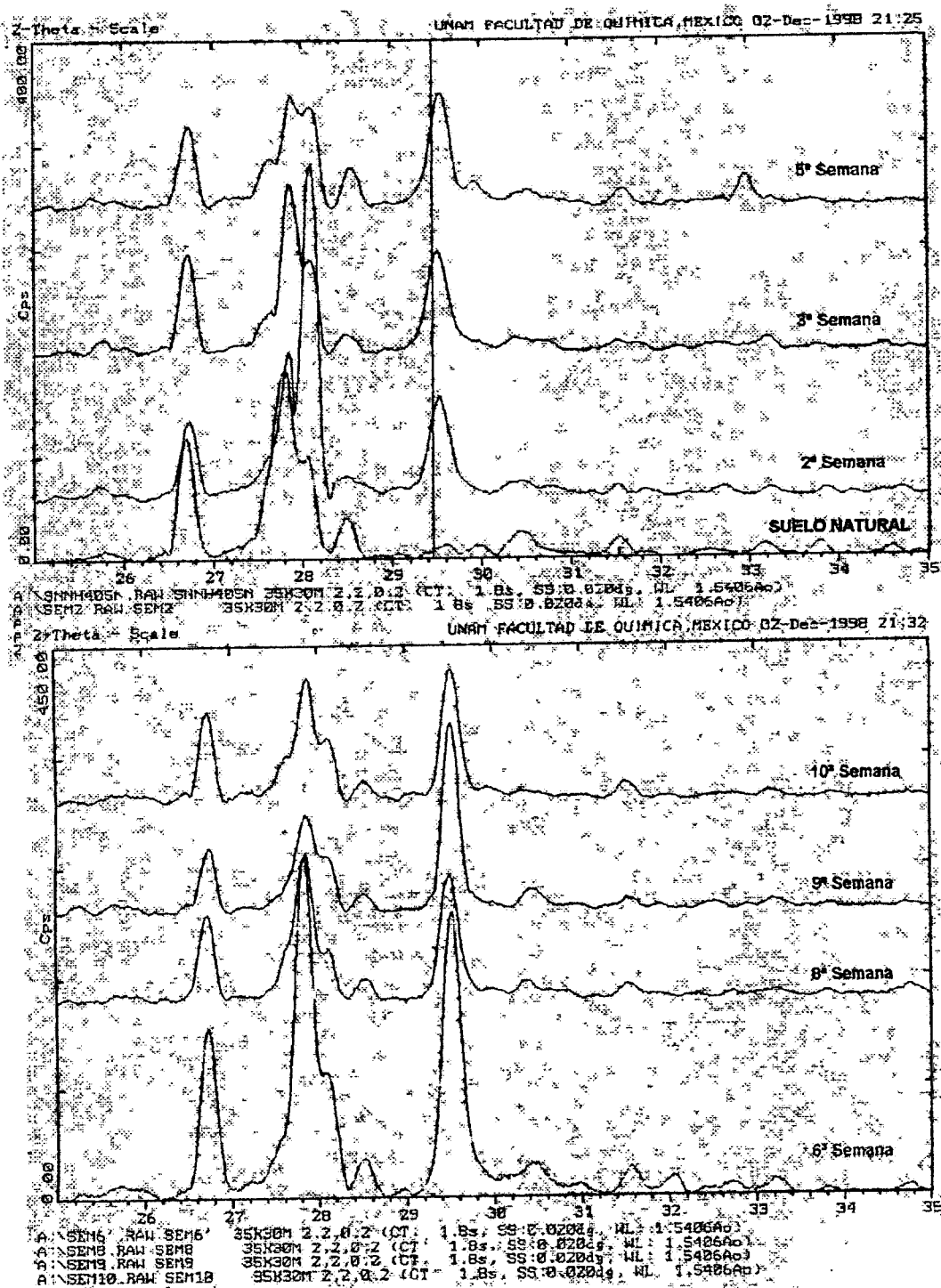
Durante las 10 semanas, las muestras fueron tratadas con agua destilada, todos los días, hasta la saturación de las mismas (obteniéndose una pasta). Después de este tratamiento, las muestras fueron secadas en una estufa eléctrica a 80 °C hasta la evaporación total del agua absorbida, para posteriormente ser sometidas a 200 °C en la mufla

Las muestras sometidas a este tratamiento fueron analizadas, por difracción de rayos X, a diferentes periodos de tiempo hasta completar las 10 semanas, Tabla III.12. Los estudios muestran que, cualitativamente, conforme pasa el tiempo se forma mas cantidad de calcita hasta alcanzar las 1176 horas de tratamiento. Posterior a este periodo de tiempo dicha cantidad puede considerarse que permanece constante; esto se observa mas claramente en las figuras III.31 a y b.

Tabla III.12. Cantidad relativa de calcita formada con el envejecimiento realizado a nivel laboratorio.

Número de la muestra	Horas sometidas al tratamiento	Porcentaje relativo de CaCO ₃ *
1	168	3.78
2	336	4.52
3	604	5.66
4	672	5.98
5	480	6.39
6	1008	8.17
7	1176	8.05
8	1344	7.37
9	1572	7.09
10	1680	7.06

* Cantidad relativa calculada midiendo el área bajo la reflexión de difracción a $2\theta = 29.45^\circ$ para CaCO₃



Figuras III.31 a y b. Difractogramas a diferentes tiempos de las muestras de suelo natural y tratadas con cal en el laboratorio.

III.2.1.2 Análisis espectroscópico (infrarrojo)

Con la finalidad de corroborar y complementar la información obtenida por difracción de rayos X, los suelos fueron analizados por espectroscopía infrarroja en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . En las figuras III.32 y III.33 se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras de suelo natural y estabilizado con cal, respectivamente. Estos se llevaron a cabo simplemente para observar si existía algún cambio en el suelo natural con la adición de cal, es por eso que no está identificado, la muestra de suelo natural ya fue identificada anteriormente.

Para el caso de las muestras tratadas con cal, figura III.33, se observan prácticamente el mismo espectro; por consiguiente, no se puede inferir algún cambio concreto dentro de la muestra, lo que significa que las fases mineralógicas del suelo no se ven, en general, afectadas por la adición de cal.

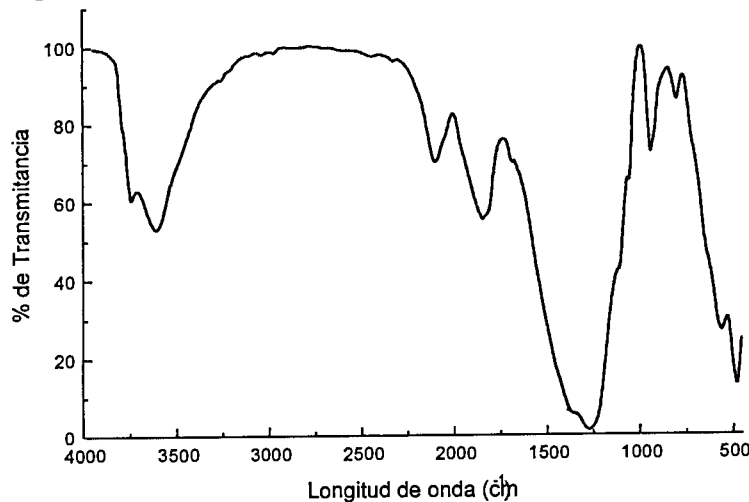


Figura III.32 Espectro Infrarrojo para suelo natural.

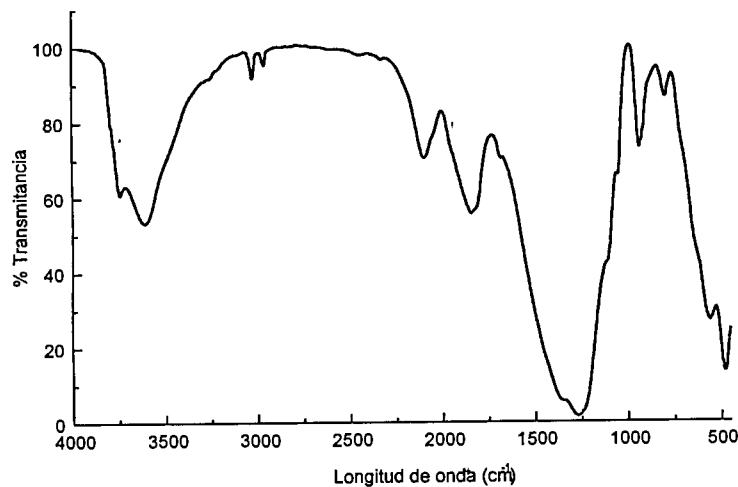


Figura III.33 Espectro Infrarrojo para suelo tratado con cal.

III.2.1.3 Análisis calorimétrico (ATD y ATG)

III.2.1.3.1 Análisis térmico gravimétrico (ATG)

La cuantificación de las fases volátiles se realizó por análisis térmico gravimétrico en muestras de suelo natural y estabilizado con cal, figuras III.34 y III.35. Los resultados de este análisis se presentan en las Tablas III.13 y III.14. En los termogramas obtenidos se observa que se presentan 5 pérdidas de masa: la primera, a 90 °C, que se debe a la pérdida de agua absorbida por el suelo, la segunda a 290 °C se atribuye a la pérdida de agua de cristalización (proveniente de los grupos OH), la tercera y cuarta pérdida, a 460 y 595 °C, son atribuidas a la descomposición de materia orgánica como CO y CO₂ respectivamente. Finalmente, la detección de pérdida de masa a 850 °C se atribuye a la descomposición del carbonato de calcio en CO₂.

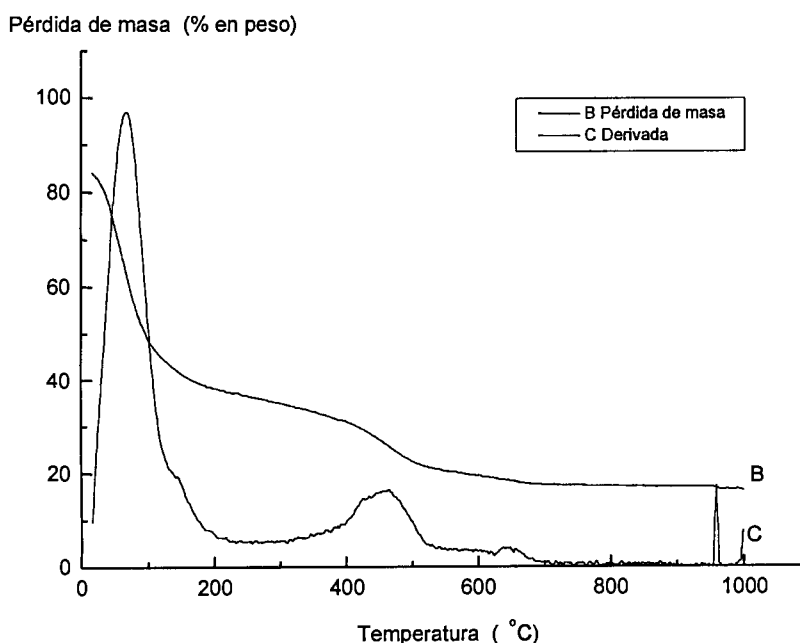


Figura III.34 ATG en aire para suelo natural.

Tabla III.13. Resultados de ATG para muestra de suelo natural.

Pérdida	T (°C)	% de Materia perdida	Asignación
1	90	11.19	H ₂ O
2	290	1.41	H ₂ O cristalización, OH
3	460	2.32	CO materia orgánica
4	595	1.05	CO ₂ materia orgánica
5	850	0.55	CO ₂ , descomposición de CaCO ₃
TOTAL		16.42	

Tabla III.14. Resultados de ATG para una muestra de suelo estabilizado con cal.

Pérdida	T (°C)	% de materia perdida	Asignación
1	90	12.00	H ₂ O
2	300	1.80	H ₂ O cristalización, OH
3	455	2.10	CO materia orgánica
4	615	3.00	CO ₂ materia orgánica
5	850	0.99	CO ₂ descomposición de CaCO ₃
TOTAL		19.89	

Sample: SUELO - CAL
 Size: 20.9360 mg
 Method: SUELOS
 Comment: H=10°C/MIN

TGA

File: C: SUELOAEATG
 Operator: MP

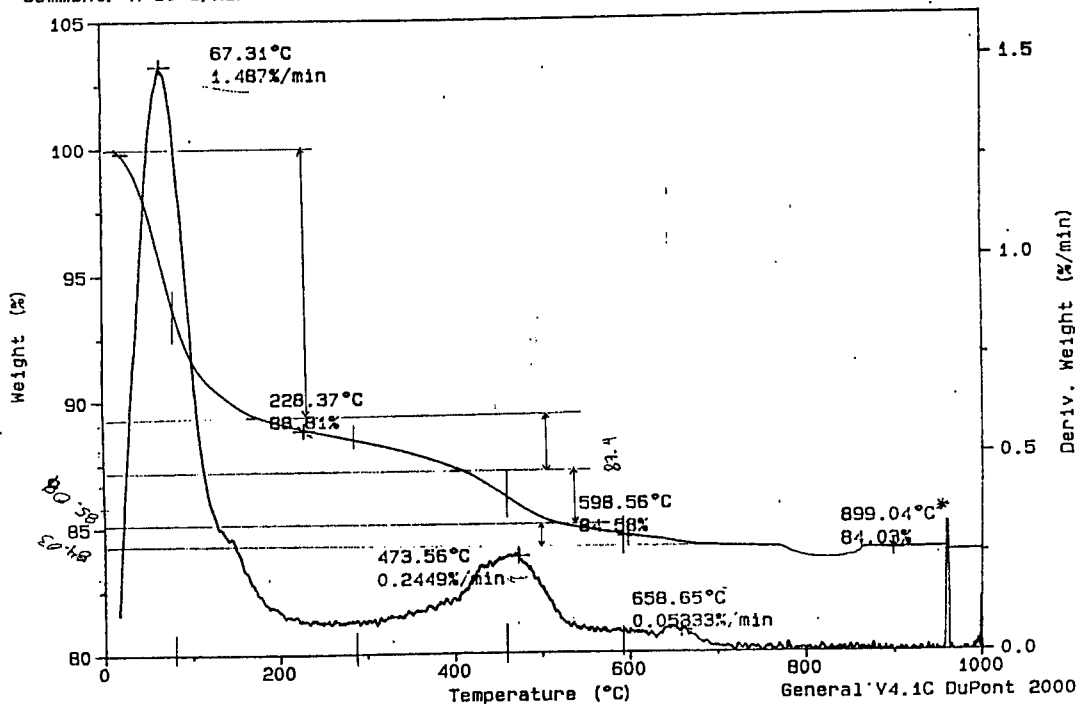


Figura III.35 ATG para suelo natural estabilizado con cal.

III.2.1.3.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

En la figura III.36 se presenta el termograma característico de las muestras de suelo natural, y estabilizadas con cal, estudiadas por análisis térmico diferencial; en este se aprecian 4 señales endotérmicas: 83, 306, 453 y 882 °C. Las primeras señales, alrededor de los 83 y 306 °C, se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida y de cristalización respectivamente; el pico alrededor de los 453 °C es atribuido a la pérdida de CO₂ producto de la descomposición de la materia orgánica y la última señal, cerca de los 882 °C, es asignada a la descomposición del carbonato de calcio en CaO y CO₂. En la Tabla III.15 se presenta un resumen de las temperaturas a las cuales se llevan a cabo las diferentes transformaciones de fase.

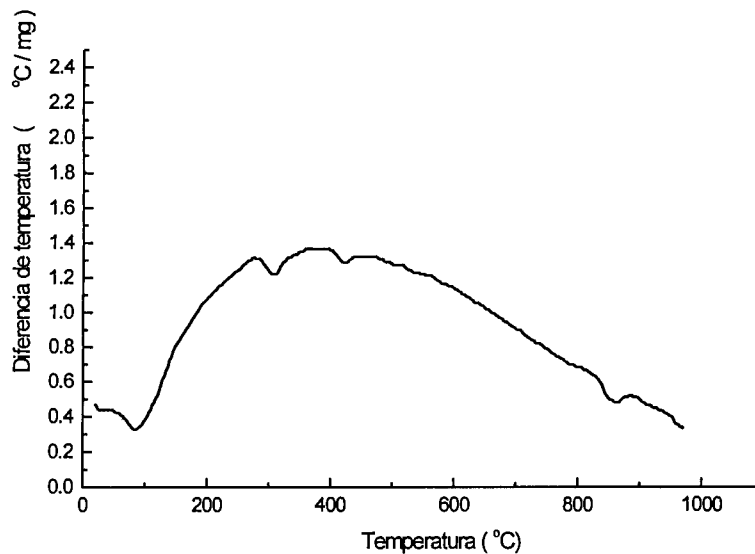


Figura III.36 Termograma de ATD para una muestra de suelo natural.

Tabla III.15 Resultados de DTA para muestra de suelo natural en aire.

Cambio en la T	T (°C)	Asignación
1	82.59	H ₂ O
2	305.80	H ₂ O cristalización, OH
3	435.27	CO materia orgánica
4	881.70	CO ₂ descomposición de CaCO ₃ .

III.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (análisis elemental)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un método muy útil en la identificación de texturas y formas de agregados minerales, puesto que proporciona información sobre la morfología, topología, tamaño de partícula y otras características importantes de una muestra de suelo.

Las muestras de suelo natural y estabilizado fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido, y se observó que el suelo natural está constituido, en gran parte, por pequeños aglomerados en forma de hojuelas (probablemente montmorilonita) de tamaños de 2 a 3 μm , las cuales a su vez forman grandes aglomerados, figura III.37.

Cuando se adiciona la cal se observa que estas hojuelas inmediatamente comienzan a agruparse en un gran aglomerado que se va haciendo un gran cluster, figura III.38. Con el transcurso del tiempo estos aglomerados van creciendo, lo que ocasiona que se vayan pegando unos con otros para dar origen a una masa de gran tamaño y adquieren una textura superficial lisa (esto también se presenta en las muestras de suelo envejecido en forma natural durante varios años).

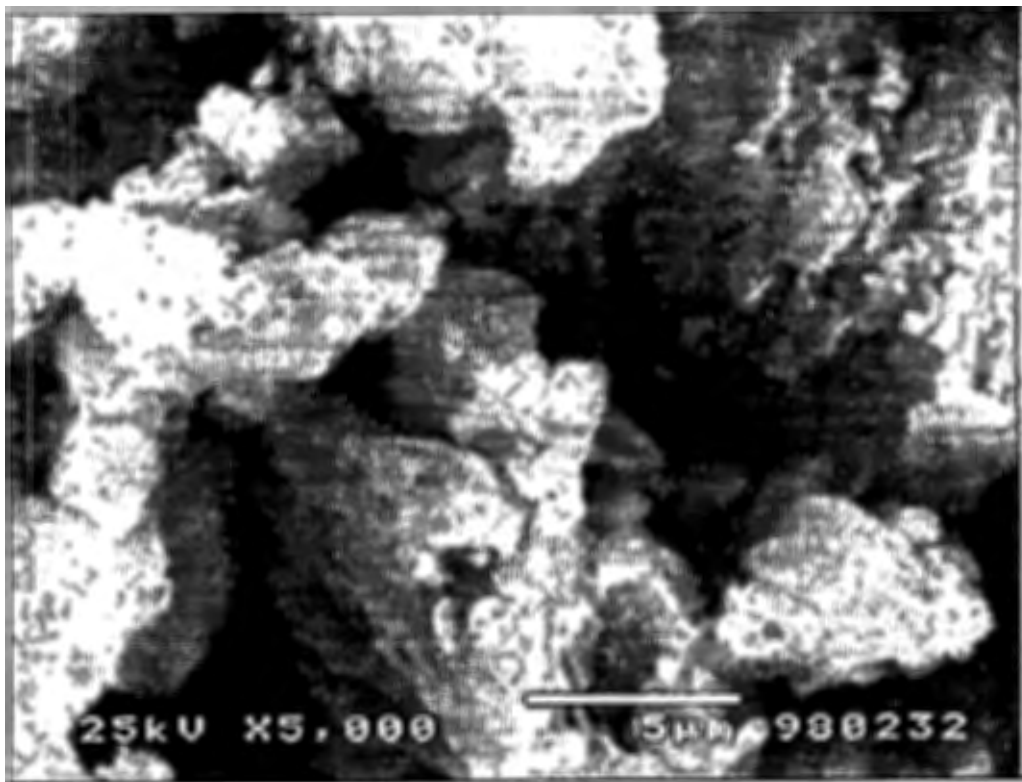


Figura III.37 Microscopía electrónica de barrido para suelo natural, que muestra placas planas (probablemente montmorilonita), las cuales están formando aglomerados.



Figura III.38 Microscopía electrónica de barrido para suelo tratado con cal al 8% en peso y envejecido 4.5 años.

III.3 MODELACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA ESTABILIZACIÓN DE SUELOS

Los experimentos llevados a cabo para determinar la cinética, de formación o descomposición, en función de la temperatura y del tiempo de un compuesto de interés se realizaron a temperatura constante. Este procedimiento consiste en mantener la muestra a temperatura constante durante todo el proceso y la cuantificación del compuesto en estudio se realiza a diferentes tiempos.

III.3.1 Cinética del proceso de estabilización

Partiendo de los resultados para el suelo tratado con cal y envejecido durante 10 semanas, Tabla III.16, se procedió a realizar una determinación cuantitativa de la cantidad de CaCO_3 formado en cada una de las muestras, a diferentes tiempos; para esto, se realizó la construcción de una curva estándar a partir de la medición del área bajo las reflexiones de difracción de rayos X con respecto a la composición. Por tal motivo, se hicieron mezclas con diferentes porcentajes en peso de suelo natural, lavado con una solución de cloruro de amonio para eliminar la calcita que el suelo tiene originalmente, con diferentes porcentajes de CaCO_3 puro. Las mezclas fueron finamente molidas en un mortero de ágata y tamizadas por malla 200; posteriormente se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para medir el valor del área bajo la reflexión de difracción localizada a $2\theta = 29.45^\circ$. En la Tabla III.17 se muestran las composiciones realizadas así como el valor del área bajo la reflexión seleccionada para la calcita en cada caso y en la figura III.39 se presenta la curva estándar ajustada por el método de mínimos cuadrados.

Tabla III.16 Tiempos de tratamiento y áreas medidas bajo la reflexión de CaCO_3 .¹

Número de muestra	Horas sometidas al tratamiento	Área bajo la reflexión a $2\theta = 29.45^\circ$
1	1	0.09
2	10	1.76
3	168	8.06
4	336	9.64
5	504	12.07
6	672	12.74
7	840	13.62
8	1008	17.42
9	1176	15.00
10	1344	15.77
11	1572	15.19
12	1680	15.11

* Cantidad relativa calculada midiendo el área bajo la reflexión de difracción a $2\theta = 29.45^\circ$ para CaCO_3

¹ de muestras de suelo natural con 8 % en peso de cal como aditivo estabilizador, sometidas a 200 °C.

Tabla III.17 Porcentajes de suelo - cal empleados y áreas medidas bajo la reflexión a $2\theta = 29.45^\circ$ para la construcción de la curva estándar.

% peso de suelo	% peso de CaCO_3	Área bajo la reflexión $2\theta = 29.45^\circ$
0	100	213.1
20	80	166.61
40	60	134.95
60	40	95.76
80	20	48.71
90	10	22.28
100	0.0	~0

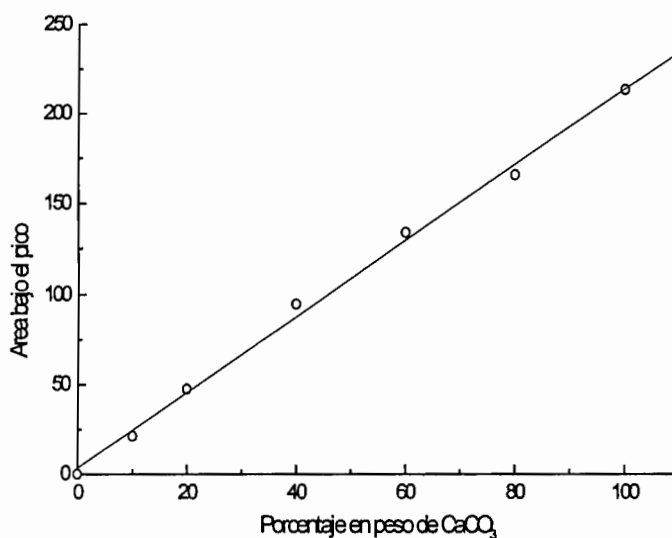
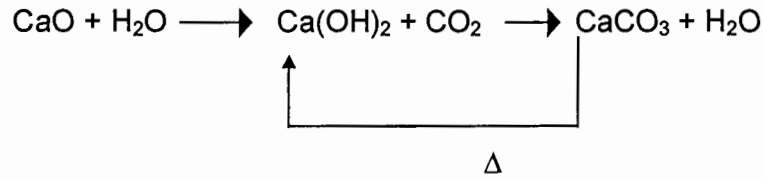


Figura III.39 Curva estándar obtenida para calcular la cantidad de CaCO_3 presente en las muestras.

Con los valores obtenidos del área bajo la reflexión de difracción para la calcita en las muestras que fueron sometidas a 200°C , Tabla III.18 se calculó por extrapolación el porcentaje y cantidad en gramos de CaCO_3 presente en cada una de ellas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III.18 y en la figura III.40.

En la figura III.40 se puede observar que la formación del CaCO_3 sigue un comportamiento exponencial y que dicha formación alcanza su máximo valor cuando han transcurrido 1008 horas de tratamiento. Después de este tiempo se observa un

decremento, lo cual está indicando la descomposición del CaCO_3 de acuerdo al siguiente ciclo:



Δ = temperatura

Tabla III.18 Porcentaje relativo y cantidad de CaCO_3 formados.

Número de horas	Porcentaje relativo de CaCO_3	Gramos de CaCO_3 formados
1	0.04	1.1536×10^{-4}
10	0.83	2.39×10^{-3}
168	3.78	0.0109
336	4.52	0.0130
504	5.66	0.0163
672	5.98	0.0172
840	6.39	0.0184
1008	8.17	0.0234
1176	6.13	0.0203
1344	7.40	0.0213
1572	7.09	0.0204
1680	7.06	0.0204

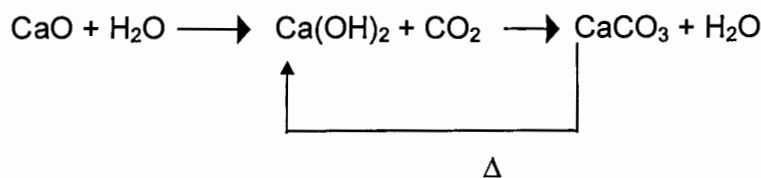


Figura III.40 Gráfico de la cantidad de CaCO_3 formado con el transcurso del tiempo en las muestras envejecidas en el laboratorio.

De las muestras de suelo tratadas con cal extraídas de diferentes construcciones, Tabla III.11, se obtuvieron los diferentes contenidos de CaCO_3 formados hasta ese momento. Los resultados mostraron que estos suelos tenían cantidades de 0.016 a 0.018g de CaCO_3 , lo que equivaldría a 5-6 semanas del procedimiento.

III.3.2 Determinación del orden de reacción y la constante de velocidad de reacción

En la figura III.37 se puede observar que la formación del CaCO_3 sigue un comportamiento exponencial y que dicha formación alcanza su máximo valor cuando han transcurrido 1008 horas de tratamiento. Después de este tiempo se observa un decremento, lo cual está indicando la descomposición del CaCO_3 de acuerdo al siguiente ciclo:



Δ = temperatura

La reacción que está llevándose a cabo es bimolecular, luego, de acuerdo a la sección de velocidad de reacción que dice que todas las reacciones bimoleculares son de segundo orden, entendiendo por molecularidad el número de moléculas de los reactivos que normalmente forman los complejos activados; la reacción de la cal con agua es de segundo orden.

Revisando la sección de las ecuaciones de segundo orden, se tiene que la integración de la ley de velocidad de segundo orden es

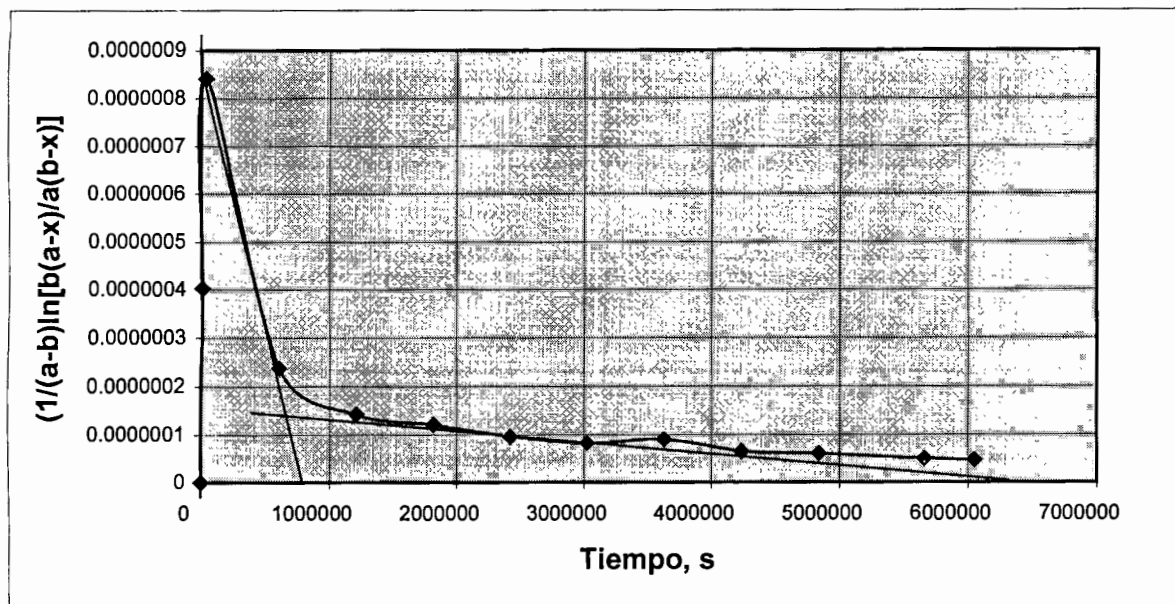
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$

Si se tiene la reacción $A + B \rightarrow C + D$, en donde las concentraciones iniciales son, en $t=0$, $a \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de A y $b \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de B. Después de un tiempo t , $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de A y de B habrán reaccionado formando $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de C y de D.

Si se grafica $(1/(a-b)) \ln[b(a-x)/a(b-x)]$ vs t , se tendrá un comportamiento lineal que parte del origen cuya pendiente es la constante de velocidad de segundo orden k_2 , o bien, pueden sustituirse los valores en la expresión para determinar su valor. Por lo tanto, si se lleva a cabo el primer procedimiento mencionado, las cantidades de gramos de CaO y H_2O son a y b , respectivamente, y luego, después de un tiempo, x es la cantidad de CaO y H_2O que ha reaccionado, ver Tabla III.19 y figura III.41.

Tabla III.19 Valores de $(1/(a-b))\ln[b(a-x)/a(b-x)]$ para cada tiempo, t.

Tiempo, s	$(1/(a-b))\ln[b(a-x)/a(b-x)]$
0	0
3600	4.025E-07
36000	8.41802E-07
604800	2.3697E-07
1209600	1.42619E-07
1814400	1.20976E-07
2419200	9.61303E-08
3024000	8.27171E-08
3628800	8.97011E-08
4233600	6.57518E-08
4838400	6.0645E-08
5659200	4.94533E-08
6048000	4.62742E-08

Figura III.41 Determinación de la constante de velocidad, k_2 .

En la figura III.41 se agregan tres líneas rectas, las cuales se sobreponen a los valores graficados, que indican tres diferentes valores de k_2 para distintos rangos de tiempos de donde se tiene que la primer pendiente determinada entre el tiempo de 0 a 36000 s es de $2.3383E-11$, la segunda entre 36000 a 604800 s es de $1.0633E-12$ y la última que es una línea promedio que comprende el rango de tiempos restante de valor de $2.259E-14$; ésta última se determinó, por facilidad, tomando en cuenta dos tiempos interceptados exactamente, el de 1209600 y 4838400 s.

III.3.3 Distribución final del contenido de cal en la estructura del suelo

De la Tabla III.19, se observa que a partir de 1176 horas de tratamiento, la cantidad de calcita casi permanece constante, lo que indica que el ciclo de formación-descomposición ha alcanzado el equilibrio. De aquí se puede deducir que la cantidad de calcio (cal) que no forma calcita, es probable que hayar entrado a fijarse dentro de la estructura de la montmorillonita para controlar el crecimiento de la celda unitaria y consecuentemente el proceso de expansión.

En base a los resultados presentados anteriormente se realiza el siguiente análisis cuantitativo para estimar la cantidad de iones calcio que entran a la estructura de la montmorillonita:

Se observa que la cantidad de calcita aproximadamente permanece constante después de 1176 horas (7 semanas) de tratamiento, por lo que es posible calcular el promedio de la cantidad de esta fase formada hasta las 1680 horas; dicho promedio es de 0.0206 g.

Se tiene que las muestras de suelo fueron de 2.5 g, las pérdidas de materia (ATG) fueron de 19.89%; por lo tanto, la cantidad de peso seco sería 2.0028 g y su correspondiente 8% de cal es de 0.1602 g.

La cantidad inicial de CaO pesada (8 % en peso) es 0.1602 g.
 Si la reacción se llevara a cabo al 100% se formarían 0.0206 g de CaCO₃
 0.206 g de CaCO₃ (formados experimentalmente) se forman a partir de 0.0115 g de CaO.

La diferencia de gramos inicialmente pesados de CaO menos los consumidos en la formación de calcita nos dan la cantidad de CaO que quedan sin reaccionar:

$$\text{CaO}_{\text{sin reac.}} = 0.1602 - 0.0115 = 0.1487 \text{ g}$$

El calcio, Ca, que probablemente entra a la estructura de la montmorillonita y se encuentra como Ca²⁺; se puede calcular conociendo la siguiente reacción:



Realizando el cálculo estequiométrico se encuentra que la cantidad estimada de iones Ca²⁺ que entran a la estructura de la montmorillonita es de 0.1071 g, lo que corresponde a un 92.88 % de la cantidad de CaO que inicialmente se pesó del 8 % en peso.

III.3.4 Comportamiento del pH

Por otro lado, se determino el pH de todas las muestras de suelo ensayadas, encontrándose que el suelo natural tiene pH=7. Al adicionar el óxido de calcio, el pH del suelo aumenta hasta 12. Con el transcurso de los días va disminuyendo hasta

llegar nuevamente a 7. Todas las muestras estabilizadas y envejecidas presentan un pH=7. Estos resultados son coherentes con el ciclo de descomposición que sufre el carbonato de calcio.

Al adicionarle al suelo el óxido de calcio se lleva a cabo la reacción de formación del hidróxido de calcio, lo que eleva el pH del suelo de 7 a 12, esta reacción es conocida en el proceso de estabilización como "reacción puzolánica". Posteriormente, con el paso del tiempo, se forma carbonato de calcio y agua en cantidades pequeñas con respecto a los iones Ca^{2+} que se introducen en la estructura, lo que baja el pH nuevamente a 7.

Se afirma en algunos textos (Fernández, 1982) que al alcanzarse un pH=12.4, la reacción suelo-óxido de calcio queda satisfecha, los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que no es así, el proceso de estabilización apenas empieza y el proceso continúa. Cuando el pH regrese a su valor inicial de 7, para este suelo, se podrá decir que la reacción suelo-óxido de calcio estará satisfecha.

III.4 ESPESOR EFECTIVO FUNCIONAL DEL SUELO CON ALGUNOS MATERIALES

III.4.1 Mezclado y colocado del suelo tratado con el material

III.4.1.1 Perfiles de humedad

Los resultados de las humedades obtenidas a diferentes profundidades para el estrato de suelo-cal se tienen en la Tabla III.20 y se grafican en la figura III.42. La humedad inicial cuando se colocó la mezcla fue de 41%. Por lo tanto, la figura III.42 muestra que en los primeros 60 cm de suelo disminuyó la humedad, por lo que es posible considerar que dicho espesor es el que está sujeto a cambios de humedad durante lluvia y sequía; espesor que, como mínimo, tendría que ser estabilizado para asegurar que el suelo que subyace no sufra variaciones de humedad, y por lo tanto de volumen.

Tabla III.20 Humedades (ω) para el estrato de suelo-cal

Pozo		D a t o s															
A	Prof, cm	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
	W, %	32.5	35.2	34.0	33.7	37.2	38.2	38.9	37.2	37.3	36.7	36.9	42.5	37.7	43.5	42.0	
B	Prof, cm	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
	W, %	35.5	34.0	35.4	37.0	36.6	38.8	40.0	40.8	39.8	39.4	41.2	45.8	47.5	44.3	40.7	
C	Prof, cm	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
	W, %	35.5	37.1	33.6	35.7	36.6	40.5	40.5	38.3	38.9	37.9	35.6	47.5	45.3	44.3	44.5	46.1

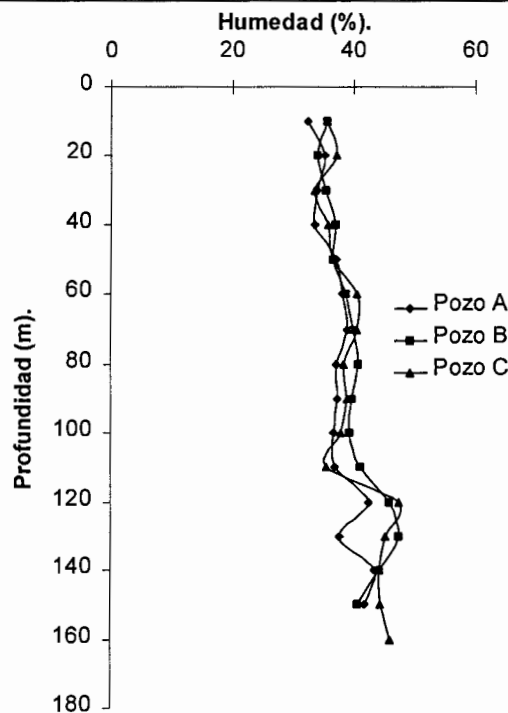


Figura III.42 Perfil de humedades vs profundidades para el estrato suelo-cal en los diferentes sondeos realizados (pozos).

La diferencia de la longitud y áreas de los espesores tratados radica principalmente en la dificultad que se presentó para conseguir el poliuretano, situación que se puede observar también en la cantidad aplicada (4%).

Los resultados de las humedades obtenidas a diferentes profundidades para el estrato de suelo-polímero se tienen en la Tabla III.21 y se grafican en la figura III.43. La humedad inicial de la mezcla cuando se colocó fue de 40%. En la figura III.43 se partió de que el valor registrado para el pozo C, a la profundidad de 50 cm, fué probablemente un error de toma de muestra, ya que es muy improbable que haya existido un cambio puntual de contenido de agua. Por lo tanto, la figura III.43 muestra que en los primeros 30 cm de suelo, la mezcla sufrió cambios de humedad; así que el espesor por estabilizar podrían ser como máximo los 30 cm.

Tabla III.21 Humedades (ω) para el estrato de suelo-polímero

Pozo		D a t o s							
A	Prof, cm	10	20	30	40	50	60	70	80
	W, %	47.2	41.6	41.1	42.1	35.4	37.0	38.3	
C	Prof, cm	10	20	30	40	50	60	70	80
	W, %	42.7	40.2	40.7	42.2	26.7	40.3	44.8	40.3

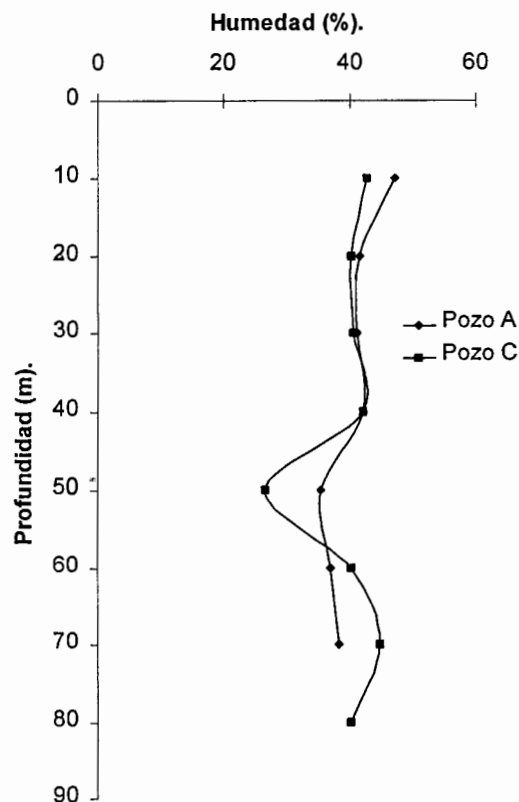


Figura III.43 Perfil de humedades vs profundidades para el estrato suelo-polímero en los diferentes sondeos realizados (pozos).

III.4.1.2 Geofísica aplicada

III.4.1.2.1 Prospección geoelectrica

La figura III.41 muestra la sección geoelectrica formada; la interpretación de ella se presenta a continuación:

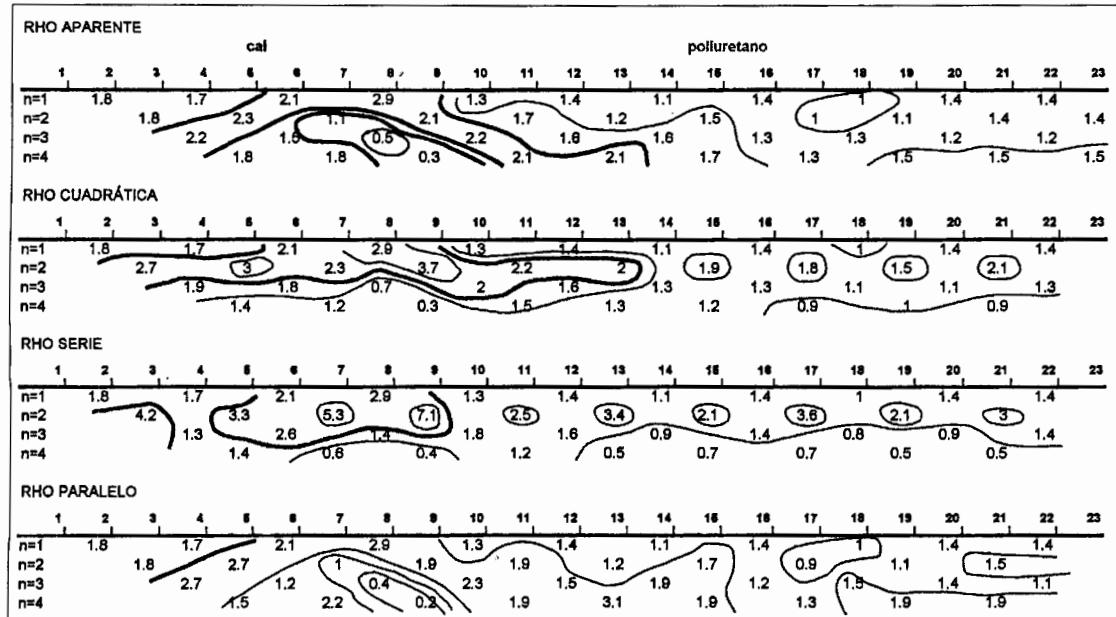


Figura III.44 Sección de isorresistividades aparentes mediante el arreglo de electrodos dipolo-dipolo.¹

Fueron realizadas veintitrés estaciones de dipolo-dipolo, cuya profundidad de exploración fue de 20 m.

La sección cruza en la parte media a los pequeños terraplenes tratados con cal y poliuretano. En lo que respecta al estrato estabilizado con cal no existe problema de frontera, ya que las dimensiones de éste respecto del volumen de control de medición son proporcionales; pero aquél mezclado con poliuretano fue demasiado pequeño, situación que generó problemas de frontera y, por consiguiente, no fue posible una correlación confiable.

La distribución en el subsuelo de las líneas de isorresistividad deben de ser horizontales, ya que los depósitos de los suelos en la zona industrial de León, Gto, son lacustres y están en esa disposición.

La filtración de agua ocasiona un cambio en la humedad natural y, por tanto, en la conductividad eléctrica, ya que se estimula la conducción electrolítica por la presencia del fluido y los iones libres.

¹ Se muestran las anomalías eléctricas entre las estaciones 4 y 12 y hasta una profundidad de 2.5 m, aproximadamente.

El espesor de suelo tratado con poliuretano está ubicado entre las estaciones 14 y 16; debido a sus dimensiones se considera que la disposición de los valores de resistividad es la natural, por lo que servirá de ejemplo de comparación de las otras.

Las líneas de isorresistividad aparente, media cuadrática, paralelo y serie natural aparecen horizontales, denotando lo estipulado anteriormente. En la vecindad del estrato estabilizado con cal, las líneas muestran deformaciones importantes demarcando las zonas donde el suelo fue tratado y compactado (en el sentido horizontal). El perfil de isorresistividad media cuadrática muestra que a partir de $n=3$, @ 2.5 m, las resistividades del medio corresponden a los valores de fondo originales, significando que con la cal, el tratamiento dio resultado en cuanto a homogeneidad.

III.4.1.2.2 Sondeos geosísmicos

La Tabla III.22 muestra los valores de propagación de las ondas de compresión (V_p) y corte (V_s) antes y después del tratamiento.

Tabla III.22 Datos sísmicos; d, distancia en metros; t_i , tiempo de arribo en estado natural; t_f , tiempo de arribo en estado modificado.

d, m	Tiempo Suelo-cal		Tiempo Suelo-polimero	
	t_i	t_f	t_i	t_f
0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	3.3	2.8	0.8	3.5
2	8.7	7.2	2.7	6.0
3	14.0	12.7	5.8	9.5
4	19.5	15.5	8.4	12.7
5	25.6	19.2	11.3	16.5
10	33.7	36.0	25.8	32.0
15	50.0	53.4	43.0	40.2
20	61.0	64.9	58.3	47.2
25	76.0	77.3	73.0	52.2
30	79.0	88.5	78.7	57.4

Con las magnitudes promedio de las ondas de compresión (V_p), corte (V_s) y expresión empírica de Christansen (obtención de la densidad, ρ , en función del V_p), se obtienen los módulos elásticos, Tabla III.23.

Tabla III.23 Propiedades mecánicas del suelo tratado, obtenidas por sondeos geosísmicos.

V_p	188	202	396	333
V_s	113	121	238	200
$\mu(\text{kg/cm}^2)$	0.22	0.22	0.22	0.22
$\rho(\text{kg/cm}^2)$	1.813	1.817	1.882	1.861
$G(\text{kg/cm}^2)$	234	272	1083	759
$E(\text{kg/cm}^2)$	571	663	2640	1850
$K(\text{kg/cm}^2)$	338	393	1565	1096

De igual forma que en la prospección eléctrica, los sondeos geosísmicos de refracción para el estrato tratado con poliuretano sirven de referencia.

La velocidad de compresión es de 396 m/s y la de corte es de 238 m/s. Las velocidades de compresión y corte más elevadas fueron medidas en el estrato tratado con cal, donde se aproxima al estado original un 65%.

Para tener mayor confianza en los datos, se recomienda construir los estratos más grandes, hacer mediciones de filtración y el monitoreo periódico con la prospección geofísica.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Modificación de suelos

Analizando las propiedades índice del suelo tratado con algunos materiales se tiene:

Respecto a la cal:

- Todas las cales se comportaron semejante.
- La cantidad óptima para este material y suelo, es del 8%.
- Según su clasificación de suelo, pasa de CH a un MH.

Para los yesos:

Nota: el yeso "Axochiapan" y el "Único" no estabilizaron el suelo; sin embargo el yeso Supremo dio resultados diferentes.

- El porcentaje que mejor dio resultados fue de 4-6%.
- Su clasificación es de CH, aunque cerca de ser CH-MH.

Para el poliuretano:

- La cantidad, en %, que logró la estabilización entre 4-6%.
- Su clasificación de suelo lo ubica como ML, además de que a partir del 4%, todos los demás porcentajes ubicaron al suelo como ML.

Para la sal, zeolita, dolomita, albita y leonardita:

De las pruebas de laboratorio, podemos concluir que, la zeolita, dolomita, albita y leonardita, e incluso la sal, se clasificaron como CH o MH de potencial expansivo muy alto (según la carta de plasticidad de Casagrande y la clasificación de suelos expansivos según Chen), por lo que observamos que estos materiales no estabilizan al suelo; de este grupo de materiales utilizados, podemos decir que la sal fue la que disminuyó en mayor cantidad la plasticidad del suelo, sin embargo, su clasificación de suelo tratado corresponde a un MH con potencial de expansión muy alto, por lo anterior, se debe recurrir a otras pruebas de laboratorio (expansión y resistencia) para determinar si se puede utilizar ese porcentaje. Por lo tanto, las pruebas de identificación de minerales no se realizaron.

Para el cemento, CaOH y CaCO₃:

De las pruebas de laboratorio realizadas a estos materiales, podemos concluir que: Aunque el suelo tratado se clasifica como MH y su grado de expansión queda ubicado dentro del término BAJO Y MEDIO, según Chen, para el cemento y el CaOH, respectivamente; por consiguiente, fueron éstos los que estabilizaron al suelo natural; para el caso de la cal sucede lo mismo. El CaCO₃ no estabiliza al suelo.

Para el asfalto:

De los resultados de las pruebas indicativas, se observa que la mezcla suelo-asfalto, bajo el criterio de Chen, sigue presentando las mismas propiedades expansivas; sin embargo, según el SUCS (Sistema unificado de clasificación de suelos), puede favorecer el tratamiento; Por consiguiente, analizando ambos resultados, se puede

decir que se incrementa la probabilidad de que la emulsión asfáltica pudiera lograr aun más la disminución de las propiedades índice si se aumenta el contenido de asfalto en esta, situación que tendría que revisarse para evaluar la estabilidad generada.

De las propiedades mecánicas evaluadas a algunas mezclas de suelo con algún material se tiene:

De las propiedades evaluadas en las mezclas de suelo con yeso al 7% se tiene:

La resistencia de esta mezcla se ve incrementada respecto a la del suelo natural y el índice de compresión, C_c , es semejante al de éste. Por lo tanto, la resistencia de la mezcla permite pocos o nulos asentamientos para las estructuras comúnmente trabajadas, características que ya tiene el suelo natural y que no se vieron mejoradas con este material.

De la expansión observada en las mezclas podemos concluir que el yeso podría disminuir más esta propiedad, ya que sabemos, de este estudio, que la efectividad de este material radica en su grado de hidratación; por lo que se recomienda estudiar al yeso con diferentes grados de hidratación y determinar aquél que registre la menor expansión.

De las propiedades evaluadas en las mezclas de suelo con polímero al 5% se tiene:

La resistencia y el índice de compresión, C_c , de la mezcla suelo-polímero se ven disminuidos respecto a los del suelo natural. Sin embargo, aún con ese decremento, esta mezcla puede proporcionar una resistencia inicial suficiente para algunas estructuras comunes tales como banquetas, pisos, casas de interés social, etc.

Cabe hacer notar que la mezcla suelo-polímero proporciona un C_c menor que el natural, es decir, es una mezcla poco susceptible a los asentamientos, aún menores que aquellos, casi nulos, que pudiera registrar el suelo natural estudiado debido a su alta resistencia. Se concluye, entonces, que el valor bajo del índice de compresión obtenido, puede deberse a que esta mezcla adquiere mayor resistencia con el tiempo; estudio que requiere de más investigación para ser comprobado.

Por otro lado, la mezcla suelo-polímero no disminuyó la expansión del suelo natural; situación que puede deberse, por un lado, a una posible posición de este material dentro de la estructura (formación de grumos de material dentro de la masa de suelo debido a una falta de cohesión entre éste y las partículas del suelo) o al grado de compactación que se maneja (90-95% Proctor); esto último tendría que ser investigado para conocer cuál sería el mejor acomodo de las arcillas tratadas que generara la menor expansión posible sin afectar, significativamente, su resistencia.

Si comparamos los resultados de todos estos materiales, podemos concluir que el poliuretano fue el que mejor estabilizó el suelo, entre 4-6%, además, tenemos también que el yeso lo logra con un 6%, la cal y el cemento entre el 6 y 8%.

Debemos hacer notar que el grado de expansión, propuesto por Chen en 1975, clasifica a nuestros suelos estabilizados o tratados como de potencial de expansión

alto o muy alto, lo que muestra que estas clasificaciones o comparaciones pueden aplicarse a suelos naturales, no a los tratados o modificados.

Lo mismo podemos decir de la carta de plasticidad, que nos sirve para clasificar los suelos según el SUCS (Sistema unificado de clasificación de suelos), donde algunos suelos expansivos de Querétaro fueron clasificados como MH (Zepeda, Garrido, J. Alfredo, Castañeda A., Hugo, 1992), con lo cual se apartan notoriamente de la clasificación general de los suelos reportados como expansivos (CH).

Analizando los resultados arrojados por algunas técnicas de identificación sobre el suelo natural, algunos materiales y sobre algunas mezclas de suelo-material se tiene:

Difracción de rayos X

Para el suelo natural:

El suelo está constituido principalmente por montmorilonita, anordita y albita.

Para el suelo-cal:

Los difractogramas del suelo tratado muestran que las reflexiones de difracción correspondientes a la calcita aumentan comparadas con las del suelo natural. Estas fases cristalinas no se ven afectadas con la adición de cal. Lo que se confirma con IR, además de los análisis calorimétricos.

Para las cales:

Difracción de rayos X.

Podemos concluir que por difracción de rayos X se determinó que las 3 cales contienen tanto hidróxido de calcio (portlandita) como carbonato de calcio (calcita). El resto son compuestos que, según los resultados de propiedades índice, muy probablemente serían los responsables del diferente comportamiento en la estabilización del suelo con cal. De hecho, la cal "Los Arcos", que presenta otros compuestos adicionales a los mencionados, fue la que hizo disminuir en menor cantidad las propiedades índice.

Para los yesos:

Difracción de rayos X.

Podemos concluir que la función de la anhidrita (sulfato de calcio deshidratado) en el yeso "Supremo" es propiamente absorber agua, situación que no se presenta en el yeso "Axochiapan" debido a su estructura está ya completamente hidratada (mostrando mayor cantidad de agua que el "Supremo" en análisis de microsonda). Se tiene de la literatura que el yeso $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no es efectivo como estabilizador de suelos (Ingles y Metcalf, 1972). Sin embargo, se tiene que el yeso es un sulfato de calcio con diferentes grados de hidratación; por lo tanto, esto indicaría que es posible emplear el yeso con un grado de hidratación conveniente para la estabilización.

Microscopía electrónica de barrido

Para el suelo natural y suelo-cal

Las micrografías del suelo natural muestran conjuntos de aglomerados de hojuelas, formas característica de la montmorilonita; en cambio en un suelo natural estabilizado, inmediatamente después de la adición de la cal, se aprecian la formación uniforme de partículas de formas de rombos truncados (calcita), (Rodríguez-Lugo, 2001) del orden de 6 μm .

Para las cales:

En las cales se observa que el material está formado de partículas cuya forma es de hexágonos (forma común en la calcita y portlandita, (Rodríguez-Lugo, 2001)) de tamaños casi uniformes de 6 μm .

Para los yesos:

El material está formado de partículas tubulares de tamaño promedio de 25 μm y otras más grandes de hasta 70 μm . Además también se observan abundantemente estructuras laminares del orden de 5 μm . Tiende a adoptar formas de estructura seudocúbica, lo que puede ser basanita.

Análisis térmico gravimétrico

Para el suelo natural:

Los resultados de TGA muestran que el suelo natural pierde un 16% de materia por aumento de temperatura; al mismo tiempo identifica los materiales que se volatilizan a diferentes temperaturas; este método nos ayuda a identificar la presencia de materia orgánica en nuestro suelo. Por consiguiente, en mejoramiento de suelos el resto de la muestra es el peso seco real, valor que se toma como referencia para la dosificación del material por aplicar en campo.

Análisis térmico diferencial

Para el suelo natural:

Al corroborar los resultados del análisis de DTA con aquellos del TGA se concluye que efectivamente coinciden los materiales que se volatilizan con aquellos que sufren alguna reacción.

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Para el suelo natural:

Analizando estas bandas se determina que la muestra contiene Calcita (C), Anordita (N) y Albita (A), (Ortiz, 1995), compuestos que también fueron identificados en DRX.

Finalmente, todas las técnicas utilizadas contribuyen, en forma complementaria, a caracterizar un suelo.

Envejecimiento de la mezcla suelo-cal

Los resultados de DR-X muestran que el suelo está constituido principalmente por montmorillonita, albita y anortita. Estas fases mineralógicas no se ven afectadas por la adición de cal, lo que se confirma por IR, además de los análisis calorimétricos.

La microscopía electrónica de barrido indica que se forman aglomerados de formas de rombos truncados (calcita) de tamaños de 6 μm , también existe una clara acción aglomerante por parte de la cal sobre el suelo, dicha acción se ve reflejada en la formación de grandes clusters de textura lisa que van aumentando de tamaño conforme pasa el tiempo.

Los análisis elementales muestran el aumento de la cantidad de calcio presente en el suelo tratado con cal. El 8% en peso de este aditivo estabiliza más eficientemente para las diferentes marcas de cal utilizadas.

Con el método propuesto para envejecimiento de suelos en el laboratorio, es posible determinar en un tiempo razonable el comportamiento del suelo estabilizado con cal, método que puede ser utilizado para cualquier otro material.

Modelación fisicoquímica del tratamiento de suelo con cal.

Durante el proceso de estabilización suelo-cal se observa que la formación del CaCO_3 se incrementa con el tiempo, esta formación parece ser en forma exponencial hasta la sexta semana de tratamiento, aproximadamente, para luego permanecer constante. Por lo tanto, se concluye que la reacción suelo-cal se desarrolla durante todo este tiempo y termina cuando la formación del carbonato de calcio concluye. Por otro lado, si la formación de este compuesto permanece constante, se puede inferir que el proceso de estabilización es efectivo durante todo ese tiempo.

Las mezclas de suelo-cal, envejecidas naturalmente 4, 5 y 6 años, extraídas de las diferentes construcciones muestran que la cantidad de carbonato de calcio presente en cada caso corresponde aproximadamente a la situación de la mezcla suelo-cal a un tiempo entre la quinta, para 4 años, y sexta semana, para 6 años, del proceso (840 y 1008 h, respectivamente, de la figura III.40); por lo tanto, estos suelos envejecidos naturalmente aún se encuentran desarrollando la reacción suelo-cal además realizando la equivalencia de los años de envejecimiento natural con el número de semanas u horas del experimento, tal parece que a partir de aproximadamente 10 años, la formación del CaCO_3 termina, lo que equivaldría al final de la reacción suelo-cal. Además, las formas adoptadas para estos tiempos fueron de aglomerados que se unían entre sí para formar otros de mayor tamaño, que en su conjunto se vuelven a unir de tal forma que dan la apariencia de ser un solo aglomerado (situación que muy probablemente tiene que ver con el desarrollo de la reacción suelo-cal y su aumento de resistencia en el tiempo), este comportamiento análogamente equivaldría a crear barreras entre el agua externa y el suelo natural.

La reacción de la cal con agua es bimolecular, por lo tanto es de segundo orden, luego su comportamiento muestra que indican tres diferentes valores de k_2 , o constante de velocidad, para distintos rangos de tiempos de donde se tiene que la primer pendiente determinada entre el tiempo de 0 a 36000 s es de $2.3383E-11$, la segunda entre 36000 a 604800 s es de $1.0633E-12$ y la última que es una línea promedio que comprende el rango de tiempos restante de valor de $2.259E-14$; lo anterior muestra que casi inmediatamente, a las 10 horas de realizada la mezcla, la velocidad de formación del $CaCO_3$ es máxima, para luego, a partir de ahí hasta los 7 días aproximadamente, disminuir drásticamente y, finalmente mantener una lenta y pequeña formación durante el resto del tiempo, pero muy constante. Por consiguiente, a este comportamiento se le asignará la constante que prevalece, o sea, la de $2.259E-14$.

La cantidad estimada de iones Ca que entran a la estructura de la montmorillonita es de aproximadamente un 92.88%, del 8% en peso del CaO inicialmente adicionado, el cual estabiliza la estructura de la montmorillonita introduciéndose en ella y el resto del Ca pasa a formar parte de los carbonatos ($CaCO_3$).

Se afirma en algunos textos (Fernández, 1982) que al alcanzarse un $pH=12.4$ la reacción suelo-óxido de calcio queda satisfecha, los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que no es así, el proceso de estabilización apenas empieza y el proceso continúa. Cuando el pH, después de haber aumentado a valores cercanos a 12 debido a la mezcla, regrese a su valor inicial de 7, se podría decir que la reacción suelo-óxido de calcio se encuentra terminando su fase final, ya que aún disminuyendo a este valor, se presenta, aunque en cantidades muy pequeñas, la formación de $CaCO_3$.

Espesor efectivo funcional del suelo modificado

Del estudio del espesor tratado con los materiales se tiene:

Para el espesor de suelo-cal al 7%: El perfil de humedades a diferentes profundidades indica que, partiendo de la humedad inicial, 41%, que tenía la mezcla, el espesor efectivo funcional sería de, aproximadamente, 60 cm, ya que se observa que este espesor está sujeto a variaciones en el contenido de agua dependiendo de la situación que pudiese existir (lluvia o sequía). Se observa también, que este espesor de suelo estabilizado con cal funciona como barrera impermeable del estrato de suelo expansivo que subyace; ya que las variaciones en el contenido de agua por lluvia o sequía permanecerían dentro del estrato tratado, sin llegar a afectar al suelo arcilloso expansivo.

Para el espesor de suelo-polímero al 5%: El perfil de humedades a diferentes profundidades indica que, partiendo de la humedad de 40%, que tenía inicialmente la mezcla, el espesor efectivo funcional sería de, aproximadamente, 30 cm; lo que nos indica que este material disminuye la permeabilidad respecto a la presentada en el estrato tratado con cal y requiere menos material; lo que puede contribuir a optimizar costos.

La aplicación de la geofísica tenía inicialmente como objetivo detectar el cambio de las humedades dentro de los espesores tratados; sin embargo, la utilización de estas herramientas no fue del todo satisfactoria en nuestro caso por tratarse de pequeños espesores (1m para el suelo-polímero y 2 m para el suelo-cal) y bajas humedades. Por lo tanto, las técnicas geofísicas determinaron, únicamente, las propiedades mecánicas de estos estratos.

En este trabajo se integra el tema de fisicoquímica con el objetivo principal de generar un acercamiento de esta área con ingeniería civil, y en nuestro caso, con mecánica de suelos; como se puede observar, existen varios conceptos fisicoquímicos que pueden ser aplicados al suelo para interpretar diferentes fenómenos presentados en este.

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

En los difractogramas de suelo natural se observa una muy pobre cristalinidad, quizás como consecuencia de una presencia alta de materia orgánica; por consiguiente, se recomienda que en ensayos subsecuentes se lleven a cabo métodos de preparación para la eliminación de ésta a través de diferentes tratamientos (por ejemplo el uso del etilonglicol); así como para eliminar algunos compuestos en específico, tal es el caso del uso del ácido clorhídrico para los carbonatos. Llevado a cabo lo anterior, los resultados permitirán una mejor identificación de las arcillas o de las mezclas de éstas con los materiales.

En cuanto a la cal y el cemento, se sabe que la mezcla de ambos es efectiva, sin embargo siguen siendo incógnitas, entre otras cosas, la compactación ideal así como su humedad óptima (si es que la hay); por lo tanto, respecto a este punto se recomienda llevar a cabo estudios de compactación de suelos tratados con los materiales por utilizar. Por otro lado, los procedimientos involucran etapas conocidas como "tiempos de curado", las cuáles se deben someter a un análisis más detallado para determinar, conjuntamente con los resultados de este trabajo, si son realmente necesarias o no.

Sabemos, de este estudio, que la efectividad del yeso radica en su grado de hidratación; por lo que se recomienda estudiar al yeso con diferentes grados de hidratación y determinar aquél que registre la menor expansión.

Respecto a la mezcla suelo-polímero, el valor bajo del índice de compresión obtenido que repercute en nulos asentamientos e incremento de resistencia, puede deberse a que esta mezcla adquiere mayor resistencia con el tiempo; estudio que se recomienda realizar para ser comprobado. Por otro lado, la mezcla suelo-polímero no disminuyó la expansión del suelo natural; situación que puede originarse, por un lado, a una posible posición de este material dentro de la estructura (formación de grumos de material dentro de la masa de suelo debido a una falta de cohesión entre éste y las partículas del suelo) o al grado de compactación que se maneja (90-95%

Proctor); esto último tendría que ser investigado para conocer cuál sería el mejor acomodo de las arcillas tratadas que generara la menor expansión posible sin afectar, significativamente, su resistencia.

Comúnmente, en ingeniería civil primero se evalúan las propiedades mecánicas de los materiales para observar la capacidad que tiene respecto a la propiedad buscada; sin embargo, lo más conveniente y correcto sería determinar el análisis previo de las muestras del suelo natural y modificado, lo que permitirá identificar las fases del suelo y las fases del material estabilizador, de ahí la importancia de la caracterización antes de su utilización. De hecho, es válido que cualquier análisis de arcilla se apoye con la información obtenida por técnicas de vía húmeda (determinación de compuestos) o de absorción atómica (determinación de elementos), lo que permitirá aun más conocer cuales son los elementos que constituyen a dicho suelo; y en este caso, proceder a hacer un muestreo.

De este trabajo se puede observar que todas las técnicas de caracterización aplicadas contribuyen, en forma complementaria, a caracterizar un suelo; unas técnicas son determinantes en la identificación y el resto de ellas, resultan ser de confirmación o de negación de resultados.

Con el método propuesto para envejecimiento de suelos en el laboratorio, es posible determinar, en un tiempo razonable, el comportamiento del suelo estabilizado con cal a largo plazo que equivaldría a la vida útil de este procedimiento. Por lo tanto, este método puede ser aplicado para cualquier mezcla con otros materiales que pudieran proponerse, lo que revelaría su comportamiento y efectividad en el tiempo, parámetros que definitivamente complementarían y justificarían la aplicación de las técnicas de mejoramiento de suelos utilizando diferentes materiales.

El tema de fisicoquímica, que se incluye en este trabajo, nos brindará la oportunidad de aplicar varios de sus conceptos al suelo, lo que contribuirá a interpretar diferentes fenómenos presentados en mecánica de suelos.

APÉNDICE A

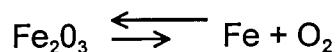
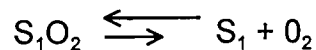
FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA EN SUELOS

Este tratado sobre fisicoquímica aplicada se llevó a cabo con el objetivo de observar la interacción de ésta sobre diferentes fenómenos que se presentan en algunos materiales que se utilizan en ingeniería civil y, en nuestro caso particular, en la mecánica de suelos; unos de los ejemplos pueden ser el curado de un cemento, la corrosión de los aceros de refuerzo, la expansión de arcillas, etc.

La fisicoquímica es la ciencia que estudia dos problemas fundamentales:

- a) El equilibrio químico (termodinámica).
- b) La velocidad de las reacciones (cinética).

Si analizamos el problema de corrosión de los aceros de refuerzo, encontramos que la tierra es un sistema REDOX (reducción-oxidación), por lo tanto, algunos metales son oxidados para convertirse en otro compuesto químico, por ejemplo:



óxido	metal reducido
equilibrio químico	desequilibrio químico

Nota: El tamaño de la flecha indica la velocidad de reacción.

A.1 Mecánica y equilibrio

La Mecánica clásica se divide de las siguientes partes:

- a) Estática, que se puede traducir en fuerzas, longitudes, etc.
- b) Cinética, movimiento de fuerzas sin relación entre ambas cosas.
- c) Dinámica, en otras palabras la Física, o bien, la relación entre el movimiento y las fuerzas.

Las leyes fundamentales de la Mecánica son:

a) Ley de la inercia. La masa es una medida de la inercia, la inercia es el estado de movimiento, se mide en Kg.

b) Ley de acción-reacción. A toda acción corresponde una reacción de igual magnitud y de sentido contrario.

c) $F = ma$, con $a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2}$, $F = \frac{\delta\rho}{\delta t}$, $\rho = mv$. La fuerza externa, F ,

aplicada a un sistema físico es igual al cambio en su cantidad de movimiento, ρ , v es la velocidad y t el tiempo. La a es la aceleración y m la masa.

De lo anterior, si se hace una comparación entre la fuerza generada por un temblor y una expansión de suelo se tiene que el primero correspondería a una masa grande con velocidad muy alta y el segundo, a una masa grande pero con velocidad muy baja.

A.2 Trabajo y energía

En la Mecánica clásica, si el punto de aplicación de una fuerza F se mueve, se dice que la fuerza lleva a cabo un trabajo. La cantidad de trabajo realizado por una fuerza F que se mueve desde su punto de aplicación y recorre una distancia dr a lo largo de la dirección de la fuerza es:

$$dw = Fdr \quad (\text{A.1})$$

Si la dirección del movimiento del punto de aplicación no es el mismo de la dirección de la fuerza, en un ángulo θ , se tiene que la componente de F en la dirección del movimiento es $F\cos\theta$, y el elemento de trabajo es:

$$dw = F \cos\theta dr \quad (\text{A.2})$$

Si se tienen ejes cartesianos XYZ, las componentes de la fuerza son F_x , F_y , F_z y el diferencial de trabajo, dw , es:

$$dw = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (\text{A.3})$$

Para el caso de una fuerza que mantiene constante la dirección y magnitud, se parte de la ecuación A.1 y se considera una partícula en la posición r_0 , a la cuál se le aplica una fuerza $F(r)$ que dependa solo de su posición. En ausencia de cualquier otra fuerza, el trabajo realizado sobre un cuerpo en un desplazamiento finito de r_0 a r_1 es:

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr \quad (\text{A.4})$$

La integral sobre la distancia puede transformarse en una integral sobre el tiempo:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} F(r) \frac{dr}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} F(r) v dt$$

Luego $F = \frac{\delta p}{\delta t} = \delta \frac{(mv)}{dt} = m \frac{\delta v}{\delta t}$ para m constante, de esta fórmula sabemos que $a = \frac{\delta v}{\delta t}$, Ley de Newton de fuerza, además $F = ma$ si y sólo si m es constante, por lo que se obtiene:

$$w = \int_0^1 m \frac{dv}{dt} v dt = m \int_0^1 v dv$$

$$w = \frac{1}{2} mv_1^2 - \frac{1}{2} mv_0^2 \quad (\text{A.5})$$

En donde, tenemos que $\frac{1}{2} mv^2$ es la energía cinética, E_k , por lo tanto:

$$\Delta w = w_1 - w_0 = \int_0^1 F(r) dr = E_{k1} - E_{k0} \quad (\text{A.6})$$

Lo anterior puede enunciarse como sigue: "El trabajo realizado sobre un sistema es igual al cambio en energía cinética".

Por otro lado, $\Delta w = w_{final} - w_{inicial} = \int F \delta r$, pero si el sistema es conservativo, entonces: $F dr = -dU$, en donde U es la energía potencial, tenemos, entonces que la ecuación A.6 se convierte en la A.7:

$$\Delta W = - \int_{inicial}^{final} dU = -(U_{final} - U_{inicial}) = E_{k final} - E_{k inicial} = \Delta E$$

$$- \Delta U = \Delta E_k$$

$$\Delta E_k + \Delta U = 0 \quad (\text{A.7})$$

La ecuación A.7 enuncia el Principio de la Conservación de la Energía, cuando esto se cumple decimos que el sistema está en equilibrio, además $E_k = \frac{1}{2} mv^2$, donde E_k es la energía cinética. Así, podemos definir el concepto Equilibrio, como la compensación entre las fuerzas que actúan sobre un sistema.

La nueva función U es la energía potencial, la suma de las energías Potencial y Cinética, $U + E_k$, es la energía mecánica total de un cuerpo, la cual permanece constante durante el movimiento.

A.3 Termodinámica

La Termodinámica es el estudio del calor y la temperatura. Definimos CALOR como una energía en movimiento y TEMPERATURA como una medida del equilibrio termodinámico de un sistema físico-químico. La temperatura se

considera como una variable mecánica, ejemplo: un termómetro mide la temperatura en función de cambios de volumen, a presión constante.

Simbolicemos la Temperatura de un sistema físico-químico por la letra θ . Sean dos sistemas físico-químicos, cada uno de ellos a una temperatura dada, θ_1 y θ_2 . Se puede escoger un cuerpo (1) como un fluido puro que tenga su estado especificado por P_1 y V_1 , que se llame termómetro, para utilizar una propiedad de su estado $\theta_1(P_1, V_1)$ y definir una escala de temperatura. Cuando un segundo compuesto (2) se lleva al equilibrio con el termómetro, el valor del equilibrio de $\theta_1(P_1, V_1)$ mide su temperatura como:

$$\theta_2 = \theta_1(P_1, V_1) \quad (\text{A.8})$$

en donde, P y V , presión y volumen, respectivamente, se consideran variables mecánicas.

Nótese que la temperatura definida y medida de esta forma se define completamente en términos de las propiedades mecánicas de presión y volumen, las cuales son suficientes para definir el estado de los fluidos puros. Se tienen que dejar las percepciones sensoriales de caliente y frío para reducir el concepto de temperatura a un concepto mecánico.

A.4 Leyes fundamentales de la Termodinámica

A continuación se enuncian las leyes de la Termodinámica:

1.- Ley de Boyle, esta ley dice que una temperatura constante, θ , el volumen de una muestra dada de gas varía inversamente con la presión; en términos matemáticos es:

$$\begin{aligned} P_i V_i &= P_f V_f & (\text{A.9}) \\ PV &= Cte \end{aligned}$$

2.- Ley de Gay-Lussac, Gay-Lussac estudió la variación de los volúmenes de los gases, a presiones constantes, con la temperatura y llegó a la expresión siguiente:

$$V_f = V_o(1 + \alpha\theta) \quad (\text{A.10})$$

donde:

V_f = Volumen final

V_o = Volumen inicial

α = Coeficiente de expansión térmica, $\alpha = \frac{1}{273}$ para un gas ideal.

θ = Temperatura

Sustituyendo el valor del Coeficiente de expansión térmica en la ecuación A.10, se tiene:

$$\boxed{V_f = V_o \left(1 + \frac{\theta}{273} \right)} \quad (\text{A.11})$$

La ecuación A.11 significa que por cada grado de aumento de temperatura, el gas aumenta $\frac{1}{273}$ su volumen. Para una arcilla, o cualquier material que no fuera un gas ideal, α tiene valores característicos.

Si nos referimos a la ecuación A.11 y asignamos $T_o = 273$, luego lo sustituimos en la misma, nos queda como:

$$V_f = V_o \left(1 + \frac{\theta}{T_o} \right) \quad (\text{A.12})$$

Por lo anterior, ahora es más conveniente definir una nueva escala de temperatura con la temperatura denotada por T y denominada como *Temperatura Absoluta*, la unidad de temperatura en esta escala se llama Kelvin, K. Como T_o es una temperatura de referencia respecto a la cual podemos expresar todas las temperaturas θ , se tiene:

$$T = \theta + T_o, \quad \text{por lo tanto} \quad \theta = T - T_o$$

Sustituyendo el valor de θ en la ecuación A.12, se tiene que:

$$V_f = V_o \left(1 + \frac{T - T_o}{T_o} \right), \quad \frac{V_f}{V_o} = 1 + \frac{T}{T_o} - \frac{T_o}{T_o}, \quad \frac{V_f}{V_o} = \frac{T}{T_o}, \quad \frac{V_f}{T} = \frac{V_o}{T_o}$$

$$\boxed{\frac{V}{T} = Cte} \quad (\text{A.13})$$

Las ecuaciones A.9 y A.13 son Leyes de Conservación, luego combinando ambas llegamos a la Ley fundamental de los gases ideales:

$$\boxed{\frac{PV}{T} = Cte} \quad (\text{A.14})$$

Un mol es la cantidad de materia, en peso (gramos), que contiene exactamente 6.023×10^{23} (Número de Avogrado) moléculas o átomos de esa sustancia.

El peso molecular o atómico se expresa en gramos, por ejemplo el Mol del Hidrógeno, H^2 , pesa 2 g, el del Carbón, C, 12g; o sea que 2 g de H^2 tienen 6.023×10^{23} y 12g de C tienen 6.023×10^{23} átomos de esa sustancia.

Los moles de las sustancias se simbolizan por n , y se ha encontrado que:

$$\begin{aligned}\frac{PV}{T} &= nR \\ PV &= nRT\end{aligned}\tag{A.15}$$

donde n es el número de moles de un gas y R la constante universal de los gases, que es igual a 8.31431 J/Kmol.

El mol se puede considerar como un equivalente químico, es decir, como la cantidad de una sustancia dada, que tiene propiedades físico-químicas semejantes. Por ejemplo, para estabilizar un suelo, necesitaríamos partir de un mol de suelo para luego tratar el suelo con un determinado número de moles del material estabilizador (cal, cemento, etc).

Tenemos que si sustituimos $\theta = -273$ en la ecuación A.11 queda:

$$V_f = V_o \left(1 + \frac{\theta}{273}\right), \quad V_f = V_o \left(1 - \frac{273}{273}\right)$$

Por lo que a una temperatura diferente de 273, existen cambios de volumen.

Generalmente P y V se escogen como variables independientes y entonces T es la variable dependiente de una cantidad dada, n , de una sustancia pura para alguna función de P y V . Por lo que si $V_m = \frac{V}{n}$, se tiene

$$T = f(P, V_m)\tag{A.16}$$

Para cualquier valor de T , la ecuación A.16 define una Isoterma de la sustancia considerada; de hecho, esta ecuación es una forma general de la ecuación de estado. Si no se pretende especificar una variable independiente en particular, se puede escribir como $f(P, V, T) = 0$, que es una curva tridimensional.

La manera en que se acostumbra expresar el estado termodinámico de un sistema es a través de la llamada *ecuación de estado* o también conocida como la superficie PVT, figura A.1.

Geoméricamente hablando, el estado de un fluido puro en equilibrio puede representarse por un punto en una superficie tridimensional, descrito por las variables P , V y T . Si se toma de la ecuación de estado una temperatura dada y se proyecta la curva PVT sobre el plano PV, se tienen las llamadas ISOTERMAS DEL SISTEMA, figura A.1; para una presión constante y proyectando sobre el plano VT, tenemos las ISOBARAS del sistema. La figura A.1(a) muestra la superficie PVT para un gas ideal. Las isotermas que conectan los puntos a temperatura constante se grafican en la figura A.1(b), proyectadas en el plano PV.

La proyección de las líneas a volumen sobre el plano PT nos dá las ISOMÉTRICAS mostradas en la figura A.1(c).

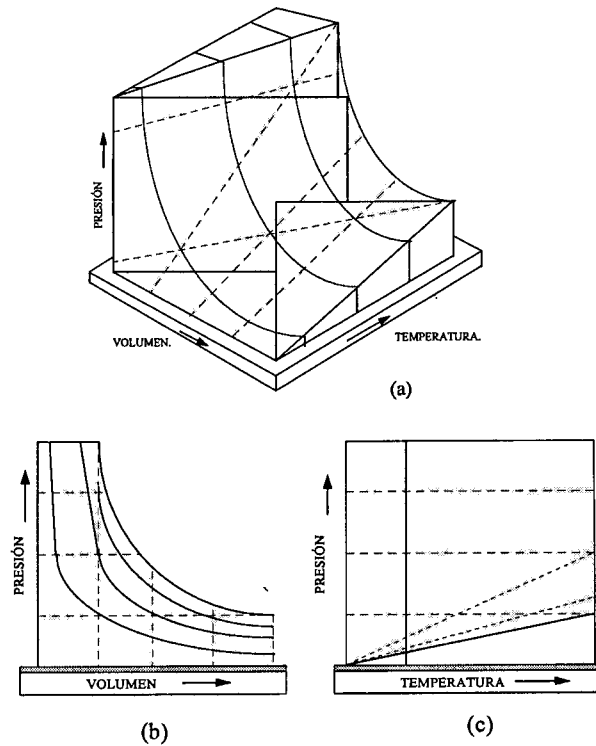


Fig. A.1 (a), (b) y (c) Superficie PVT para un gas ideal¹.

La pendiente de una Isobara es: $\frac{\delta V}{\delta T}$ y si normalizamos respecto al volumen

tenemos:

$$\frac{\delta V / \delta T}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P = \alpha \tag{A.17}$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica con unidades de T^{-1} .

Los subíndices de P y T significan que esas variables son constantes. De manera análoga, la pendiente normalizada de una Isotherma es:

$$-\frac{\delta V / \delta P}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T = \beta \tag{A.18}$$

¹ Las líneas continuas son isothermas, las líneas discontinuas son isobaras, y las líneas punteadas son isométricas. (b) Proyección de la superficie PVT sobre el plano PV, mostrando las isothermas. (c) Proyección de la superficie PVT sobre el plano PT, mostrando las isométricas. [Addison-Wesley, 1950].

Donde β es la compresibilidad isotérmica de una sustancia. El signo negativo se introduce debido a que el incremento de presión disminuye el volumen, tal que $(\delta V/\delta P)_T$ es negativo; las unidades de β son P^{-1} .

Sabemos que el volumen está en función de P y T, $V = f(P, T)$, por lo que un cambio diferencial en volumen puede escribirse como sigue:

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)dT + \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)dP \tag{A.19}$$

La ecuación A.19 puede ilustrarse gráficamente en la figura A.2. El área abcd representa un elemento infinitesimal de área superficial, cortado en su superficie por planos paralelos al plano VT y al VP.

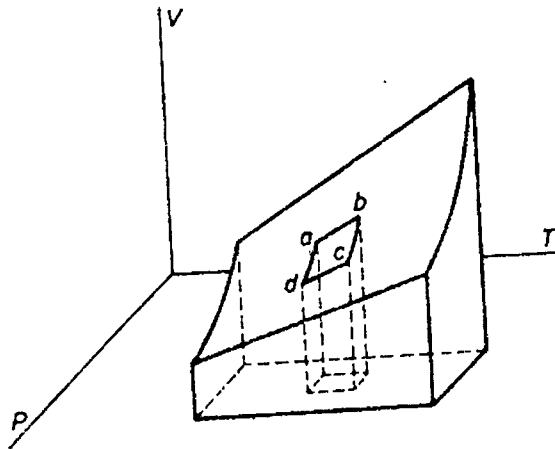


Fig. A.2 La superficie $V(P, T)$ ilustra las derivadas parciales, $\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$ y $\left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T$

Si graficamos X contra x' se llama ESPACIO FASE, $f(X, x')=0$. Si la curva es cerrada es una curva estable, si la curva es abierta es inestable, figura A.3.

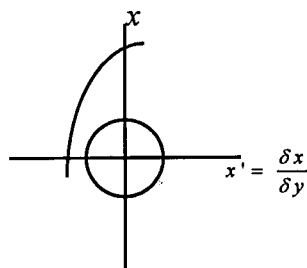


Fig. A.3 Espacio Fase

De la figura A.2, si se supone que se comienza con un estado del gas especificado por un punto a, al que le corresponden las variables V_a, P_a y T_a . Luego, se supone también que cambiamos ambas, P y T, por cantidades

infinitesimales a $P+dP$ y $T+dT$. El nuevo estado del sistema se representa por el punto c. El cambio en V es:

$$dV = V_c - V_a = (V_b - V_a) + (V_c - V_b)$$

Por lo tanto, $V_b - V_a$ es el cambio de V que ocurre si P es constante, cambiando solo la temperatura. La pendiente de la línea ab es por lo tanto $(\delta V / \delta T)_P$. El cambio infinitesimal $V_b - V_a$ es $(\delta V / \delta T)_P dT$. En la misma forma se puede ver que $V_c - V_b$ es $(\delta V / \delta P)_T dP$. Por lo tanto, el cambio total de V es la suma de estos dos cambios parciales, como se muestra en la ecuación A.19.

Luego se puede derivar una interesante relación entre estos coeficientes parciales diferenciales, despejando dP de la ecuación A.19 se tiene:

$$dP = \frac{\left[dV - \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dT \right]}{\left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T} dV - \frac{\left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P}{\left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T} dT \quad (\text{A.20})$$

Además, por analogía con la ecuación A.19, que es una forma general, se tiene:

$$dP = \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T dV + \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V dT \quad (\text{A.21})$$

Luego comparando las ecuaciones A.20 y A.21, se nota que los coeficientes en ambas ecuaciones son iguales, por lo tanto:

$$\frac{1}{\delta V / \delta P} = \frac{\delta P}{\delta V}; \quad \text{y} \quad \frac{\delta P}{\delta T} = - \frac{\delta V / \delta T}{\delta V / \delta P} = - \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = - \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{A.22})$$

Por consiguiente, la variación de P con T para cualquier sustancia puede calcularse si se conoce α y β . Un ejemplo se sugiere por un accidente común en laboratorio, el rompimiento de un termómetro de mercurio por sobrecalentamiento. Se tiene que si el termómetro se llena exactamente con mercurio a 50°C , qué presión se desarrollará dentro del termómetro si se calienta a 52°C ?. Para el mercurio, bajo estas condiciones, $\alpha = 1.8 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $\beta = 3.9 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$. Por lo tanto, $\left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = - \frac{\alpha}{\beta} = 46 \text{ atm } ^\circ\text{C}^{-1}$. Para un $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, $\Delta P = 92 \text{ atm}$, por lo que no es

sorprendente que con un pequeño calentamiento se quiebre un termómetro común.

Un gas ideal es un conjunto de partículas independientes no interactuantes químicamente hablando.

A.5 Primera Ley de la Termodinámica

La Primera Ley de la Termodinámica establece que el cambio de energía interna, ΔU , depende sólo del estado inicial y final, sin importar la trayectoria seguida entre ellos. Tanto el calor, q , como el trabajo, w , tienen varios valores posibles, dependiendo de cómo el sistema pasa de A a B, pero su suma $q+w=\Delta U$ es invariable e independiente de la trayectoria.

La Primera Ley de la Termodinámica ("Principio de Conservación de la energía"), dice que el cambio de la energía interna, dU , es igual a la suma del cambio de trabajo (dw) y de calor (dq) ejercidos sobre el sistema. Se acostumbra definir una función termodinámica U , llamada energía interna del sistema tal que:

$$dU = dw + dq \quad (\text{A.23})$$

Físicamente, esta expresión matemática significa que si aplicamos trabajo y calor a un sistema, éste cambia su estado termodinámico expresado por medio de su energía interna.

Si todo el sistema es cerrado, es decir que no hay entrada ni salida de energía, o sea que ésta se conserva, entonces significa que:

$$dU - dq - dw = 0$$

Nótese que la Primera Ley de la Termodinámica exige que los cambios energéticos cumplan con esa relación, pero no dice nada acerca de los estados intermedios, es decir, las trayectorias que sigue un sistema para ir de un estado inicial a un estado final no son relevantes, sino que lo son esos estados inicial y final. Con esto, otra forma de expresar la 1ra. Ley de la Termodinámica es:

$$\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \delta U = 0 \quad (\text{A.24})$$

Que significa que la integral de la trayectoria de la energía interna de un sistema es cero, o sea que podemos modificar cualquiera de las variables (P , V o T) para llegar a la condición final, figura A.4.

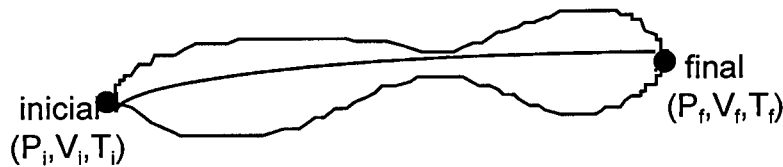


Fig. A.4 Figura que muestra que las trayectorias que sigue un sistema para ir de un estado inicial a final no son relevantes

La primera Ley ha sido frecuentemente debatida, ya que en términos de la experiencia universal humana es imposible construir una máquina de movimiento perpetuo, es decir, que produzca todo el trabajo en un proceso cíclico, sin alterar sus alrededores.

A.6 Entalpía

Si no se aplica un trabajo mecánico durante un proceso que se lleva a cabo a volumen constante, donde V es constante, $dV=0$ y $w=0$; se concluye que el incremento de la energía es igual al calor absorbido a volumen constante.

$$\Delta U = q_v \quad (\text{A.25})$$

Si la presión se mantiene constante, como en los experimentos que se llevan a cabo bajo presión atmosférica, y se realiza el trabajo $P\Delta V$:

$$\Delta U = U_f - U_i = q + w$$

Pero sabemos que:

$$\begin{aligned} dw &= Fdr \\ w &= \int Fdr = \int \frac{F}{A} Adr \\ w &= \int Pd(Ar) = \int PdV; \text{ para } P \text{ constante,} \\ w &= P \int dV = P\Delta V = P(V_f - V_i) = PV_f - PV_i \\ U_f - U_i &= q - (PV_f - PV_i) \end{aligned}$$

Re-arreglando la ecuación, nos queda:

$$(U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = q \quad (\text{A.26})$$

donde q es el calor absorbido a presión constante, así definimos una nueva función denominada ENTALPIA:

$$H = U + PV \quad (\text{A.27})$$

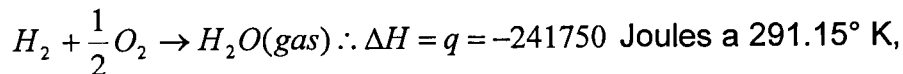
Luego de la ecuación A.26, se tiene:

$$\boxed{H_f - H_i = q \therefore \Delta H = q} \quad (\text{A.28})$$

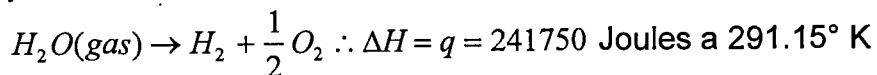
El cambio de entalpía de un sistema es igual al calor absorbido o emitido a presión constante por el sistema, cuando sólo el trabajo $P\Delta V$ se lleva a cabo. La entalpía sirve, entonces, para estudiar los cambios de temperatura durante una reacción química.

A.7 Aplicaciones de la entalpía a la termoquímica

La Termoquímica es la rama de la Química que estudia el calor absorbido o emitido durante una reacción química. Los cambios fisicoquímicos se clasifican como *endotérmicos*, cuando se absorbe calor, o *exotérmicos*, cuando se cede. Un ejemplo de una reacción exotérmica es quemar hidrógeno,



y de una reacción endotérmica puede ser la descomposición del agua de vapor:



Cuando el signo es negativo, quiere decir que el sistema se calienta, o bien que se escapa calor, un signo positivo significa que se da calor al sistema.

Si despejamos PV de la ecuación de estado de los gases ideales, ecuación A.15, tenemos $PV = nRT$, luego esta última ecuación la podemos sustituir en la ecuación A.27, quedando como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT\Delta n \text{ a temperatura constante} \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + RT\Delta n} \quad (\text{A.29})$$

donde Δn es el cambio molar.

Por otro lado, de la 1ra. Ley de la Termodinámica $\Delta U = w + q$, tenemos que si el sistema no realiza ningún trabajo $w=0$, por lo tanto $\Delta U = q$, entonces para un sistema a temperatura constante y sobre el que no se hace trabajo externo se tiene:

$$\boxed{\Delta H = q + RT\Delta n} \quad (\text{A.30})$$

El signo del cambio de Entalpía de un sistema nos da idea de la condición de equilibrio de ese sistema. Si la reacción es exotérmica, el producto tiene más equilibrio. Si la reacción es endotérmica, el reactivo tiene más equilibrio.

Si en una reacción química tenemos la misma respuesta y de ahí, el mismo resultado, encontramos que el sistema es reversible; En el área de Mecánica de suelos, se debe tomar en cuenta el cambio de Entalpía, es cuestión de investigar que caso se presenta.

Por ejemplo, considerando la reacción química $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$ (lluvia ácida), se tiene que en un calorímetro se obtuvo un $\Delta U = -97030$ joules a $298^\circ K$, ¿Cuánto vale ΔH para esta reacción?

$$R = 8.314, T = 298^\circ K, \Delta n = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

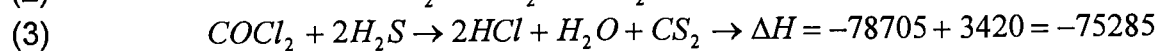
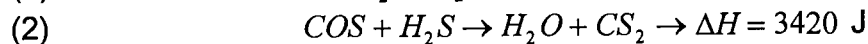
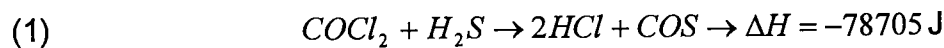
Sustituyendo en la ecuación A.30:

$$\Delta H = -97030 - \frac{1}{2}(8.314)(298)$$

$$\Delta H = -98270 \text{ joules a } 298^\circ K$$

Proceso exotérmico

En términos prácticos, esta propiedad llamada LEY DE LA ADICIÓN DE CALOR, implica que podemos obtener la entalpía de un sistema a partir de mediciones en otros sistemas, por ejemplo la ecuación 3 es la sumatoria de la 1 y 2. Esta ley establece que el estado termodinámico es independiente de la trayectoria seguida para llegar a él (ecuaciones 4,5,6 y 7).

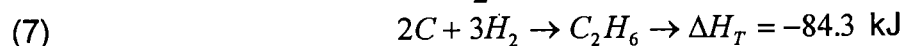
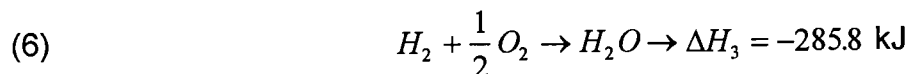
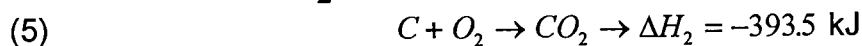
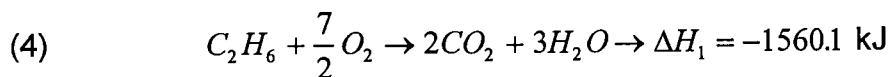


Los datos termoquímicos se tabulan convenientemente como entalpías estándares de formación, ΔH_f^\ominus . Algunos ejemplos, seleccionados de una compilación reciente de la National Bureau of Standards, se dan en la tabla A.1. Las entalpías estándares de cualquier reacción a $298.15^\circ K$ se encuentran finalmente como la diferencia entre las entalpías estándares tabuladas de formación de los productos y los reactivos.

Tabla A.1 Entalpías estándares de formación a 298.15°K

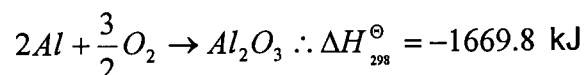
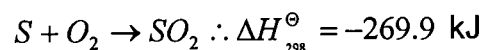
Compuesto	Estado	$\Delta H_f^\ominus(298)$ (kJ · mol ⁻¹)	Compuesto	Estado	$\Delta H_f^\ominus(298)$ (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ O	g	-241.826	H ₂ S	g	-20.63
H ₂ O	l	-285.830	H ₂ SO ₄	l	-814.00
H ₂ O ₂	g	-133.2	SO ₂	g	-296.8
HF	g	-271.1	SO ₃	g	-395.7
HCl	g	-92.312	CO	g	-110.523
HBr	g	-36.40	CO ₂	g	-393.513
HI	g	+26.48	COCl ₂	l	-205.9
HIO ₃	c	-238.6	S ₂ Cl ₂	g	-23.85
NO	g	+90.25	NH ₃	g	-46.11
N ₂ O	g	+82.05	HN ₃	g	+294.1

Muchos de los datos termodinámicos se obtienen de mediciones de calores de combustión. Si los calores de formación de todos los productos de combustión se conocen, el calor de formación de un compuesto se calcula de su calor de combustión, por ejemplo:



Los valores de cada compuesto se toman de la tabla A.1 que contiene los valores de las entalpías estándares de formación a 298.15 k.

La entalpía estándar de formación de un compuesto, ΔH^\ominus , es la Entalpía de reacción, ΔH , asociada a la formación de una sustancia química donde todos los reactivos y productos están en un estado estándar dado; por ejemplo, para un estado estándar a 298.15°K:



El superíndice \ominus indica que se refiere a una entalpía de formación estándar, por lo que las presiones para reactivos y productos son de 1 atm; la temperatura absoluta se escribe en un subíndice o entre paréntesis.

Las entalpías de formación de una sustancia dada deben de especificar el estado de agregación de esa sustancia. Es decir, una sustancia tendrá diferentes entalpías de formación dependiendo de si es gas, líquido, sólido, amorfo o cristal, por ejemplo el carbón, C, (gráfico, coque, diamante, fullerenos, etc). Las entalpías se toman a una temperatura dada y generalmente son a 25°.

La *Calorimetría* es la medición de las entalpías de reacción, descomposición o formación de sustancias químicas.

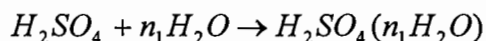
Recordemos de la ecuación $\Delta H = q$, que el cambio de entalpía de un sistema termodinámico es igual al calor que entra o sale del mismo.

Existen dos tipos de calorímetros:

- a) Adiabáticos (de Lavoisier)
- b) Transferencia de calor [DSC, Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido), TGA, Thermo Gravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)], que consisten en un intercambio de calor con un sistema de referencia.

A.8 Calores de solución

Sabemos, por experiencia directa, que al añadir agua al ácido sulfúrico, por ejemplo, existe un cambio de calor en el sistema, que se manifiesta como un calentamiento del recipiente. La siguiente ecuación muestra el cambio provocado adicionando 1 mol de H_2SO_4 a n_1 moles de agua:



El cambio de entalpía ΔH_s en esta reacción por mol de H_2SO_4 se llama *Calor integral de solución* por mol de H_2SO_4 . En términos de fracción de moles, las composiciones finales serán entonces:

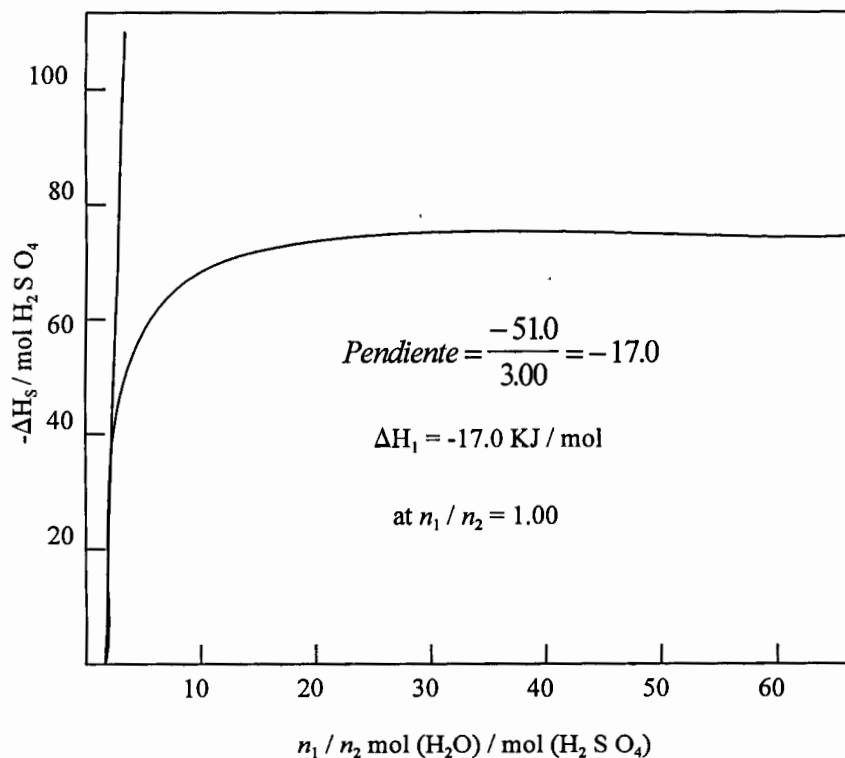
$$[H_2SO_4] = \frac{1}{1 + n_1}$$

$$[H_2O] = \frac{n_1}{1 + n_1}$$

La tabla 1 muestra las ΔH_s medidas por una serie de diferentes valores de n_1 . Se nota que cuando n_1 incrementa, la solución final se va haciendo más diluida; por lo tanto, $-\Delta H_s$ por mol de H_2SO_4 se incrementa constantemente hasta el valor límite de $\Delta H_s = -96.19 \text{ kJmol}^{-1}$, el cual se llama *Calor integral de solución para la dilución infinita*. Los datos de la tabla A.2 también se grafican en la figura A.5.

Tabla A.2 Calores integrales de solución

$\frac{n_1}{n_2}$ (mol H ₂ O/mol H ₂ SO ₄)	$-\Delta H_s(298.15K)$ (kJmol ⁻¹ H ₂ SO ₄)
0.5	15.73
1.0	28.07
1.5	36.90
2.0	41.92
5.0	58.03
10.0	67.03
20.0	71.50
50.0	73.35
100.0	73.97
1000	78.58
10000	87.07
100000	93.64
∞	96.19

Figura A.5 Calor integral de solución H₂SO₄ en H₂O.²

² La pendiente de la curva en cualquier composición resulta ΔH_1 , que es el calor diferencial de solución de H₂O en esa composición. Los cálculos muestran en $n_1/n_2 = 1$ que $\Delta H_1 = 17.00 \text{ kJ / mol}$.

En el área de suelos, la entalpía puede medirse simplemente después de humedecer una arcilla.

La diferencia entre dos valores de la curva ΔH_s se conoce como CALOR DE DILUCIÓN.

Ejemplo: ¿Cuál es el calor que genera el diluir una solución de H_2SO_4 y H_2O de $n_1/n_2 = 1$ a $n_1/n_2 = 5$?

$$\Delta H_s \left(\frac{n_1}{n_2} = 5 \right) = 58.03 \qquad \Delta H_s \left(\frac{n_1}{n_2} = 1 \right) = 28.07$$

$$\Delta H_s \left(\frac{n_1}{n_2} = 5 \right) - \Delta H_s \left(\frac{n_1}{n_2} = 1 \right) = 29.96$$

Se tiene entonces que si se agrega cierta cantidad de agua (x) a la arcilla, se genera una cantidad de calor (y); por lo tanto, si se agrega 2x de agua se genera otra cantidad de calor diferente.

Con los comentarios anteriores, se observa que no es lo mismo hacer mezclas de diferentes volúmenes, como se hace normalmente con el suelo más agua para la determinación de diferentes ensayos, desde el punto de vista termodinámico.

A.9 Calor diferencial de solución (o disolución)

Supóngase ahora que añadimos H_2SO_4 a la solución de $H_2SO_4(n_1, H_2O)$. El cambio de entalpía correspondiente es función de las concentraciones de $H_2SO_4(n_2)$ y del agua $H_2O(n_1)$:

$$\begin{aligned} \Delta H_s &= \Delta H_s(n_1, n_2) \\ d(\Delta H_s) &= \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} \right) dn_2 \end{aligned} \qquad (A.31)$$

y se definen los calores diferenciales de disolución como:

$$\begin{aligned} \Delta H dn_1 &= \frac{\partial H_s}{\partial n_1} & \Delta H dn_2 &= \frac{\partial H_s}{\partial n_2} \\ d(\Delta H_s) &= \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \end{aligned} \qquad (A.32)$$

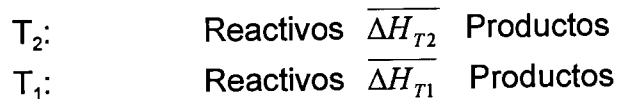
e integrando

$$\Delta H_s = \Delta H_1 n_1 + \Delta H_2 n_2 \qquad (A.33)$$

es decir, el cambio total de entalpía del sistema es igual a la suma de los calores diferenciales de cada componente del sistema.

A.10 Entalpía de reacción y su dependencia con la temperatura

En ocasiones la ΔH de una reacción se mide en una temperatura y se necesita conocer su valor en otra. Esta situación se muestra en forma esquemática como sigue:



De la 1ra. Ley de la termodinámica se tiene:

$$\Delta H_{T_1} + C_p^{\text{producto}} (T_2 - T_1) = C_p^{\text{reactivos}} (T_2 - T_1) + \Delta H_{T_2}$$

donde:

C_p^{producto} = Calor específico a presión constante de los productos

$C_p^{\text{reactivos}}$ = Calor específico a presión constante de los reactivos

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (C_p^{\text{producto}} - C_p^{\text{reactivos}}) (T_2 - T_1) \quad (\text{A.34})$$

Se tiene:

$$C_p^{\text{producto}} - C_p^{\text{reactivos}} = \Delta C_p$$

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (\text{A.35})$$

luego tomando el límite cuando $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$

$$\Delta C_p = \frac{d(\Delta H)}{dT} \quad (\text{A.36})$$

Es decir, el cambio de entalpía de un sistema respecto a la temperatura es igual al cambio de la capacidad calorífica (calor específico).

Para el caso de suelos, si se tiene la capacidad calorífica en arcillas podemos medir la entalpía.

A.11 Entalpía de enlaces

Desde el tiempo de Van't Hoff, los químicos han expresado las estructuras y propiedades de las moléculas en términos de enlace entre los átomos. En muchos casos, con una buena aproximación, es posible expresar el calor de formación de una molécula como una propiedad adicional de los enlaces que forman la molécula. Esta formulación conduce a los conceptos de "energía de enlace" y "entalpía de enlace".

Considere una reacción en la cuál un enlace A-B ha sido quebrado entre el átomo A y B:

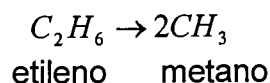


En términos de esta reacción la "energía de enlace" A-B ha sido definida de varias formas por diferentes autores como:

- 1.- El cambio de energía en cero absoluto, ΔU_o
- 2.- El cambio de entalpía en cero absoluto, ΔH_o
- 3.- El cambio de entalpía en 298.15k, ΔH_{298}

La gente que hace espectroscopía o química molecular utiliza las definiciones 1 y 2 mientras que los que hacen electroquímica utilizan la definición 3. Por lo tanto, la "energía de enlace" del enlace A-B se define como ΔH_{298} de la reacción A-B(g). Es evidente que esta cantidad podría llamarse más correctamente como "entalpía de enlace".

Considere el siguiente ejemplo:

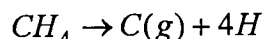


En principio para conocer la entalpía de enlace C-H podríamos medir la diferencia de entalpías entre C_2H_6 y CH_3 .

Es importante darse cuenta que para cualquier tipo de enlace, la entalpía de enlace (DH) depende de la molécula y su situación en particular en donde el enlace ocurre. Considere, por ejemplo, la molécula CH_4 e imagine que los átomos H son removidos de uno en uno. Los enlaces C-H son:

Reacción	$\Delta H_{298^{\circ}k} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
(1) $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	422
(2) $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	364
(3) $CH_2 \rightarrow CH + H$	385
(4) $CH \rightarrow C + H$	355

De ese modo, los cuatro enlaces C-H en el metano son, por supuesto, todos equivalentes, y si tenemos que el átomo de carbón reacciona con cuatro de hidrógeno para formar el metano, se obtiene que un cuarto de la entalpía total de esta reacción es igual a la DH promedio de un enlace C-H en CH_4 . La reacción en cuestión puede ser:



Para calcular los valores promedio de DH, se necesitan las entalpías de formación de las moléculas de los átomos. Si se conocen las ΔH de atomización para todos los elementos, se pueden utilizar estos datos para calcular las entalpías de enlace de las entalpías de formación estándares ordinarias.

Algunas entalpías estándares para la conversión de elementos de sus estados estándares a la forma de gases monoatómicos (ΔH de atomización) se muestran en la Tabla A.3.

Tabla A.3 Entalpías estándares de atomización para algunos elementos.

Elemento	$\Delta H_{298} (kJ)$	Elemento	$\Delta H_{298} (kJ)$
H	217.97	N	472.70
O	249.17	P	314.60
F	78.99	C	716.68
Cl	121.68	Si	455.60
Br	111.88	Hg	60.84
I	106.84	Ni	425.14
S	278.81	Fe	404.50

Con los datos de la Tabla A.3, es posible calcular las entalpías de enlace promedio de las entalpías estándares de formación. Considere, por ejemplo, la aplicación de los datos termoquímicos para determinar la DH promedio de dos enlaces O-H en agua.

Reacción	Entalpía, ΔH_{298}
$H_2 \rightarrow 2H$	436.0 kJ
$O_2 \rightarrow 2O$	498.3 kJ
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-241.8 kJ

Por lo tanto, $2H + O \rightarrow H_2O$ $\Delta H_{298} = -927.2 kJ$

De Tabla A.1: $2(217.97) + (249.17) \rightarrow 241.8$, todos estos valores se suman debido a que los dos primeros factores son las entalpías de enlace requeridas para su conversión a la forma de gas monoatómico más su entalpía de formación.

El valor de ΔH_{298} es la entalpía de formación para dos enlaces O-H, de tal manera que la DH promedio para los dos enlaces en agua puede tomarse como $927.2/2=463.6$ kJ.

A.12 Topología molecular

La topología es una geometría generalizada, donde se estudian las propiedades geométricas fundamentales de un objeto.

Se define como VALENCIA topológica a todos los elementos geométricos de un objeto que tienen la misma dimensión. Por ejemplo: las líneas ($D=1$), las superficies ($D=2$), los puntos ($D=0$), los volúmenes ($D=3$). Por lo tanto, en tres dimensiones existen cuatro valencias topológicas: volúmenes, superficies (curvas, C), líneas (aristas, A) y puntos (vértices, V).

La ecuación topológica fundamental fue propuesta por Euler en el siglo XVII.

$$C + A = V - 2 \quad \rightarrow \text{para tres dimensiones}$$

Un siglo después, Schaeffli propone una generalización de ésta: topológicamente existen 16 formas de arreglar en tres dimensiones los átomos, a estas formas se les denomina "redes de Bravais".

Entre algunas de ellas se pueden citar algunas como: cúbica simple, como el NaCl, FCC (Face centered cubic), como el cuarzo, BCC (body centered cubic), tetragonal, tetragonal centrada en la cara, tetragonal centrada en el cuerpo, etc.

La estructura topológica influirá en la resistencia de un material, incrementándola cuando la estructura sea más compleja y viceversa. En el caso de las arcillas, la estructura puede llegar a ser muy grande debido a su estructura.

A.13 Máquinas térmicas

Las máquinas térmicas fueron inventadas por James Watt en el siglo XVIII.

Se denomina efecto Joule a un proceso termodinámico en el cual el trabajo no se conserva totalmente, sino que parte de él se transforma en calor. Por consiguiente, según Watt, el calor puede convertirse en trabajo.

Una máquina térmica es un aparato que al tener un gas, líquido o sólido sobrecalentado, se dejaba que éste se expandiera; luego al expandirse generaba un movimiento de un pistón. La expansión hace que el gas (o sólido o líquido) se enfríe y se contraiga. Finalmente se vuelve a calentar el gas y se repite el ciclo.

La eficiencia termodinámica, ξ , de una máquina térmica se define como el trabajo que es capaz de realizar, W, entre el calor que recibe, q.

2. Luego el gas, aislado del reservorio caliente, se enfría de θ_2 a θ_1 y se expande reversiblemente y adiabáticamente ($q=0$) de V_2 a V_3 , realizando un trabajo W_2 .
3. El gas se pone en contacto con el reservorio caliente en θ_2 , por lo que se comprime reversiblemente e isotérmica, manteniendo θ_2 , de V_3 a V_4 , llevando a cabo un trabajo W_3 y pasando calor q_1 al reservorio menos caliente.
4. Finalmente, el gas, aislado de los reservorios calientes, se calienta de θ_1 a θ_2 y se comprime reversiblemente y adiabáticamente ($q=0$) de V_4 al volumen inicial V_1 , realizando un trabajo W_4 .

La primera ley de la termodinámica requiere que en un proceso cíclico $\Delta U = 0$. Ahora ΔU es la suma de todos los calores absorbidos por el gas, $q=q_2+q_1$, más la suma de todos los trabajos realizados sobre el gas, $W=W_1+W_2+W_3+W_4$.

$$\Delta U = q + W = q_1 + q_2 + W = 0$$

El trabajo producido por la máquina es igual, por consiguiente, al calor recibido del reservorio caliente menos el calor emitido al reservorio menos caliente: $-W=q_2-(-q_1)=q_2+q_1$.

La eficiencia total de la máquina es igual al trabajo obtenido entre el calor proporcionado:

$$\xi = \frac{-W}{q} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} \quad (\text{A.39})$$

De hecho, se vuelve a comentar que para que $\xi=1$, q_1 debe ser cero; de aquí se tiene que "máquina de movimiento perpetuo de la especie" se denomina a la imposibilidad de convertir todo el calor en trabajo.

En el caso de los suelos, las arcillas son un ejemplo de una máquina térmica con diferentes eficiencias al sufrir expansiones y contracciones.

A.15 Segunda ley de la termodinámica (principio de Thomson)

La segunda ley de la termodinámica puede expresarse de varias formas equivalentes:

Según el principio de Thomson, "Es imposible construir una máquina que, trabajando en un ciclo, tenga como único efecto obtener calor de un reservorio y convertirlo todo en calor".

Según el principio de Clausius: "Es imposible construir una máquina que, trabajando en un ciclo, tenga como único efecto transmitir el calor de un cuerpo menos caliente a otro más caliente.

Se puede suponer entonces que cualquier ciclo reversible puede existir si es más eficiente que cualquier otro que opere entre dos temperaturas iguales, lo que conduce a una contradicción directa de la segunda ley de la termodinámica. Por consiguiente, se puede concluir que "todo ciclo Carnot reversible llevado a cabo entre la misma temperatura inicial y final debe tener la misma Eficiencia". En caso de que los ciclos sean reversibles, la eficiencia es la máxima posible; además, ésta es independiente de cualquier sustancia trabajable y es una función solo de las temperaturas de trabajo:

$$\xi = g(\theta_1, \theta_2) \quad (\text{A.40})$$

A.16 Escala termodinámica de la temperatura

William Thomson (Kelvin) fue el primero en utilizar la segunda ley para definir una escala termodinámica de la temperatura, la cuál es completamente independiente de cualquier sistema termodinámico específico del que se esté tratando. De las dos ecuaciones anteriores se puede escribir la eficiencia, ξ , de un ciclo reversible Carnot, independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo,

$$\xi = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = g(\theta_1 + \theta_2) \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} = g(\theta_1 + \theta_2)$$

$$\frac{q_1}{q_2} + \frac{q_2}{q_2} = \frac{q_1}{q_2} + 1 = g(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{q_1}{q_2} = g(\theta_1, \theta_2) - 1 = f(\theta_1, \theta_2) \quad (\text{A.42})$$

Si se consideran ahora dos ciclos Carnot compartiendo una isoterma en θ_2 , como se muestran en la figura A.7. De aquí tenemos que el calor absorbido por el fluido en expansión a lo largo de las isotermas en θ_1, θ_2 y θ_3 es q_1 , q_2 y q_2 , respectivamente.

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \quad \frac{q_2}{q_3} = f(\theta_2, \theta_3) \quad \frac{q_1}{q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

por lo tanto:

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2)f(\theta_2, \theta_3) \quad (\text{A.43})$$

Como θ_2 es una variable independiente, la única forma en que esa relación se cumpla es que la función $f(\theta_1, \theta_2)$ tenga una forma especial:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)}$$

donde $F(\theta)$ es una función arbitraria de la variable singular θ . Por consiguiente,

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \quad (\text{A.44})$$

William Thomson (Lord Kelvin) decidió utilizar ésta relación como el fundamento de su escala termodinámica de temperatura. Él tomó las funciones $F(\theta_1)$ y $F(\theta_2)$ para definir la función termodinámica de temperatura T . Así que, la relación de la temperatura en la escala Kelvin es igual a la relación entre el calor absorbido y el calor devuelto en el trabajo de un ciclo reversible Carnot.

$$\frac{q_2}{-q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{A.45})$$

Se tiene entonces que la eficiencia de un ciclo será:

$$\xi = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (\text{A.46})$$

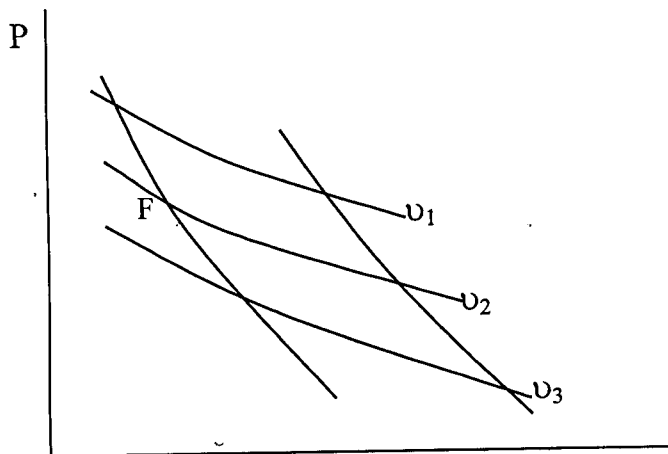


Figura A.7. Dos ciclos Carnot que comparten la isoterma de θ_2 .

Ejemplo: Si se tiene una fuente de calor a 393°K y una pileta a 293°K , la eficiencia máxima térmica es $100/393=25.4\%$. Si la fuente de calor está a 493°K y la pileta se mantiene en 293°K , la eficiencia se incrementa en $200/493=40.6\%$.

Para el caso de un ciclo de refrigeración, la eficiencia máxima debe ser como un ciclo reversible Carnot que trabaje como una bomba de calor. En este caso, la eficiencia ξ' debe ser:

$$\xi' = \frac{q_1}{w + q_1} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{A.47})$$

Ejemplo: ¿Cuál es la eficiencia máxima de un refrigerador que se quiere mantener a 0°C en un cuarto que está a 22°C ?

Primero se convierten ambas temperaturas a $^{\circ}\text{K}$, por lo que $T_1=0^{\circ}\text{C}=273^{\circ}\text{K}$ y $T_2=22^{\circ}\text{C}=295^{\circ}\text{K}$. Sustituyendo estos valores en la fórmula de eficiencia, se tiene:

$$\xi' = \frac{T_1}{T_2} = \frac{273}{295} = 0.925 \rightarrow \underline{\underline{92.5\%}}$$

A.17 Entropía

Del teorema de Carnot, para un ciclo reversible Carnot entre T_2 y T_1 puede escribirse como sigue:

$$\xi = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 + \frac{q_1}{q_2}$$

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0 \quad (\text{A.48})$$

Si se extiende este teorema a cualquier ciclo reversible, se demuestra que la segunda ley conduce a una nueva función de estado, la entropía.

La figura A.8 muestra un proceso general cíclico ANA representado en un diagrama PV. Se debe suponer en el ciclo un sistema de adiabasis, este sistema puede dibujarse tan estrecho como se desee, por lo que se puede dividir el ciclo general en un conjunto de ciclos con partes infinitesimales tal como AA' y BB', unidos por pares de adiabasis. Luego, se pueden prever un gran número de reservorios a temperaturas sucesivas que difieran solo por cantidades infinitesimales; el calor se transfiere a través de los reservorios cuando la sustancia de trabajo se coloca sucesivamente en contacto con ellos, así es como atraviesa el ciclo.

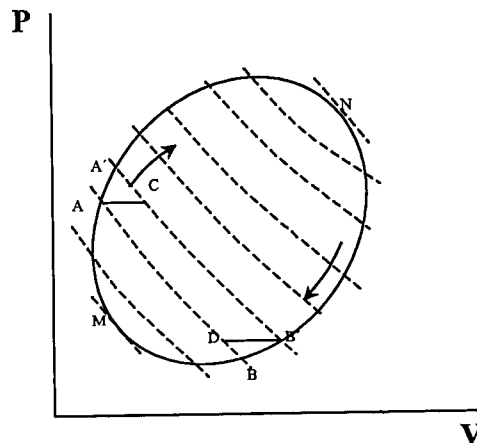


Figura A.8. Un proceso general cíclico ANA en un diagrama PV que es atravesado por una serie de adiabasis mostrados con las líneas discontinuas.

Ahora se dibuja una isoterma infinitesimal en T_2 de A a C, se tiene que dq_2 es el calor que se transfiere a lo largo de AA' y dq_2' es el correspondiente al segmento AC. Entonces, si se mueve del punto A al C existe un cambio de calor de dq_2 a dq_2' , por lo que el calor total será:

$$\Delta q = dq_2' - dq_2$$

Si se aplica la Primera Ley de la Termodinámica a un ciclo infinitesimal AA'CA, se encuentra que:

$$\begin{aligned}\Delta q &= dw \\ dw &= dq_2' - dq_2\end{aligned}$$

donde dw es el área del ciclo pequeño; por consiguiente se puede decir que el calor transmitido a la sustancia de trabajo en cada tira del ciclo (definidos por un par de adiabasis adyacentes) es igual al transferido en un proceso isotérmico. Este mismo argumento se aplica a dq_1 y dq_1' en el otro extremo del sistema, ciclo BB'D.

$$dw = dq_1' - dq_1$$

Como ACB'D es un ciclo de Carnot, y AA'C y BB'D son parte de él, se puede escribir:

$$\frac{dq_1}{T_1} + \frac{dq_2}{T_2} = 0$$

Si se procede de la misma manera con cada una de las trayectorias de un ciclo general comprimido Carnot, se tiene que para un ciclo completo:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad (\text{reversible}) \quad (\text{A.49})$$

Esta ecuación es válida para cualquier proceso cíclico reversible. Lo anterior quiere decir que si se tiene un ciclo termodinámico cerrado, existe una cantidad que se conserva, independientemente de los cambios de calor, temperatura y presión y de todas las otras variables termodinámicas, esta cantidad es $\frac{dq}{T}$ y se denomina ENTROPÍA (S).

$$\begin{aligned}dS &= \frac{dq}{T} \\ \oint dS &= 0\end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

Si el sistema no fuera cerrado, $\oint ds \neq 0$, es decir, la entropía no se conserva, motivo por el cual se piensa que S es una medida del desorden.

Para un cambio de estado de A a B,

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dq}{T} \quad (\text{A.51})$$

$$\oint dS = \int_A^B dS + \int_B^A dS = S_B - S_A + S_A - S_B = 0$$

A.18 Combinación de la primera y segunda ley

De la primera ley se tiene que $dU = dq + dw$, luego $dw = -PdV$, con signo negativo porque es el trabajo sobre el sistema y la ecuación de entropía $\frac{dq}{T} = dS$, entonces $dq = TdS$, por consiguiente:

$$dU = Tds - PdV \quad (\text{A.52})$$

donde $\oint ds = 0$ corresponde a la segunda ley de la termodinámica. Esta relación se aplica a cualquier sistema de composición constante en el cual solo el trabajo PV sea contemplado. Si se considera U como una función de S y de V, $U(S,V)$,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Si comparamos esta última ecuación con la primera ley de la termodinámica, se obtiene una nueva ecuación para la temperatura y para la presión:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (\text{A.53})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (\text{A.54})$$

A.19 Cambios de entropía en un gas ideal

Los cálculos de los cambios de entropía en un gas ideal es particularmente simple debido a que $(\partial U/\partial V)_T = 0$ y los términos de energía debido a fuerzas de cohesión nunca necesitan considerarse. Para un proceso reversible en un gas ideal, la primera ley requiere que:

$$dq = dU + PdV = C_V dT + \frac{nRTdV}{V} \quad \text{Ecuación de estado de un gas ideal}$$

Por lo tanto,

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \quad (\text{A.55})$$

Integrando

$$\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} dS = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{A.56})$$

Para el caso particular de un cambio de temperatura a volumen constante, el incremento en la entropía con el incremento en temperatura es, por lo tanto:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} \quad (\text{A.57})$$

Si la temperatura de 1 mol de un gas ideal con un $C_v = 12.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ se duplica, la entropía se incrementa en $12.5 \ln 2 = 8.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Para el caso de una expansión isotérmica, la entropía será:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} = nR \ln \frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}} \quad (\text{A.58})$$

Si 1 mol de un gas ideal se expande al doble de su volumen original y $n=1$, su entropía se incrementa en $R \ln 2 = 5.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

A.20 Cambios de entropía asociados a cambios de fase

Un ejemplo claro de un cambio de fase es la fusión de un sólido. A presión constante, el punto de fusión es una temperatura definitiva T_m en la cuál la fase sólida y líquida están en equilibrio. Para cambiar del estado sólido al líquido, se debe adicionar calor al sistema. Mientras la fase sólida y líquida se encuentren presentes, el calor absorbido no cambia la temperatura del sistema, pero es absorbido por el sistema como *calor latente de fusión* ΔH_m de la fase sólida. Debido a que los cambios ocurren a presión constante, el calor latente es igual a la diferencia en entalpía entre la fase líquida y sólida, por mol de sustancia:

$$\Delta H_m = H(\text{líquido}) - H(\text{sólido})$$

En el punto de fusión, la fase líquida y sólida existen simultáneamente en equilibrio. La adición de poco calor podría fusionar algo del sólido, su remoción

podría solidificar algo del líquido, pero el equilibrio entre sólido y líquido puede mantenerse. El calor latente en el punto de fusión es necesariamente un calor reversible debido a que el proceso de fusión sigue una trayectoria que consiste de estados sucesivos de equilibrio. Por lo tanto, se puede evaluar la entropía de fusión ΔS_m en el punto de fusión aplicando directamente $\Delta S = q_{rev}/T$, que se utiliza para cualquier proceso reversible isotérmico:

$$S(\text{líquido}) - S(\text{sólido}) = \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (\text{A.59})$$

Por ejemplo, ΔH_m para el hielo es de $5980 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, así que $\Delta S_m = 5980/273.2 = 21.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Similarmente, la entropía de vaporización ΔS_v , el calor latente de vaporización ΔH_v , el punto de ebullición T_b , se relacionan con:

$$S(\text{vapor}) - S(\text{líquido}) = \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} \quad (\text{A.60})$$

A.21 Teoría cinética

Según la teoría cinética, tanto la temperatura como la presión son dos manifestaciones de movimiento molecular. La temperatura es una medida del promedio de la energía cinética traslacional de las moléculas, y la presión es la fuerza promedio resultante de impactos repetidos de moléculas con paredes contenedoras.

El modelo más simple de un gas de teoría cinética supone que el volumen ocupado por las moléculas puede ser escaso comparado con el volumen total. Se supone también que las moléculas se comportan como esferas rígidas, sin fuerzas de atracción o repulsión entre ellas excepto durante los contactos de algunas colisiones. Un gas que sigue un modelo de teoría cinética se denomina gas *perfecto*.

A.22 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X tiene dos objetivos principales:

- analíticamente para la identificación de compuestos desconocidos y para la identificación y a veces cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas.
- estructuralmente para suministrar información sobre la constitución de los compuestos individuales.

Todo cuerpo sólido está constituido de átomos, iones o moléculas, estrechamente ligados en forma de una masa coherente, donde los átomos individualmente, sólo tienen una capacidad limitada de movimiento con relación a los demás, esto es, ocupan posiciones fijas; si estas posiciones se repiten a intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina, en caso contrario se denomina amorfa.

Los rayos X son ondas electromagnéticas que se difractan por cristales, igual que le sucede a la luz a través de una rendija. El arreglo regular de átomos o iones en un sólido cristalino es espaciado y corresponde dimensionalmente a la longitud de onda de los rayos X, y por lo tanto para sólidos que no son cristalinos (amorfos), la difracción de rayos X no funciona. El principio de la difracción de los rayos X es el siguiente: cuando un haz de rayos X pasa a través de un sólido cristalino encuentra varios grupos de planos paralelos de átomos, el haz difractado se anula a menos que se encuentre en fase, la condición se describe por la ecuación de Bragg y la figura A.9.

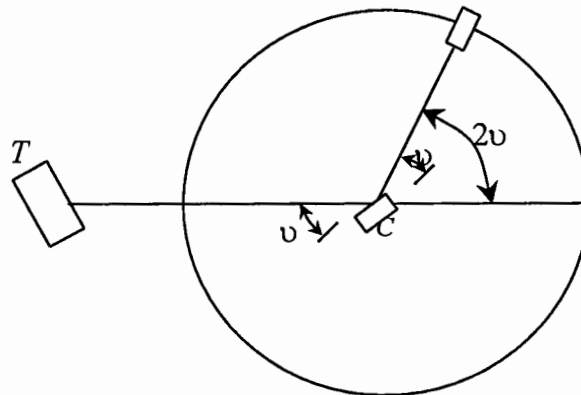


Figura A.9. Difractómetro de Bragg

La figura A.10(a) ilustra tres diferentes ondas de seno, todas ellas empiezan en el mismo punto en sus ciclos. Las ondas están en fase cuando la cresta de cada onda coincide, la suma de las tres ondas es una mucho más grande con el mismo período (distancia entre crestas sucesivas) tal como la original pero con tres veces más de intensidad. Las tres ondas situadas a la derecha son idénticas a las mencionadas, excepto que estas están fuera de fase, cada onda empieza en puntos diferentes en su ciclo en relación con las otras, por lo tanto la cresta de la suma de las tres ondas no es tan grande ni coincide tampoco, toma en cuenta los aspectos positivos y negativos de las tres ondas por separado y se aproxima a cero (Gadzen, 1975).

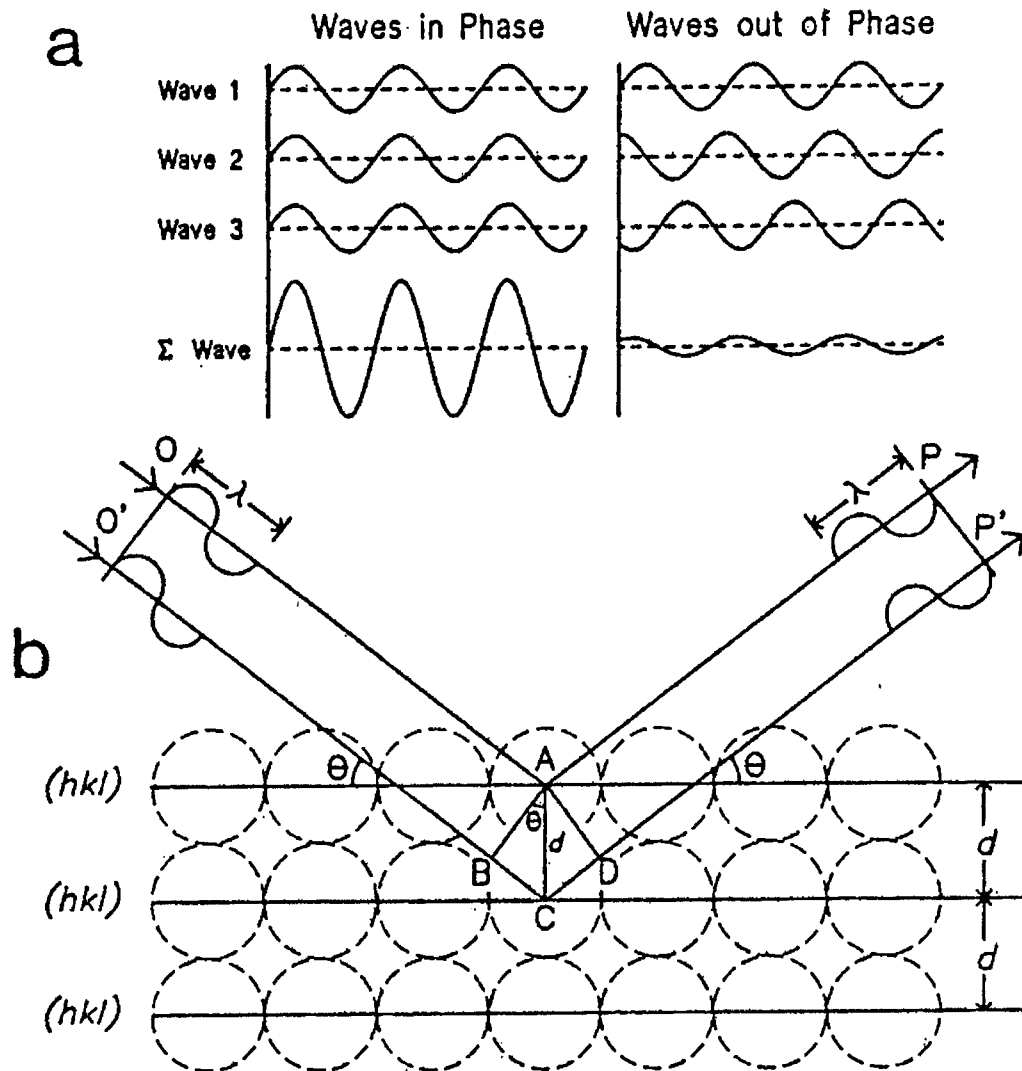


Figura A.10 (a) Ondas en fase y fuera de fase, (b) Geometría de la analogía de reflexión Bragg.³

En la difracción de rayos X, una interferencia constructiva ocurre cuando muchas ondas se encuentran en fase, la energía de la onda, producto de la suma de todas, se detecta por el difractómetro; en cambio, una interferencia destructiva ocurre cuando las ondas están fuera de fase, en este caso no se detecta energía.

Las reflexiones de un patrón de difracción de rayos X corresponden a las áreas donde ocurre una interferencia constructiva. La ley de Bragg relaciona la posición de estos picos con las distancias entre los planos de los átomos en el cristal; esta información junto con las intensidades de las reflexiones se utiliza luego para identificar las fases de los minerales y determinar las estructuras cristalinas.

³ Llevada a cabo por difracción de rayos X en cristales (después de Azároff, 1968).

En el difractómetro de rayos X de Bragg, la radiación X del tubo T incide sobre el cristal C, que está montado de manera que puede ser rotado; el ángulo de rotación se mide en la escala del instrumento. Rotando el cristal es posible enfocar el haz coherente dispersado de cada conjunto de planos a la cámara de detección D. La respuesta de un detector, una cámara de ionización, en varios ángulos de rotación puede registrarse para obtener un patrón de picos para varios valores de θ , puede calcularse el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{A.61})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre los planos.

En la práctica, los valores de θ se pueden medir y la longitud de onda de los rayos X es conocida, por lo tanto se pueden calcular los valores de d que están relacionados con las dimensiones y simetría de la celda donde se lleva a cabo la difracción, la intensidad del haz difractado en cada dirección se puede medir y la estructura completa del sólido se puede determinar.

Una vez que se obtiene el difractograma, se observan el conjunto de reflexiones resultantes, las cuales de acuerdo a la longitud de onda de los rayos X, pueden identificar a los compuestos cristalinos presentes en el sólido.

En resumen, la difracción de rayos X (XRD) se utiliza para identificar fases minerales desconocidas y para determinar estructuras cristalinas. Los minerales en suelos se estudian generalmente utilizando el método de difracción de polvos. Una muestra de polvo, con partículas generalmente menores de 50 micras en diámetro, se coloca en un difractómetro para ser irradiadas con rayos X. Luego, se grafica la intensidad de los rayos X difractados versus el doble del ángulo de difracción, 2θ . Finalmente, se aplica una relación matemática muy sencilla llamada ley de Bragg que relaciona las reflexiones de la gráfica de rayos X con las distancias entre los planos de difracción de los átomos dentro de los cristales (Gadzen, 1975).

A.23 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido MEB se emplea en el estudio de la superficie de los sólidos a gran ampliación, obteniéndose así información sobre la morfología, la topología, el tamaño de partícula y otras características importantes de una muestra. Con el microscopio electrónico de barrido se irradia con electrones una cierta región de la especie en estudio y se obtiene una imagen de la superficie de la muestra, tan pronto como los electrones inciden sobre la muestra, en una pantalla fluorescente.

En MEB son de gran interés las señales emitidas por los electrones secundarios y por los electrones retrodispersados, ya que la emisión de electrones secundarios permite la obtención de imágenes en pantalla con una alta resolución. La apariencia tridimensional, así como el sombreado que da los relieves a las imágenes creadas, es debida a los electrones secundarios.

Existen varias maneras de formar imágenes en un microscopio electrónico, las cuales dependen de la información que se quiera extraer de la muestra observada, es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan determinan diferentes modos de análisis y por ende diferentes instrumentos detectores. No obstante, podemos decir que la forma de obtener un haz de electrones es prácticamente la misma para todos los microscopios y la diferencia entre éstos estriba en el sistema de formación de imagen (Booker, 1970).

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos, los cuales podemos representar en la figura A.11. Todas estas señales que nos envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por dispositivos adecuados en cada caso; la importancia de esto es que cada uno de los fenómenos provee distinta información acerca del material estudiado, la naturaleza de dichos fenómenos es la siguiente:

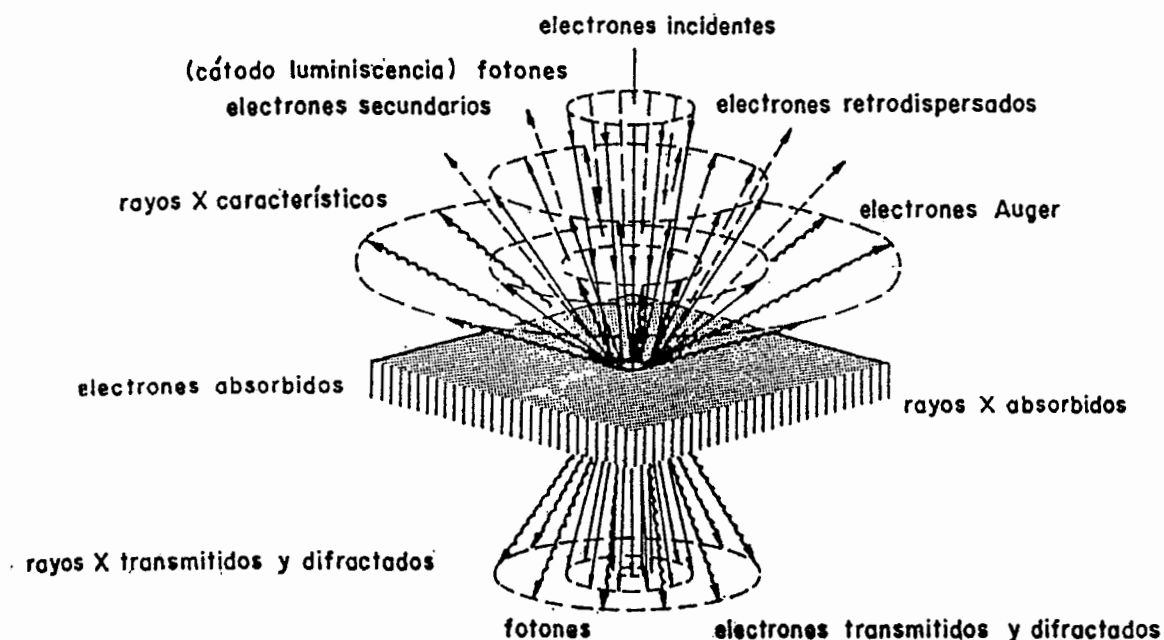


Figura A.11. Interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.

- a) Electrones retrodispersados. Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica de los átomos de la red; por lo tanto su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de

electrones dispersados en un ángulo dado dependerá de la sección del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barreos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de los electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea adsorbido, entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman el sólido, esto nos permite determinar zonas de diferente composición en el material.

- b) Electrones secundarios. Son originados por el sólido y emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo en relación al haz inicial. Estos pueden ser recolectados colocando una placa a un potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho.
- c) Electrones absorbidos. Los electrones que pierden tal cantidad de energía y que no pueden salir del sólido se pueden detectar si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra.
- d) Rayos-X característicos y electrones Auger. Es de esperarse que se emitan rayos-X característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que si utilizamos algún espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración, es decir podremos efectuar un análisis químico. Puede suceder que como alternativa el átomo excitado regresara a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos-X; tales electrones, también llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos de energía y por lo tanto pueden usarse para un análisis químico análogo.
- e) Electrones transmitidos y difractados (microscopía electrónica de transmisión). Estos son los electrones del haz incidente que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de los electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión (Booker, 1970).

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación:

- emisorio
- reflectivo
- absorptivo
- transmisivo
- rayos X

- catodoluminiscencia
- conductividad inducida por el haz

seleccionado el detector a propósito para cada caso, figura A.12. Cuando se usa en modo transmisor el aparato se denomina STEM.

Para describir un SEM, nos referimos a la figura A.12, donde se muestran esquemáticamente las partes que se necesitan para la formación de una imagen en un SEM.

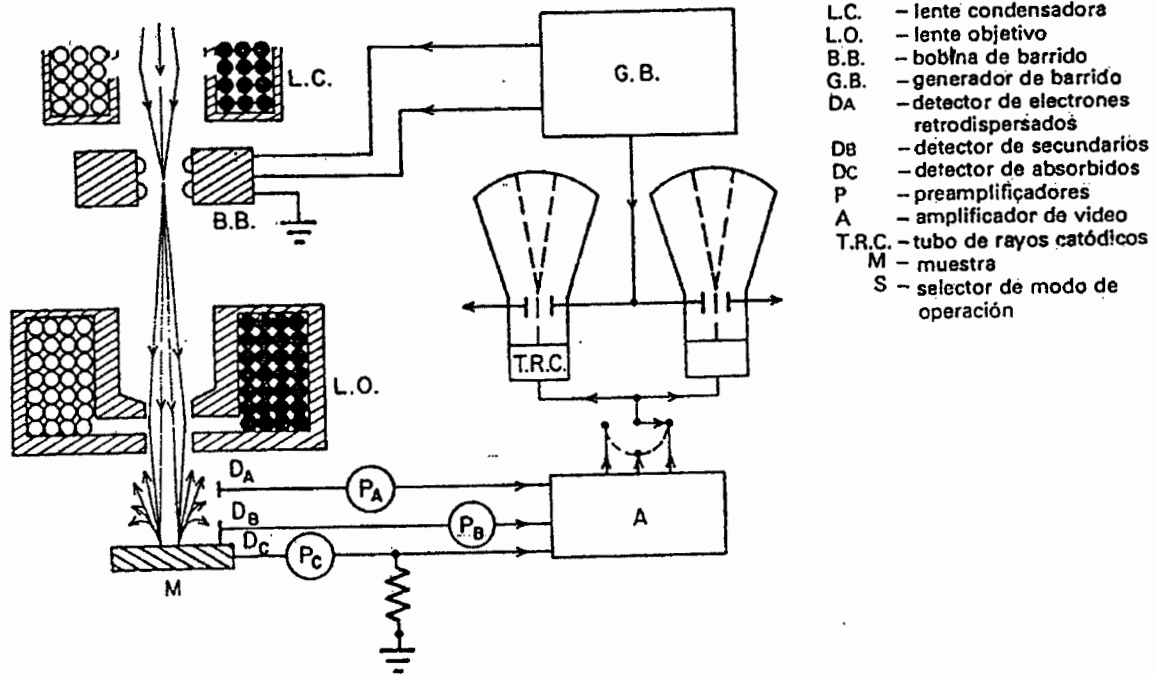


Figura A.12 Diagrama del sistema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

Ante todo, debemos enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra ($\sim 100\text{\AA}$), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente, llamada objetivo, los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, en general éstos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancia de hasta 10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que deflexa tanto al haz incidente como al haz del TRC sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor), de manera que a cada punto del área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra (Booker, 1970).

A.24 Análisis térmico

En el año de 1969 el comité de nomenclatura de la confederación internacional de análisis térmico (CIAT) definió como análisis térmico a un grupo de técnicas instrumentales en el cual una propiedad física de la sustancia (muestra) es sometida a un programa de control de la temperatura. Otra definición similar es la de Wendlandt quien afirma que "los métodos de análisis térmico son técnicas en las cuales se registra algún parámetro físico de un sistema como función dinámica de la temperatura".

El esquema de un equipo de análisis térmico convencional, figura A.13 consiste en medir simultáneamente tres parámetros básicos: La temperatura de la muestra (T) usando un termopar, el tiempo (t) mediante un cronómetro y la propiedad física x que depende de la técnica seleccionada, usando un medidor de x.

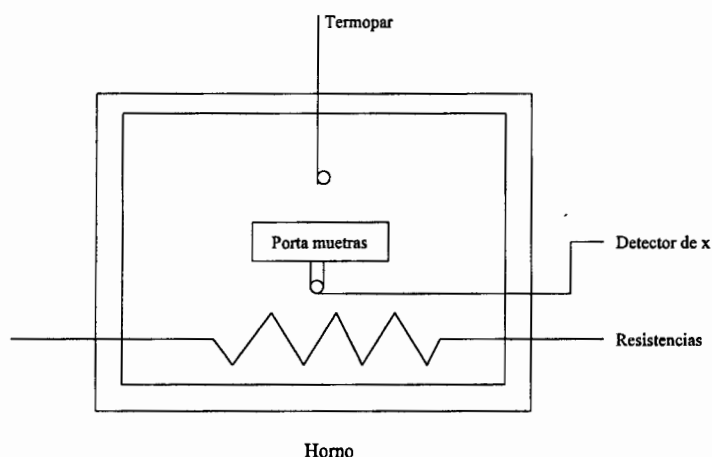


Figura A.13. Esquema general de un equipo de análisis térmico

Algunas de las técnicas termoanalíticas más importantes son: análisis termogravimétrico (ATG), termogravimetría derivativa (TGD), análisis térmico diferencial (ATD), calorimetría diferencial de barrido (CDB), análisis termomecánico (ATM), reducción a temperatura programada (RTP). Así, de esta forma se pueden citar infinidad de técnicas de análisis térmico que se ajusten a la definición antes mencionada.

Debe resaltarse que en la mayor parte de los casos, la utilización de una técnica de análisis térmico puede no proporcionar la información suficiente sobre un sistema dado. Al igual que otros métodos analíticos, puede ser necesaria información complementaria proporcionada por otras técnicas, termoanalíticas o no (Carreto, 1998).

A.24.1 Análisis térmico diferencial, ATD

Esta técnica se basa en el registro de la diferencia de temperatura ΔT entre una muestra y una referencia inerte, como una función de la temperatura cuando la muestra experimenta cambios físicos o químicos.

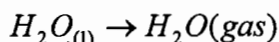
De forma general el ATD consiste de un horno en el que se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una de ellas (muestra problema) es capaz de experimentar cambios físicos o químicos con la temperatura; la otra sustancia (muestra de referencia) es térmicamente estable (inerte) en el intervalo de temperatura a estudiar. Cuando se produce alguna reacción o cambio físico, se establece una diferencia de temperaturas entre las muestras. Tal diferencia ΔT , se mide como una función de la elevación o disminución de la temperatura T del portamuestra a medida que la temperatura se eleva uniformemente. De este modo se tiene que:

$$\Delta T = f(T)$$

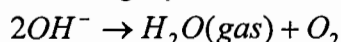
También es posible que la diferencia de temperatura se registre como una función del tiempo (dT/dt) si se cumple que el horno se calienta a una velocidad constante.

La diferencia de temperatura entre la muestra que experimenta cambios y el material de referencia, térmicamente estable, se debe esencialmente a:

-Reacciones endotérmicas, en las que se absorbe calor durante la reacción como, por ejemplo, en las arcillas tales reacciones se deben a la evaporación del agua generada por la deshidratación:



o a la deshidratación de las láminas grupos OH^- estructurales



o a cambios de fases o transformaciones polimórficas.

-Reacciones exotérmicas, en las que se cede calor en la reacción. Tales efectos se producen en la combustión de compuestos orgánicos, oxidación de sulfuros, desarrollo de nuevas fases cristalinas, nucleación y cristalización entre otros.

El ATD es un método simple, rápido y de costo relativamente bajo; es útil como criterio diagnóstico en sustancias que no pueden ser analizadas por otros métodos como es el caso de minerales no cristalinos presentes en un suelo (Carreto, 1998).

Experimentalmente se puede observar que la temperatura de la muestra o de la referencia es menor que la temperatura de los alrededores (horno). De forma

general, la temperatura de la muestra a estudiar puede expresarse de la siguiente forma:

$$T_M \cong T_B - \beta_M (mc / K)_M$$

donde T es la temperatura, β la velocidad de calentamiento, m la masa, c la capacidad calorífica, k conductividad térmica, M muestra en estudio, B bloque de calentamiento.

También suponiendo una referencia térmicamente inerte, podemos expresar la temperatura de la referencia de la siguiente forma:

$$T_R = T_B - \beta_R (mc / K)_R$$

donde R es la referencia. La diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia puede escribirse como:

$$\Delta T = T_M - T_R \cong \beta_M (mc / K)_M - \beta_R (mc / K)_R$$

Los elementos del equipo empleado están dispuestos de forma tal que las velocidades de calentamiento de la muestra y de la referencia son iguales, de manera que de forma aproximada podemos plantear que:

$$\Delta T \cong (mc / K)_M - (mc / K)_R \quad (\text{A.62})$$

Es necesario aclarar que las expresiones anteriores son aproximaciones y debido a esto en algunos casos no son dimensionalmente homogéneas (Carreto, 1998).

La ecuación anterior indica que si la masa, la capacidad calorífica y la térmica de la muestra y de la referencia son iguales ΔT es cero; si en este caso se grafica ΔT como función de la temperatura de la muestra, se obtendría una recta horizontal. Si la masa, la capacidad calorífica o la conductividad térmica de la muestra y la referencia son diferentes, pero no varían con la temperatura, ΔT será una constante positiva o negativa como se muestra en la figura A.14.

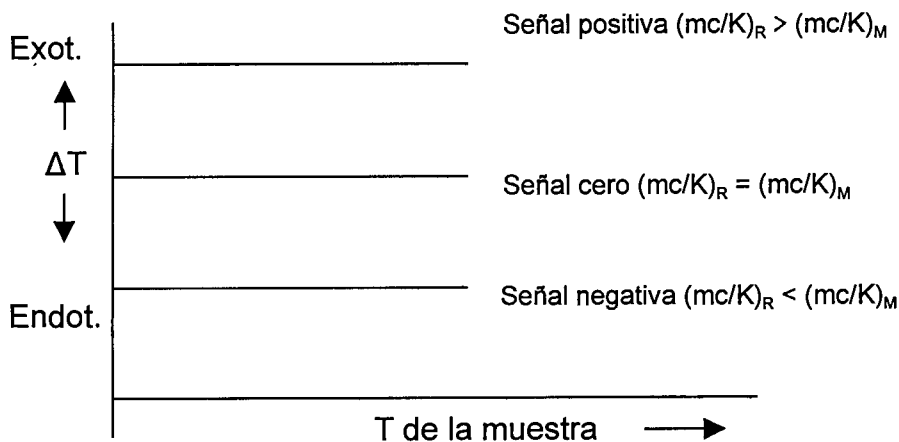


Figura A.14 Curvas con ΔT constante

Sin embargo, las restricciones operacionales e instrumentales limitan las posibilidades de aplicaciones cualitativas más importantes que pueden tener influencia en análisis realizados por esta técnica:

- a) Factores instrumentales: forma y tamaño del horno, geometría del portamuestra y del horno, atmósfera dentro del horno, material del crisol utilizado, velocidad de calentamiento y posición de los termopares.
- b) Factores relacionados con la muestra: tamaño de partícula, conductividad térmica, capacidad calorífica, grado de compactación, masa de la muestra, variación de volumen con la temperatura.

Las diferencias de temperaturas que se presentan entre el material inerte y la muestra durante el calentamiento se miden mediante un sistema termométrico capaz de registrar pequeñas diferencias de temperatura.

El sensor de temperatura consiste de un termoelemento o termopar en oposición. Un par termoeléctrico consiste de una soldadura de dos metales diferentes, la cual produce espontáneamente una fuerza electromotriz (fem). La ley de las cadenas de Volta, señala que, en tanto la temperatura del circuito sea uniforme, la suma de las diferencias de potenciales es nula, pero cuando se mantiene una diferencia de temperatura entre dos partes del circuito, la ley no se cumple (efecto Peltier).

Si se colocan metales diferentes soldados como indica el esquema de la figura A.15, manteniendo una diferencia de temperatura, la fuerza electromotriz (fem) generada puede medirse mediante un milivoltímetro intercalado entre los extremos de los metales y se conoce como fuerza electromotriz termoeléctrica. La corriente eléctrica que se desarrolla, convenientemente amplificada, puede operar un registrador automático o un galvanómetro. El termopar desempeña el papel de termómetro sensible, capaz de detectar cambios de temperatura muy pequeños en la muestra a temperaturas elevadas (Carreto, 1998).

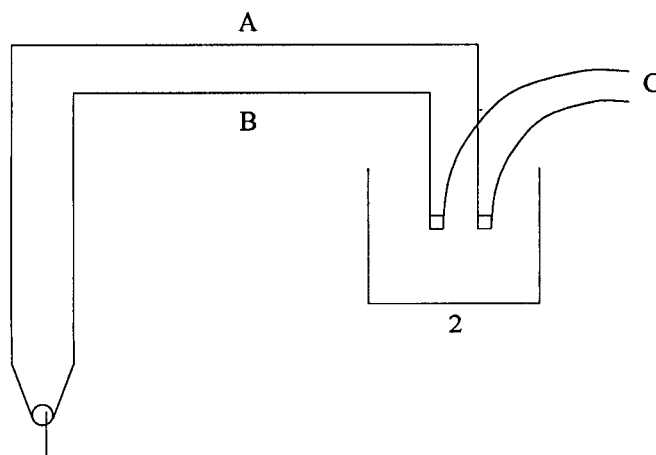


Figura A.15. Esquema del termopar simple.⁴

⁴ A y B son alambres, 1 es el punto de medición, 2 el punto frío y C los conductores de cobre.

Una muestra térmicamente estable o inerte, adyacente a la muestra de prueba, se calienta simultáneamente en el horno cuya velocidad de calentamiento es constante y lineal.

La diferencia de temperatura (ΔT) entre ambas muestras se registra de manera continua, si la muestra en estudio experimenta una reacción de absorción de calor, su temperatura será más baja que la de la referencia inerte, lo que indica que está ocurriendo una reacción endotérmica.

Si la muestra en estudio señala mayor temperatura que la referencia inerte, cede calor y ocurre una reacción exotérmica. Ambas reacciones, exotérmica (cuando se cede calor) y endotérmica (cuando se absorbe calor), son captadas por el instrumento que mide la fuerza electromotriz desarrollada (multímetro, galvanómetro, etc) y si un graficador reproduce gráficamente estas reacciones, desplazará el trazado de la curva hacia arriba o hacia abajo de la línea base de registro (Carreto, 1998).

Usualmente los desplazamientos hacia arriba indican reacciones exotérmicas y hacia abajo endotérmicas, aunque esto depende del convenio empleado en el equipo. Un ejemplo de termograma convencional se presenta en la figura A.16.

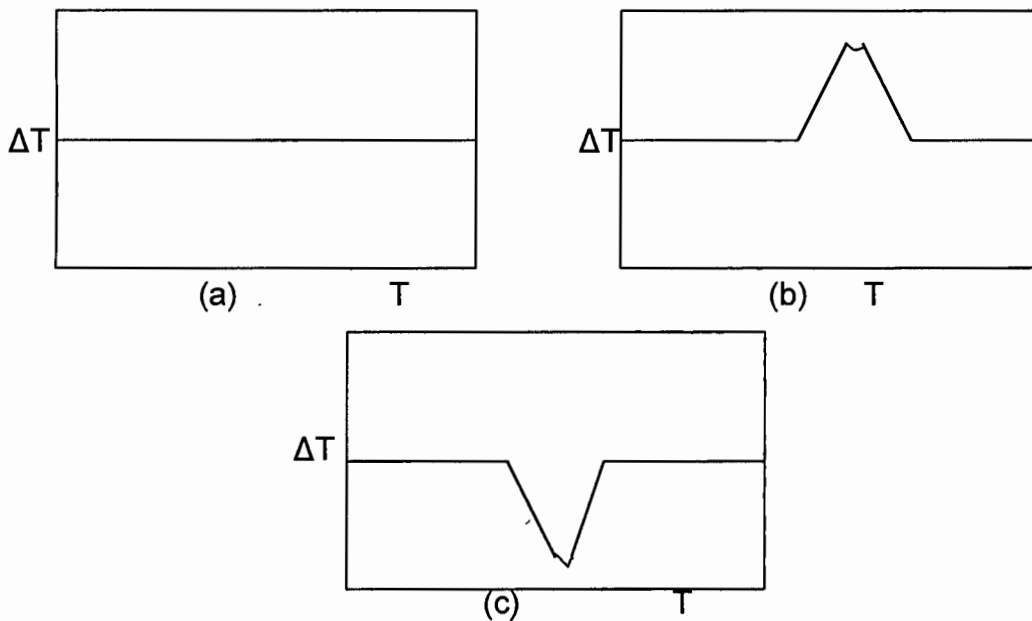


Figura A.16. Registro típico ΔT vs T (termogramas).⁵

⁵ (a) Línea base, la muestra no experimenta cambios, (b) Registro de una transformación exotérmica, (c) Registro de una transformación endotérmica.

Las diferencias de temperatura que se producen corresponden a cambios de calores netos, y por eso no pueden excluirse que se produzcan reacciones exotérmicas y endotérmicas simultáneamente. Una ausencia de picos en un registro de ATD no indica en forma categórica ausencia de reacciones, pues la producción simultánea de reacciones exotérmicas y endotérmicas anula las posibles señales de reacción.

A.24.2 Análisis térmico gravimétrico, ATG

En el año de 1915 Ondà construyó la primera termobalanza de utilidad práctica, la cual a partir de entonces ha sufrido una serie de transformaciones que multiplican sus posibilidades; esta técnica registra los cambios que se presentan en la masa de la muestra en forma continua en función de la temperatura (T) o del tiempo (t), previa programación lineal de la velocidad de calentamiento, el análisis dm/dT o dm/dt en función de la temperatura es lo que llamamos termogravimetría derivativa. Sin embargo, el principio de funcionamiento sigue siendo el mismo, en la figura A.17 se presenta una esquema clásico de dicho principio. La balanza generalmente opera bajo el principio de balance a cero y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente.

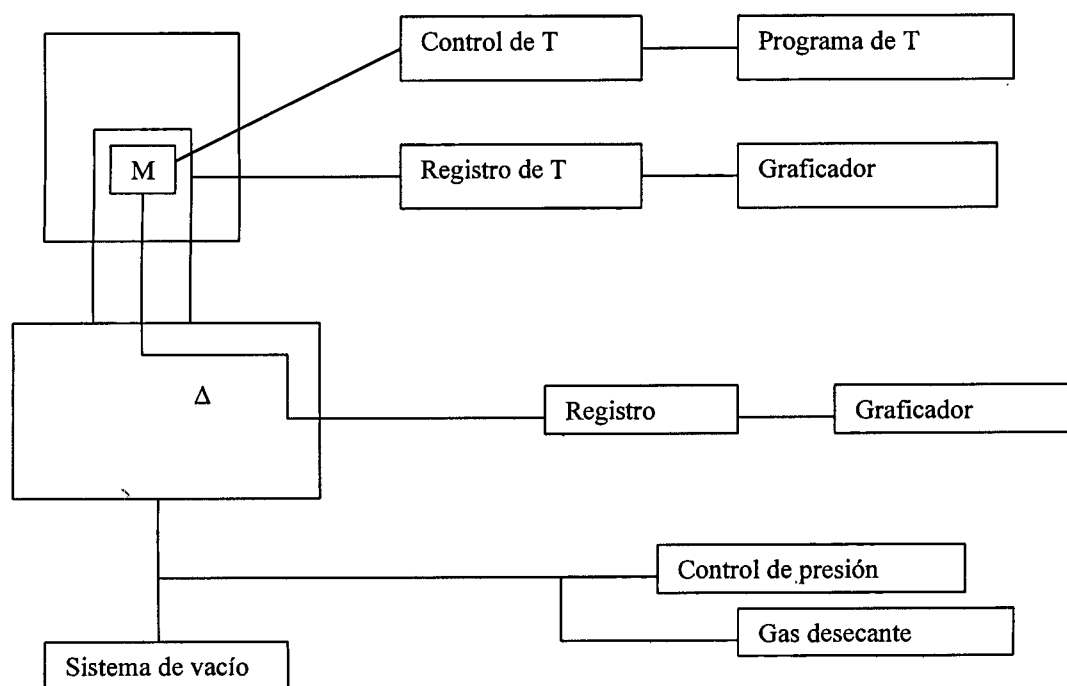


Figura A.17 Esquema de la termobalanza

En este equipo, la muestra (M) se calienta de forma que su temperatura aumente programadamente en el tiempo. El control de la temperatura se lleva a cabo

mediante termopares, es posible escoger entre diferentes velocidades de calentamiento o mantener constante la temperatura del horno. La variación de masa se registra de forma automática, conjuntamente con la temperatura de la muestra obteniéndose un gráfico de Δm vs t .

La termogravimetría es la técnica cuantitativa por excelencia, si bien las temperaturas de descomposición dependen de factores externos de la muestra, la variación total de masa Δm que se presenta en una transición determinada es un factor intrínseco de la muestra, independientemente de los factores físicos y de instrumentación, además Δm se puede determinar con una precisión y exactitud que solo depende de la balanza. Mediante el análisis de la curva TG, obtenida sin tomar precauciones especiales, es posible determinar los intervalos de temperaturas adecuados para diversos tratamientos térmicos en un material, la temperatura óptima de secado en muestras precipitadas para el análisis gravimétrico, así como la estequiometría de los diferentes procesos que se presentan en una reacción. Mediante la interpretación cuantitativa de las pérdidas de peso es posible elucidar la naturaleza de las fases intermedias y caracterizar las distintas etapas de la descomposición de un material. Otras de las aplicaciones importantes del análisis termogravimétrico es el estudio cinético de reacciones al estado sólido (Carreto, 1998).

La figura A.18 presenta un termograma TG teórico que implica una pérdida de masa, en este se indican dos temperaturas T_i , que es la temperatura inicial a la cual la sustancia perdió la mayor parte, y T_f que es la temperatura final donde la sustancia perdió la mayor cantidad de masa. Aunque T_i es la temperatura mínima en la cual se observa una variación de masa, no es en sí una verdadera temperatura de descomposición, pero puede considerarse como un índice de la estabilidad térmica de la muestra.

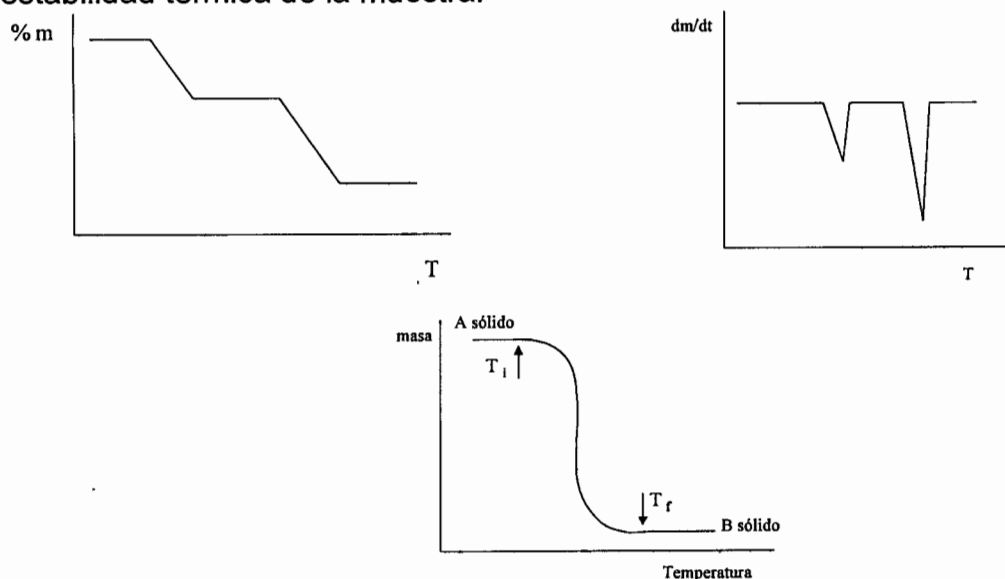


Figura A.18. Curva típica termogravimétrica

Para una velocidad de calentamiento lineal, la diferencia de $T_f - T_i$ es llamada intervalo de reacción. La estabilidad térmica se define como un término general e indica la capacidad de una sustancia para mantener inalterable sus propiedades al aumentar su temperatura. Al igual que en cualquier técnica instrumental, en la termogravimetría existen un gran número de factores que afectan la naturaleza y precisión de los resultados experimentales, estos pueden agruparse en dos (Carreto, 1998):

a) Factores instrumentales

- 1) Velocidad de calentamiento (V_c), si se trabaja a velocidades muy rápidas puede provocar que los intervalos de temperatura, correspondientes a la descomposición del material, se desplacen hacia valores de temperaturas más elevados, y por tanto disminuya la resolución de los procesos. A medida que la V_c aumenta, la masa disminuye rápidamente y la curva se desplaza a temperaturas más altas alternando su forma, dando lugar a pérdidas de masa incorrectas en más de un paso, lo que trae como consecuencia la interpretación errónea de que se ha formado un intermediario. Del mismo modo un aumento en la V_c puede no mostrar la formación de un intermediario, lo cual puede lograrse si se trabaja con velocidades de calentamiento bajas.
- 2) Atmósfera del horno. El efecto de la atmósfera depende de: el tipo de reacción, la naturaleza de los productos de descomposición y el tipo de atmósfera empleada. Generalmente, las muestras tienden a sufrir cambios drásticos en las temperaturas de reacción en función de la atmósfera a que es sometida.
- 3) Geometría del portamuestras y del horno
- 4) Composición del portamuestra (crisol)

b) Factores asociados con la muestra:

- 1) Tamaño de la partícula
- 2) Grado de compactación: El tamaño de partícula y el empaquetamiento de la muestra influyen directamente en la difusión de los gases desde o hacia la muestra; con respecto a lo anterior, la velocidad de reacción variará y con ella la forma de las curvas, así como los intervalos en los que tiene lugar un cambio de masa.
- 3) Naturaleza de la muestra.
- 4) Cantidad de la muestra: La masa de la muestra puede afectar a la curva de tres formas:
 Con el aumento de la masa aumentan las desviaciones para las reacciones endotérmicas y exotérmicas.
 El grado de difusión de un producto gaseoso en una atmósfera estática afecta parte de la muestra.
 Si la muestra es de baja conductividad térmica, con el aumento de la masa aumenta la extensión de los gradientes de temperaturas que

se forman a través de ella. Generalmente, cuando se quieren determinar compuestos intermediarios se prefiere una menor cantidad de muestra.

- 5) La posible solubilidad de los gases expelidos en los residuos de la descomposición.

A.25 Espectroscopia infrarroja

El estudio de la espectroscopia está dividido en espectroscopia de emisión y de absorción. Se obtiene un espectro de emisión por el análisis espectroscópico de una fuente de luz, puede ser una llama o un arco eléctrico. Este fenómeno es causado fundamentalmente, por la excitación de átomos por medios térmicos o eléctricos; la energía absorbida induce los electrones, que se encuentran en un estado fundamental, a un estado mayor de energía. El tiempo de vida de los electrones en esta situación metaestable es corta y vuelven a un estado de excitación más bajo o al estado fundamental; la energía absorbida se libera bajo forma de luz. La luz fluorescente y los colores obtenidos por el calentamiento de sales de determinados elementos en una llama son ejemplos de espectros de emisión.

Un espectro de absorción se obtiene colocando la sustancia entre el espectrómetro y una fuente de energía que proporciona radiación electromagnética en el intervalo de frecuencia. La principal consecuencia de la energía absorbida en la región infrarroja es el calor; de este modo, la temperatura de la sustancia o solución aumenta durante la determinación del espectro. La principal características de la energía absorbida en la región ultravioleta es la reemisión de luz.

El uso de los primeros espectrómetros implicó un procedimiento de laboratorio para determinar la intensidad de energía transmitida para un gran número de frecuencias establecidas. En los últimos veinte años, la instrumentación ha progresado de tal forma que se dispone de una gran variedad de instrumentos automáticos. La frecuencia se cambia continuamente y la energía transmitida se analiza automáticamente; se obtiene un gráfico que relaciona la frecuencia con la intensidad de la energía transmitida o absorbida. Estos instrumentos proporcionan un registro completo del espectro en un tiempo mínimo.

Para un cierto proceso de excitación, una molécula absorbe solo una pequeña cantidad de energía, es decir, absorbe radiación de una sola frecuencia. Si este fuera el caso con todas las moléculas de una sustancia, se observaría una serie de líneas de absorción. Sin embargo, un grupo de moléculas existen en estados vibracionales y rotacionales diferentes y cada estado difiere del otro en una cantidad de energía relativamente pequeña. Así, un grupo de moléculas absorbe

energía en una región restringida y da origen a una banda de absorción (Hernández, 1998).

Las interpretaciones de un espectro se fundamentan principalmente en correlaciones empíricas con extensas recopilaciones de datos. En consecuencia, una determinada absorción puede ser atribuida, con razonable seguridad, a un grupo particular o a una disposición de átomos dentro de la molécula. Cuando se investiga la estructura de un compuesto desconocido pueden utilizarse todos los métodos físicos a nuestro alcance, así como los métodos clásicos tradicionales.

La radiación infrarroja se refiere a aquella parte del espectro electromagnético entre las regiones del visible y del microondas, los espectros infrarrojos proporcionan numerosas bandas de absorción; muchas de las cuales pueden no ser asignadas con exactitud, pero algunas pueden proporcionar una buena información estructural sobre la molécula.

Los datos infrarrojos suelen representarse gráficamente con porcentaje de transmitancia, en vez de absorbancia, como es lo ordinario; además, muchos químicos prefieren utilizar la unidad de centímetros recíprocos (cm^{-1}) para la abscisa, en vez de la longitud de onda. Cuando se emplea la longitud de onda se expresa en las unidades convenientes de micrones (μ).

La radiación infrarroja de frecuencias menores de 100 cm^{-1} es absorbida y convertida por una molécula en energía de vibración molecular; esta absorción está cuantizada, por lo tanto, un espectro de rotación molecular consiste de líneas discretas. La radiación infrarroja en el rango de 10000 a 100 cm^{-1} es absorbida y convertida por una molécula en energía de vibración molecular, esta absorción está cuantizada, pero la vibración espectral aparece como bandas más que como líneas debido al cambio de energía rotacional que va acompañado del vibracional.

Los espectros de absorción infrarroja se obtienen, normalmente, colocando las muestras en un espectrómetro infrarrojo de doble luz y midiendo la intensidad relativa de la energía luminosa transmitida (o absorbida) contra la longitud de onda o número de onda (Hernández, 1998).

Las moléculas están formadas por paquetes de átomos rearrregados por fuerzas (valencia), estas moléculas no son una asociación rígida de átomos; es más, se puede comparar a un sistema en que esferas de diferentes masas representan los átomos de la molécula y unos resortes de longitudes variables corresponden a los enlaces químicos de la misma. Estos átomos vibran por su energía térmica, dando a toda la molécula una determinada vibración de resonancia. Existen dos clases de vibraciones fundamentales para las moléculas: *estiramiento* (stretching), en la cual la distancia entre dos átomos aumenta y disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace, y *deformación* (bending), en la cual la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original. Por

consiguiente, cuando se incide radiación a través del material, ésta es absorbida solo a frecuencias moleculares correspondientes al modo de vibración, obteniéndose un gráfico de la intensidad de radiación contra la frecuencia de las bandas de absorción (espectro de absorción). Cuando la molécula vuelve del estado excitado al estado normal, la energía absorbida se libera en forma de calor.

Algunas de las varias vibraciones de estiramiento y de deformación que pueden existir en una molécula se representan en forma esquemática en la figura A.19. Las vibraciones de deformación generalmente necesitan menor energía y ocurren en longitudes de onda mayores que las vibraciones de estiramiento. Estas vibraciones dependen de la fuerza de los enlaces. El triple enlace (absorción a $2300-2000\text{ cm}^{-1}$) es más fuerte que el doble enlace (absorción a $1900-1500\text{ cm}^{-1}$) que, a su vez, es más fuerte que el enlace simple (absorción a $1300-800\text{ cm}^{-1}$). Cuando el enlace simple envuelve al pequeño protón, las vibraciones de estiramiento ocurren a frecuencias muy altas ($3700-2630\text{ cm}^{-1}$).

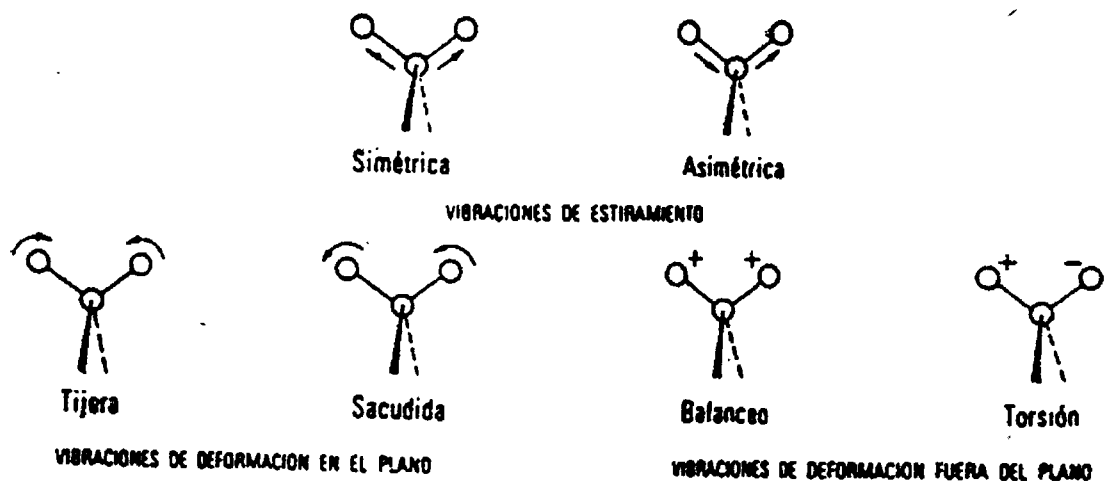


Figura A.19. Vibraciones de un grupo de átomos.

El espectrómetro IR de doble haz tiene cinco secciones fuente (radiación), área de muestra, fotómetro, monocromador y detector, figura A.20.

Fuente de radiación: La radiación infrarroja es producida por el calentamiento eléctrico de una fuente de 1000 a 1800°C , frecuentemente se utiliza un filamento de Nerst, que está fabricado de óxidos de zirconio, torio y cerio. Su energía máxima de radiación la suministra a 7100 cm^{-1} y cae por un factor de 1000 conforme la región de más baja frecuencia se aproxima. La radiación de la fuente se divide en dos haces por medio de unos espejos M1 y M2, los dos haces son el haz de referencia y el haz de la muestra, estos a su vez son enfocados en el área de la muestra por otro par de espejos, M3 y M4, figura (Hernández, 1998).

Área de muestreo: Los haces de referencia y de la muestra entran en el área de la muestra y pasan a través de la celda de referencia y la de la muestra, respectivamente. Unos obturadores opacos, montados en la fuente permiten bloquear cualquier luz independiente.

Fotómetro: El haz de referencia pasa por el atenuador y es reflejado por los espejos M6 y M8 a la zona del espejo de rotación M7, el cual alternativamente refleja el haz de referencia fuera del sistema óptico y transmite el haz al espejo M9. El haz de referencia es ahora un haz intermitente con una "frecuencia" de 8 a 13 cps (ciclos por segundo) dependiendo de cada instrumento. Este haz se enfoca por medio del espejo M10 en la rejilla S1. El haz pasa por un rastreador y es reflejado por el espejo M5 al M7, el cual transmite el haz fuera del sistema óptico y lo refleja en el espejo M9, y de aquí al espejo M10 y la rejilla S1.

En cualquier momento, el haz enfocado en S1 puede ser el haz de referencia, el cual fue transmitido por el espejo M7, o el haz de la muestra que fue reflejado por el espejo M7. Es decir, el haz de referencia y el haz de la muestra se combinan en uno solo, haz de segmentos alternados.

Cuando los haces son de la misma intensidad, el instrumento es ópticamente nulo. La rejilla en el haz de la muestra permite balancear los haces.

El alternador es llevado dentro y fuera del haz de referencia en respuesta a la señal creada en el detector por el haz de la muestra. Cuando el haz de la muestra es absorbido por la muestra, el alternador choca con el haz de referencia hasta que su intensidad iguala el haz de referencia.

Monocromador: El haz combinado pasa a través de la entrada del monocromador S1 al espejo M11, el cual se refleja en la rejilla de difracción, G1. Este haz dispersado en varias frecuencias, es reflejado nuevamente al espejo M11 y al M12. El espejo M12 enfoca el haz que va de salida de la rejilla S2. La amplitud de la frecuencia enfocada en S2 está determinada por el ancho de la entrada de la rejilla S1 y del poder dispersor de la misma. La banda de frecuencia de un haz dispersado enfocado en la rejilla S2 está determinada por el ángulo de la rejilla G1. La rotación de la rejilla G1 produce una banda de frecuencia a la salida de S2 y del detector.

Los filtros son insertados automáticamente en el camino de la radiación a la salida de la rejilla para eliminar radiación no deseada. La máxima resolución es obtenida utilizando rejillas solo en el rango de mayor eficiencia de dispersión.

Detector: El detector es un dispositivo que mide la energía radiante en términos de su efecto calorífico, este detector puede ser un termopar. En este detector, la energía radiante calienta una de las dos conexiones bimetálicas, se produce una fem entre las conexiones, proporcional al grado de calentamiento.

Como el detector ve alternativamente el haz de referencia y el haz de la muestra a una frecuencia determinada por el espejo de rotación, cualquier cambio en la intensidad de la radiación debido a la absorción es detectado. Esta señal amplificada del detector es utilizada para posicionar al atenuador óptico para que los haces de referencia y de la muestra se mantengan a la misma intensidad. La cantidad de atenuación requerida es una medida directa de absorción de la muestra. El movimiento del atenuador es registrado por un medio de una gráfica (Hernández, 1998).

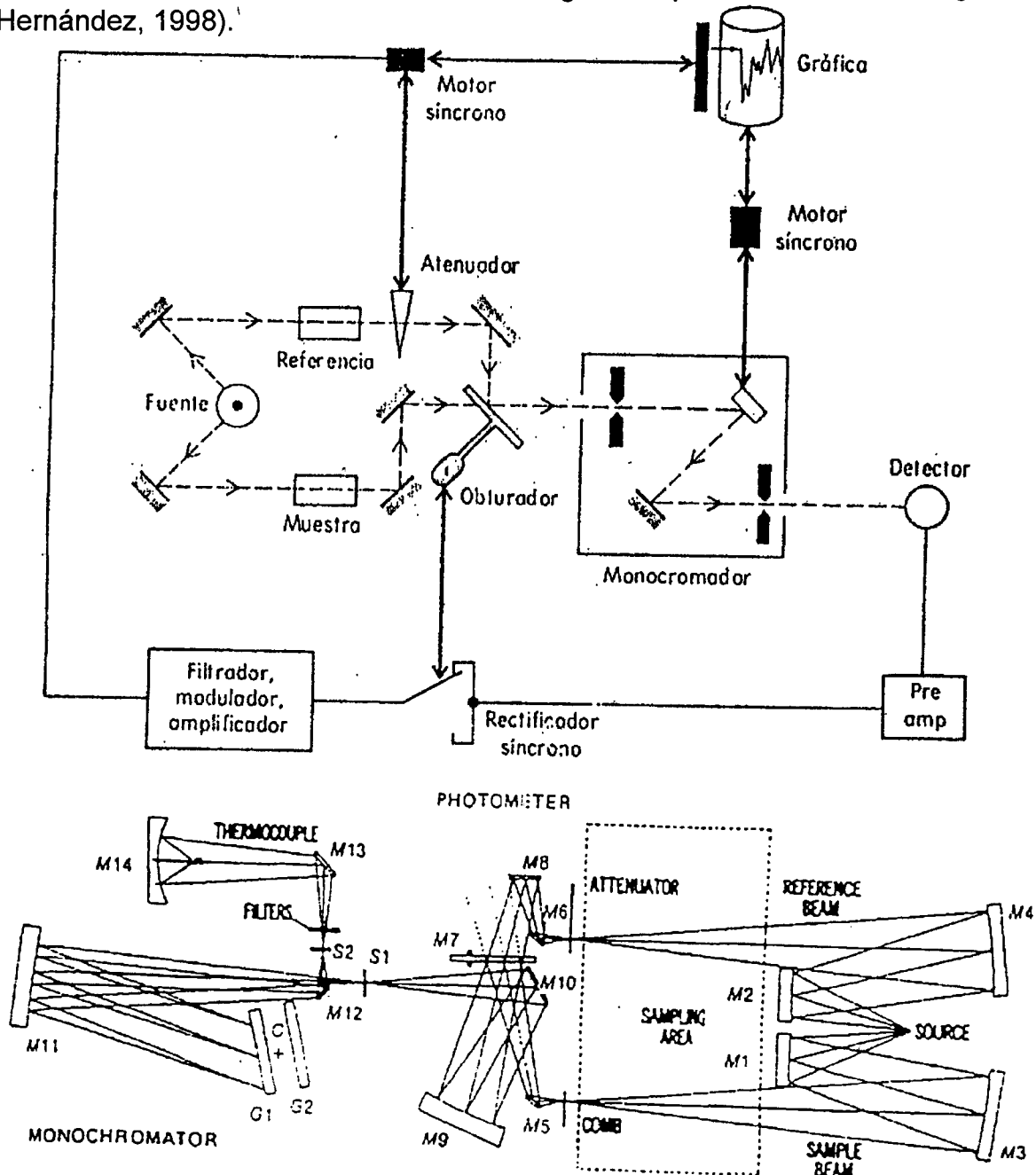


Figura A.20. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz.⁶

⁶ Línea oscura gruesa = enlace mecánico, línea delgada = enlace eléctrico y línea de trazo = trayectoria de la radiación.

El espectro puede determinarse para muestras sólidas, líquidas, gaseosas o en solución. La muestra debe estar seca, ya que el agua absorbe en torno a 3710 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} aproximadamente. Estas adsorciones pueden cubrir la adsorción de la sustancia que se está analizando o, más frecuentemente, llevar a asignaciones erróneas. Las celdas más comúnmente usadas están hechas con ventanas de NaCl. Las celdas para determinación de muestras gaseosas tienen un espesor de varios centímetros.

El espectro para una muestra sólida se determina con mayor precisión, ya sea en forma de pastilla de halogenuro de álcali, siendo el más usado el KBr. La muestra y el KBr (en una relación 1:100-200 mg, aprox.) son triturados juntos hasta formar un polvo muy fino y homogéneo, luego son secados hasta eliminar completamente la humedad y comprimidos a alta presión (por lo menos a 25 000 psi), en un pequeño cilindro de dimensiones aproximadas de 10 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor. Con esta técnica se espera obtener una pastilla casi transparente que constituye una solución sólida en KBr, ya que éste absorbe luz infrarroja en la región 2.5-15 μ , se obtiene un espectro completo de la muestra.

Normalmente, con un espectro infrarrojo no podemos distinguir una muestra pura de una impura, pero el espectro de la muestra pura tendrá picos más agudos y bandas de absorción bien resueltas. El espectro de una preparación bruta que contiene diferentes tipos de moléculas presentará bandas de absorción redondeadas y mal resueltas, debido a las muchas adsorciones presentes. Sustancias con alto peso molecular contienen diferentes tipos de grupos funcionales, y por lo tanto, presentan en general espectros pobres.

A.26 Actividad del ion hidrógeno o pH

Sorensen (1909) definió el pH como el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno. Los métodos para determinar el pH del suelo se pueden dividir en dos grupos: colorimétricos y electrométricos. El método colorimétrico (Clark, 1923; Kolthoff y Laitinen, 1941) hace uso de colorantes apropiados o de indicadores ácido-base, los cuales cambian su color por la actividad del ión hidrógeno. El uso de los métodos colorimétricos se reduce en la actualidad a pruebas de campo, las cuales son capaces de dar resultados que pueden encontrarse dentro de 0.3 unidades de pH en relación con los obtenidos por el método electrométrico, el cual se basa en mediciones de pH en un extracto de suelo con cloruro de calcio, que fijaría la concentración salina del suelo y reduciría la variación del pH debido a la fluctuación de la cantidad de sales solubles.

En el método electrométrico (Bates, 1954, Willard, et al, 1958) el potencial del electrodo de hidrógeno se mide potenciométricamente comparándolo con un

electrodo de referencia, el cual por lo general es un electrodo de calomel saturado y puede servir también como un puente salino formado entre el cloruro de potasio y la solución por analizar. Cuando se contamina la solución problema con potasio o con cloruro, podría utilizarse en su lugar un puente salino de cloruro de amonio o nitrato de potasio interpuesto entre el electrodo de calomel y la solución por analizar.

A.27 Velocidad de reacción química

Existen dos preguntas básicas en Química física: ¿cómo se comportan las reacciones químicas? y ¿Qué tan rápido se llevan a cabo?. La primer pregunta es un problema de equilibrio, o estática química; la segunda es un problema de cinética química.

La cinética química se subdivide en el estudio de reacciones homogéneas, las cuales ocurren completamente dentro de una fase, y reacciones heterogéneas, que se presentan en la interfase entre fases. Algunas reacciones consisten de varias etapas que pueden empezar en la superficie, continuar en una fase homogénea, y a veces, terminar en la superficie.

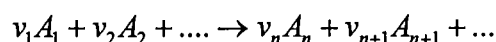
El estudio de la cinética de cualquier reacción puede dividirse en dos partes:

La formulación de la velocidad de reacción, en términos de las concentraciones de especies interactuantes, y las constantes de velocidad;

La explicación de los valores de las constantes de velocidad en función de la estructura y dinámica de las especies interactuantes.

A.27.1 Velocidad de la modificación química

Si consideramos la siguiente reacción química:



Lo cual se puede escribir de manera breve:

$$\sum v_i A_i = 0$$

Si recordamos que convencionalmente los números de mol estequiométricos v_i son positivos para los productos y negativos para los reactivos, se puede denominar como "tamaño de la reacción" al símbolo ξ (aunque formalmente ξ se nombre como "grado de avance" de la reacción). Por lo tanto, el cambio de ξ a $\xi + d\xi$ significa que $v_1 d\xi$ moles de A_1 , $v_2 d\xi$ moles de A_2 , etc. han reaccionado para formar $v_n d\xi$ moles de A_n , etc.; por consiguiente, ξ es una medida conveniente del

Tamaño de reacción. El número de moles que reaccionan para cualquier componente i es:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

La *velocidad de reacción* \mathbf{v} se define como: $\mathbf{v} \equiv \frac{d\xi}{dt}$

donde ξ es el tamaño de la reacción. De la ecuación general estequiométrica,

$$\mathbf{v} \equiv \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{\nu_1'} \frac{dn_1'}{dt} = \frac{1}{\nu_2'} \frac{dn_2'}{dt} = \dots, etc.$$

donde n_i es la cantidad del reactivo A_i , etc. Si el volumen del sistema, donde se lleva a cabo la reacción, es independiente del tiempo, se puede expresar convenientemente la velocidad de reacción en función de las concentraciones $c_j = n_j/V$. Por lo tanto,

$$\mathbf{v} \equiv \frac{d\xi}{dt} = -\frac{V}{\nu_1} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{V}{\nu_2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{V}{\nu_1'} \frac{dc_1'}{dt} = \frac{V}{\nu_2'} \frac{dc_2'}{dt} = \dots, etc.$$

En sistemas con volumen constante, la velocidad de reacción por unidad de volumen, \mathbf{v}/V , frecuentemente se denomina simplemente *Velocidad de reacción*.

A.27.2 Orden de la reacción

Los valores experimentales de cinética química se registran de concentraciones de reactivos y productos a diferentes tiempos, manteniendo la temperatura constante. Por otro lado, las expresiones teóricas para velocidades de reacción en función de las concentraciones de los reactivos, y algunas veces de los productos, son ecuaciones diferenciales de forma general,

$$\frac{dc_1}{dt} = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

Donde c_1 es la concentración de un producto o reactivo específico, el cual se ha estado cuantificando para medir la velocidad de reacción. Antes de comparar la teoría con los datos experimentales, es necesario ya sea integrar la ley teórica de velocidad o diferenciar la curva de concentración experimental vs tiempo.

Las leyes de velocidad son de importancia práctica ya que proporcionan expresiones concretas para el desarrollo de la reacción y pueden aplicarse en el cálculo de tiempos de reacción, rendimientos, y óptimas condiciones económicas. Además, estas leyes frecuentemente ofrecen un buen indicio del mecanismo bajo el cual la reacción se lleva a cabo. A nivel molecular, el curso de la reacción

puede ser complicado, pero algunas veces la forma de la ley empírica de velocidad sugerirá una trayectoria particular a través de la cuál la reacción se desarrolla.

En muchos casos, la velocidad, que es proporcional a la disminución de la concentración del reactivo A, $-dc_A/dt$, depende del producto de las concentraciones. Por ejemplo,

$$\frac{-dc_A}{dt} = k^1 c_A^a c_B^b \dots c_N^n$$

El orden de la reacción se define como la suma de los exponentes de las concentraciones en esta ley de velocidad. Por ejemplo, la descomposición del pentaóxido del nitrógeno, $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, se encuentra que sigue la ley,

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]$$

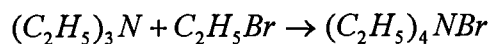
En este caso, los paréntesis cuadrados indican las concentraciones, por lo tanto, la reacción es de primer orden.

La descomposición del bióxido de nitrógeno, $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$, sigue la ley:

$$\frac{-d[NO_2]}{dt} = k_2 [NO_2]^2$$

por consiguiente, esta reacción es de segundo orden.

La velocidad de reacción en una solución de benzeno de trietamina y bromuro de etilo,



sigue la ecuación,

$$\frac{-d[C_2H_5Br]}{dt} = k_2 [C_2H_5Br] [(C_2H_5)_3N]$$

Esta ecuación es también de segundo orden. Se puede decir que es de primer orden con respecto a C_2H_5Br , de primer orden con respecto a $(C_2H_5)_3N$, y de segundo orden respecto al conjunto (Moore, 1972).

La descomposición del acetaldehído, $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$, en su fase gaseosa a 720 K tiene la expresión de velocidad,

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

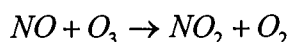
La expresión anterior es una reacción de orden tres-medios.

El orden de una reacción no necesariamente es un número entero, de hecho puede ser cero o fracción de unidad. Es importante darse cuenta de que no necesariamente existe una conexión entre la forma estequiométrica de la ecuación de la reacción y el orden cinético. Es por eso que las descomposiciones de N_2O_5 y NO_2 , aunque tengan ecuaciones de forma idéntica, son de primer y segundo orden, respectivamente.

A.27.3 Molecularidad de la reacción

Muchas reacciones químicas no son cinéticamente simples, éstas consisten de una serie de etapas o estados entre los reactivos iniciales y los productos finales. Cada una de estas etapas o estados se denominan reacciones elementales. Las reacciones complejas se componen de reacciones elementales secuenciales, las cuales se llevan a cabo en una etapa específica.

En este apartado, el concepto de molecularidad de una reacción indica el mecanismo molecular en el que se desarrolla. Por ejemplo, la siguiente reacción,



Cuando una molécula NO golpea a una O_3 con suficiente energía cinética, esta puede atrapar un átomo de O, para así completar la reacción. Luego, esta reacción elemental consiste de dos moléculas, por lo que se le denomina Reacción bimolecular.

Antes de que una reacción química se lleve a cabo, la molécula o moléculas involucradas deben alcanzar un estado de energía potencial máxima, después de esto, se puede considerar que se han *activado* o que formaron un *complejo activado*. Tanto los reactivos como los productos se encuentran de manera estable a una energía potencial mínima; el complejo activado es el estado que se encuentra en el valor máximo, o tope, de la barrera de energía potencial.

La molecularidad de la reacción puede definirse como el número de moléculas de los reactivos que normalmente forman los complejos activados. En el caso del ejemplo anterior, el complejo está formado de dos moléculas, $\text{NO} + \text{O}_3$, y la reacción es bimolecular. Consecuentemente, la molecularidad de una reacción debe ser un número entero, y, en efecto puede ser uno, dos o raramente tres.

Algunos datos experimentales muestran que la velocidad de la reacción de NO con O_3 es

$$\frac{-d[NO]}{dt} = k_2[NO][O_3]$$

Esta reacción es, por lo tanto, de segundo orden. Todas las reacciones bimoleculares son de segundo orden, y al contrario no es verdad, ya que algunas reacciones de segundo orden no son bimoleculares.

A.27.4 Ecuaciones de velocidad de primer orden

Si consideramos la reacción $A \rightarrow B + C$, se tiene que la concentración inicial de A es $a \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; luego, después de un tiempo t , la cantidad $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de A ha sido descompuesta; por lo tanto, la concentración restante de A es $a-x$, y la cantidad $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de B o C se ha formado. La velocidad de formación de B o C es entonces dx/dt . Para una reacción de primer orden, la velocidad es proporcional a la concentración inmediata de A, por lo que

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

Separando las variables e integrando, se obtiene

$$-\ln(a-x) = k_1t + C$$

donde C es la constante de integración. Usualmente, la condición inicial es que $x=0$ en un tiempo $t=0$, por lo que $C=-\ln a$, y la ecuación integrada queda como sigue:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1t \quad \text{ó} \quad x = a(1 - e^{-k_1t})$$

Si se grafica $\ln[a/(a-x)]$ vs t , se tendrá una línea recta que pasa a través del origen cuya pendiente es la constante de velocidad de primer orden k_1 .

Si se integra la expresión $dx/dt = k_1(a-x)$ entre los límites x_1 a x_2 y t_1 a t_2 , el resultado es:

$$\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = k_1(t_2 - t_1)$$

Esta fórmula de intervalos puede utilizarse para calcular la constante de velocidad para cualquier par de mediciones de concentraciones.

Un ejemplo de una reacción de primer orden se encuentra cuando se quiere determinar la mitad de su valor inicial, τ , que es el tiempo requerido para reducir la concentración de A, a la mitad de su valor inicial. Si se sustituyen los valores de $x=a/2$ y $t=\tau$ en la ecuación $\ln(a/a-x) = k_1 t$, se tiene

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Por lo tanto, la determinación de la mitad del valor en una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial del reactivo.

A.27.5 Ecuaciones de velocidad de segundo orden

Si se tiene la reacción $A + B \rightarrow C + D$, en donde las concentraciones iniciales son, en $t=0$, $a \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de A y $b \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de B. Después de un tiempo t , $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de A y de B habrán reaccionado formando $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de C y de D. De la ley de velocidad de segundo orden, se tiene

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

separando las variables resulta

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

La expresión de la izquierda se integra por fracciones parciales para quedar de la forma siguiente:

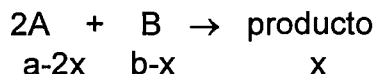
$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} = k_2 t + C$$

Cuando $t=0$, $x=0$, $C = \ln(a/b)/(a-b)$. Por consiguiente, la integración de la ley de velocidad de segundo orden es

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$

A.27.6 Ecuaciones de velocidad de tercer orden

Considerando la siguiente ecuación se tiene:



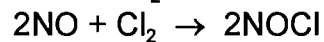
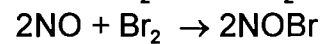
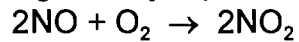
La diferencial de la ecuación de velocidad es,

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-2x)^2(b-x)$$

Esta ecuación se puede integrar por fracciones parciales. El resultado, después de aplicar las condiciones iniciales $x=0$ en $t=0$, es:

$$\frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] = k_3 t$$

A continuación se mencionan algunos ejemplos de reacciones gaseosas de tercer orden,



En cualquier caso, $-d[\text{NO}]/dt = k_3[\text{NO}]^2[X_2]$.

Referencias Bibliográficas

Alvarez Manilla A. Reporte técnico de geofísica para espesores de suelo. Querétaro, México, 1998.

Blas, Agenda del Químico 3ra Edición, Editorial Aguilar, España, 1963.

Bowles Joseph E. Propiedades geofísicas de los suelos. Editorial McGraw-Hill. Colombia, 1982.

Carreto E., Técnicas calorimétricas. Curso: Técnicas modernas de caracterización en la Ciencia y la Tecnología de suelos arcillosos. UAQ México 1998.

Castaño M.V., López-Lara T., Time Dependency of CaO-Treated Expansive Soils . Vol. 6, Electronic Journal of Geotechnical Engineering, <http://geotech.civen.okstate.edu/ejge/Ppr9904/lopez9904.htm>, USA, 2001.

Castaño M.V., López-Lara T., J.A. Zepeda-Garrido Comparative study of the effectiveness of different additives on the expansion behavior of clays. Vol. 4, Electronic Journal of Geotechnical Engineering, <http://geotech.civen.okstate.edu/ejge/Ppr9904/lopez9904.htm>, USA, 1999.

Crespo, Mecánica de Suelos y Cimentaciones. 4ta Edición, Editorial Limusa, México, 1993.

F. Orús.- Materiales de Construcción.- Editorial Dossat, S.A.- Madrid, 1965.

F.H. Chen. Foundations on Expansive Soil –Editorial Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, The Netherlands, 1975.

Farmer, V. C. And Rusell, J.D. Spectrochim Acta, 20, 1149.,1964.

Fernández Loiza, Carlos –Mejoramiento y Estabilización de Suelos- Ed. Limusa, México, 1982.

G. R. Booker. Scanning electron microscopy, North Holland, Amsterdam, 1970.

Gadzen, J. A.- Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. Ed. Butterwoths, 1975.

Hannay. Treatise on Solid State Chemistry. Vol. 4, Reactivity of Solids. Plenum Press, New York 1976.

Hernández P.G., Espectroscopia Infrarroja, Curso: Técnicas modernas de caracterización en la Ciencia y la Tecnología de suelos arcillosos. UAQ México 1998.

Ingles and Metcalf.- Soil Stabilization.- Ed. Butterwoths.- Sidney, Australia, 1972.

- Jaramillo E. H., Una contribución a la aplicación de la piedra pómez en el cemento portland, cal y yeso, como material alternativo. Tesis. Instituto de investigaciones metalúrgicas, UMSNH, México, 1998.
- Jones, D. E J., and Holtz, W. G., Expansive Soils – The Hidden Disaster, Civil Engineering, Vol. 43, Nov. 8, Aug. 1973.
- Juárez Badillo E., Rico Rodríguez A., Mecánica de Suelos, Tomo I, 3ra. edición, Editorial Limusa, México, 1990.
- Kirk- Othmer . Encyclopedia of chemical technology. Vol. 6.,1991
- López-Lara T. Reflexión y análisis sobre el tratamiento de suelos con diferentes materiales. Curso: Técnicas modernas de caracterización en la Ciencia y la Tecnología de suelos arcillosos. UAQ México 1998.
- López-Lara T., Zepeda Garrido J.A, Resistencia al esfuerzo cortante en arcillas expansivas de Jurica, Querétaro, tesis de maestría, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México; Febrero 1996
- Mackenzie, R. C. Differential thermal analysis. Volumen 1. Academic Press, London. 6.- Kirk- Othmer , 1970.
- Manfred R. Hausmann.- Enginnering Principles of Ground Modification.- Ed. Mc Graw Hill Publishing Company.- U.S.A; 1990.
- Manual de exploración geotécnica. Secretaría general de obras del departamento del DF. México, 1988.
- Manuales anuales editados por el Joint Committee on Power Diffraction Standards del International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, USA 1950-1988.
- Mesri G., Envejecimiento de Suelos, Simposio, Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, México, 1993.
- Moore Walter J., Physical Chemistry, 4ta edition, Ed. Prentice-Hall, EUA, 1972.
- Nelson, John D. and Miller, Debora J.- Expansive Soils, Problems and Practice in Foundation and Pavement Engineering.- Ed. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1992.
- O. Erol; Middle East. 7th International Conference on expansive soils. Technological University, Ankara Turkey, 2001.
- Ortiz R. M. Análisis estructural de materiales de construcción prehispánica. Tesis de licenciatura, Fac. de Química, UNAM, México, 1995
- Pacheco, M.G. Bentonita, arcilla del grupo de la Montmorillonita. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1963.

- Patton, W.J.-Construction Materials.-Ed. Prentice-Hall, Inc.- Unites States of America, 1976.
- Puente Tamayo, E. M. Estudio de la estabilización de suelos arcillosos utilizando cal. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM, 1986.
- Quispe A. Evaluación de dispersantes inorgánicos en la purificación de caolines para la industria del papel. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, 1997.
- Saad, Antonio M.- Tratado de Construcción. Ed. CECSA.-México, 1978.
- V. Rodríguez-Lugo, J. Miranda, S. Víquez y V.M. Castaño¹.- Application of PIXE an XRD to the Characterization of Clays.- Instituto de Física, UNAM.- México, DF; Enero de 1995.
- V. Rodríguez-Lugo, E.L.V. Hernández-Martínez, S. Vázquez, C. León, V.M. Castaño.- Hygroscopicity control in clays by an ethyl acrylate-methyl acrylate copolymer.- Instituto de Física, UNAM.- México, DF; Noviembre 1995.
- V. Rodríguez-Lugo, Síntesis y caracterización de hidroxiapatita obtenida a partir de estrella de mar mediante de procesos hidrotermales. Tesis de doctorado, Fac. de Ing., UAQ, México, 2001.
- V. Rodríguez-Lugo, L. Ortiz-Velázquez, J. Miranda, M. Ortiz-Rojas, V.M. Castaño.- Study of prehispanic wall paintings from Xochicalco, Mexico, using PIXE, XRD, SEM and FTIR. Instituto de Física, UNAM.- México, DF; Mayo 1998.
- Wendlandt. Thermal Methods of Analysis. 2da Edition Vol. 19. Ed. John Wiley & Sons, USA, 1974.
- Whitlow Roy. Fundamentos de mecánica de suelos, 2ª. Edición, Editorial CECSA, México, 1994.
- XIX Reunión Nacional de Mecánica de Suelos, Puebla 98 (Memorias); Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, México 1998.
- Zepeda Garrido, J. A., Castañeda A. H. Distribución de suelos expansivos en la República Mexicana. Curso Internacional de Mecánica de Suelos Arcillosos. UAQ, México 1992.
- Zepeda Garrido, J. A., Castañeda A., Hugo.- Estado de Arte de las cimentaciones sobre arcillas expansivas.- UAQ, Querétaro, México; 1987.
- Zepeda Garrido, J. A.- Naturaleza de los suelos expansivos. Curso Internacional de Mecánica de Suelos Arcillosos. UAQ, México 1992.
- Zepeda Garido, J.A.- Propiedades índice en suelos parcialmente saturados.- Curso Internacional de Mecánica de suelos arcillosos.- UAQ., Querétaro, México; 1992.
- Zeevaert W. Leonardo, Endurecimiento de las arcillas, Simposio, Envejecimiento de suelos, Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, México, 1993.