

Capítulo 4

Medición de la Capacidad de Intercambio Catiónico

4.1 Introducción

Los minerales arcillosos están presentes en el 95% de las formaciones areniscas, encontrándose como envoltura de los granos o separados y mezclados con la arena. Cada mineral arcilloso tiene características y propiedades definidas que dependen de su estructura y composición, que hacen que se comporten en forma diferente ante la presencia de agua y los iones que ésta pudiera contener; la más importante de estas características es la capacidad de intercambio catiónico. El tipo de electrolito presente y su concentración en un sistema agua – arcilla, es primordial para que las partículas de arcilla presenten características de floculación o defloculación, además de su *CEC*; el *pH* del agua tiene también efecto en este fenómeno, debido a la cantidad variable de iones H^+ que ésta puede tener.

Las arcillas encontradas en las rocas sedimentarias se presentan en equilibrio con el agua de la formación y se encuentran generalmente en estado floculado^A. Cuando se altera este equilibrio, provoca modificaciones negativas en la permeabilidad del yacimiento, aún cuando su efecto sobre la porosidad total no sea grande. La alteración de estos minerales arcillosos

^ALa floculación es un fenómeno químico que consiste en la formación de agregados de partículas sólidas en el seno de un fluido (coloide) [54]. En este caso, las láminas de arcillas ya no están apiladas una sobre otra ordenadamente (cara de una lámina con cara de otra), como sería lo normal, sino que están en desorden (borde de una lámina con cara de la otra) formando grumos que caen por gravedad. Los factores que favorecen la floculación son la presencia de cationes divalentes y la elevada concentración de electrolitos en el agua de formación.

también puede aumentar la mojabilidad hidrofílica del yacimiento por su fuerte atracción al agua [18]. Además, la presencia de la CEC (Q_v) en las arcillas es la responsable del exceso de conductividad que se presenta en las formaciones arcillosas, esto resulta en una alteración del valor de la saturación de agua en dicha formación.

La CEC es un proceso reversible por el cual partículas sólidas de una fase fija (arcilla) adsorben iones de la fase móvil (generalmente una solución acuosa) liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases. La causa que origina el intercambio iónico es el desequilibrio eléctrico de las partículas de la arcilla. Para neutralizar las cargas se adsorben iones, los cuales se “pegan” (atracción electrostática) a la superficie de las partículas. Cuanto más superficie tenga el material y más desequilibrada se encuentre, más iones se fijaran. Según se intercambien cationes o aniones se habla de capacidad de intercambio catiónico o aniónico, respectivamente.

De las arcillas, el grupo de las esmectitas^B (montmorillonitas), es el que más presenta capacidad de cambiar los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios internos de su estructura, por otros existentes en soluciones acuosas circundantes. También son las que presentan mayor hidratación del espacio interlaminar lo que ocasiona una separación de las laminas dando lugar al hinchamiento. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas muestran una gran capacidad de hinchamiento, si es calcio o magnesio la capacidad de hinchamiento es mucho más reducida.

Con lo escrito anteriormente es más fácil definir la CEC como una medida de la cantidad de cationes fácilmente intercambiables que neutralizan la carga negativa existente en la muestra, comúnmente se expresa en miliequivalentes por 100 g de muestra [$meq / 100 g$].

La efectividad de reemplazo depende de propiedades del ión reemplazante, especialmente de su energía de intercambio. También influye el pH y la concentración de la solución saturante, el acondicionamiento de la muestra, el tiempo de contacto entre solución saturante y muestra, entre otros. En consecuencia, estos factores afectan a la medición de la CEC.

^BLas esmectitas son arcillas tipo 2 : 1 con propiedades de montmorillonita, pero con composición química no determinada con precisión, por lo que no se puede especificar el tipo de montmorillonita a que corresponde. De ahí que se les denomine con el nombre genérico de esmectitas. Se consideró el nombre de montmorillonita debido a que el material original fue encontrado en la ciudad francesa de Montmorillon. El término esmectita – del griego *esmectos* que significa jabón – se incorpora para definir una asociación de montmorillonitas de diferentes características y difícil composición como tales. Así, hay diferencia en el uso de las palabras esmectita y montmorillonita, usándose actualmente la primera como genérico y la segunda como más específico del grupo [29, 31]. Sin embargo, como las esmectitas y montmorillonitas tienen las mismas propiedades, en esta tesis se emplean indistintamente.

4.2 Variables que influyen en la determinación de la CEC

Existen varios factores que afectan a la adsorción de iones en la superficie arcillosa, incluyendo los que afectan a la efectividad de reemplazo de un catión por otro, y se describen a continuación.

4.2.1 Influencia del pH

El pH al cual se realice la medición de la CEC puede tener un efecto en la adsorción de iones en la muestra arcillosa. Los métodos utilizados para determinar la CEC en minerales o rocas arcillosas de yacimientos petroleros se pueden agrupar en dos categorías principales, de acuerdo con el pH utilizado:

- Medición de la CEC al pH de la roca en el yacimiento (medio no amortiguado),
- Medición de la CEC a un pH diferente del pH de la roca en el yacimiento (medio amortiguado).

Medición de la CEC en un medio no amortiguado

El intercambio catiónico se lleva a cabo a un pH cercano al pH de la muestra arcillosa a condiciones de yacimiento. En este medio la arcilla está saturada con un contraión (ión índice), el exceso de este contraión se elimina con una solución diluida de él mismo; después el primer contraión es movido por un segundo contraión. La titulación del catión desplazado o la suma de los cationes de intercambio permiten determinar el valor de la CEC [36]. La medición se realiza bajo condiciones que se aproximan a las condiciones reales del yacimiento. Las muestras arcillosas con carga variable suelen ser analizadas por métodos no amortiguados.

Para cuantificar los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ se pueden emplear sales metálicas como el cloruro de bario, sulfato de magnesio o cloruro de potasio; cationes organometálicos como el cloruro de hexamincobaltato, o cationes orgánicos como el azul de metileno [36]. Los sistemas no amortiguados más utilizados en la Ingeniería Petrolera son:

- Método de cloruro de bario y sulfato de magnesio,
- Método de cloruro de hexamincobaltato,
- Método de azul de metileno (MBT).

Medición de la CEC en un medio amortiguado

En un medio amortiguado (en presencia de un buffer) la determinación de las cargas (*CEC*) del complejo de intercambio arcilloso a *pH* constante se utiliza con los cationes monovalentes o divalentes a diferente *pH*. Las soluciones amortiguadas se utilizan para eliminar la influencia de las variaciones del *pH* inicial del medio arcilloso sobre la medición de la *CEC* y para expresar todos los resultados sobre la misma base, es decir al *pH* elegido. Los métodos amortiguados están normalizados, se utilizan soluciones con un *pH* entre 4.0 y 9.0; los valores de *pH* más frecuentemente utilizados son 7.0 (correspondiente a la neutralidad), 8.1 y 8.2.

A valores de *pH* entre 5.2 y 8.5 – 9.0, el *Al* y el *Fe* precipitan, pero como ellos son prácticamente neutros eléctricamente, no influyen significativamente en los resultados. Por encima del *pH* 9.0, el $Al(OH)_3$ se transforma en aluminato AlO_2^- el cual es añadido a la carga negativa de la arcilla, aumentando la *CEC* y los iones de *Al* en el borde laminar, el *Al* – *OH* se transforma en forma de anión. Así pues, los valores de *pH* entre 4.0 y 9.0 se utilizan para evitar zonas donde la disolución de iones importantes podría perturbar el proceso de intercambio que debe observarse [36].

Se debe tener cuidado al elegir el *pH*, ya que si el *pH* amortiguado es más alto que el *pH* de la muestra arcillosa es probable crear cargas negativas sobre los minerales de arcilla y materia orgánica por la disociación de los ácidos orgánicos débiles. Los resultados son entonces sobrestimados, especialmente en rocas ácidas con carga variable [36]. En general, los errores pueden ser reducidos usando un método de determinación de la *CEC* que emplee reactivos de concentración y *pH* similares a los de la muestra arcillosa analizada [9].

Los métodos a *pH* 7.0 son apropiados para rocas arcillosas con cargas permanentes predominantes o para aquellas que presentan valores de *pH* cercano a la neutralidad. Sin embargo, con el *pH* 7.0 la *CEC* de rocas arcillosas ácidas es a menudo sobreestimada, especialmente para las rocas con cargas variables significantes.

Mehlich^C, reportó que la *CEC* de una roca es constante entre *pH* 8 y *pH* 9. Los métodos de *pH* 8.1 y *pH* 8.2 fueron diseñados para arcillas con un intercambio complejo en el cual predominan los cationes divalentes y un *pH* alto. Los métodos con estos *pH* son adecuados para rocas calcáreas (carbonatadas), ya que las cargas medidas se acercan a las que realmente se observan en este tipo de rocas [21].

^CCitado por Hesse [21]

Existen varios métodos que utilizan soluciones amortiguadas, los más utilizados en la Ingeniería Petrolera son:

- Método de acetato de amonio a pH 7.0,
- Método de acetato de sodio a pH 8.2,
- Método de cloruro de bario amortiguado con trietanolamina a pH 8.1.

4.2.2 Temperatura

Es bien conocido que al calentar una arcilla, eventualmente conduce a estructuras irreversiblemente colapsadas y a la pérdida de las capacidades de intercambio catiónico. El rango de temperatura sobre el cual ocurren estos cambios irreversibles depende del mineral de arcilla en particular y del catión de intercambio involucrado. Por ejemplo, la pérdida irreversible de agua interlaminar ocurre primero a 430 °C para la montmorillonita de sodio y a temperaturas incluso menores para la montmorillonita de calcio. Las caolinitas son aparentemente deshidroxiladas entre aproximadamente 485 y 540 °C. Las capacidades de intercambio de los minerales de arcilla, que incluyen tanto montmorillonita como arcillas no expandibles (o no hinchables), son reducidas significativamente por tal calentamiento. Estas reducciones no son uniformes y varían con las especies catiónicas de intercambio [47].

4.2.3 Naturaleza y concentración del catión índice

La elección del catión índice influye en la capacidad de intercambio; los cationes monovalentes (Na^+ , NH_4^+) y divalentes (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) son los más utilizados. La efectividad de reemplazo depende de las propiedades del catión índice reemplazante, especialmente de su energía de intercambio [36]. Los iones hidratados se disocian completamente en un medio acuoso diluido, por lo general son fácilmente intercambiables y siguen el poder de reemplazo de la desigualdad de la ecuación (3.1) para una concentración menor que 0.1 mol/L. Sin embargo, por encima de una concentración de 0.1 mol/L algunos cationes monovalentes pueden tener una capacidad de intercambio con diferente selectividad (capacidad de reemplazo) que la mostrada en la ecuación (3.1).

En arcillas 2 : 1, como la montmorillonita o la illita, los cationes menos hidratados (cationes monovalentes como el K^+ y el NH_4^+) llegan a los espacios interlaminares con mayor facilidad; pero debido a la contracción de estas arcillas, estos cationes pueden ser atrapados

en el espacio interlaminar y se vuelven no intercambiables. A ese fenómeno se le conoce como adsorción específica de K^+ o de NH_4^+ , y a estos cationes se les llama cationes fijos o regresivos. El espacio basal puede contraerse hasta alrededor de $0.98 - 1.08 \text{ nm}$.

Por el contrario, con cationes divalentes como el Ca^{2+} y Mg^{2+} que tienen una fuerte energía de hidratación, se produce la expansión interlaminar de hasta $1.5 - 2.0 \text{ nm}$, lo que hace a los cationes más móviles y al intercambio reversible, sin selectividad de intercambio marcada. Este fenómeno puede ser observado en illitas, montmorillonitas y minerales con una fuerte carga interlaminar. Los cationes son algunas veces sustituidos por compuestos organominerales; estas grandes moléculas (por ejemplo, el ión hexaminocobaltato el cual tiene un radio iónico de 0.7 nm) pueden exhibir imposibilidades estéricas^D para alcanzar algunas posiciones de intercambio [36].

La elección del catión índice afecta la capacidad de intercambio; pero se ha puntualizado que eso es aparente y no es real que la capacidad de intercambio sea afectada [21]. En general se ha encontrado que los cationes divalentes (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) usados como catión índice resultan en valores mayores de la CEC que cuando se usan cationes monovalentes (NH_4^+ o Na^+). Los métodos que utilizan un catión que no existe en la formación arcillosa permiten medir los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na) en la fase de saturación.

4.2.4 Iones libres, sales solubles, caliza, yeso

La presencia de iones libres, sales solubles, caliza y yeso en el medio arcilloso perturba las mediciones y causa una anomalía que se detecta en los valores de los cationes intercambiables, y por lo tanto en el valor de la CEC. El complejo de intercambio está saturado con Ca^{2+} , Mg^{2+} , o Na^+ , según el caso [36].

Cuando la muestra arcillosa contiene estas sustancias, se recomienda un método amortiguado que utilice relativamente altas concentraciones de soluciones saturante y extractante (desplazante), lo que disminuirá los errores debido a la disolución de dichas sustancias^E; la recomendación es utilizar cloruro de bario como saturante, ya que no reacciona con el carbonato de calcio ni con arcilla dispersa. No se recomienda utilizar el método de acetato de sodio a pH 8.2 ya que éste proporciona altos valores de CEC debido a los grandes efectos del pH ; y en

^DEl efecto estérico o efecto de orientación es un impedimento descrito en la química orgánica causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química. Es decir, para que se produzca una reacción entre dos moléculas éstas deben colisionar de modo que su orientación relativa sea la correcta.

^EThomas (1982), citado por Carter [9]

este caso se recomienda utilizar el método de acetato de amonio a pH 7.0 ya que este método es más preciso para rocas calcáreas [21].

Otro problema es la adsorción específica de cationes trivalentes como el Al^{3+} o Fe^{3+} sobre la superficie de las partículas de arcilla en rocas ácidas. Esto se soluciona eligiendo un método no amortiguado para determinar un mejor valor de la CEC, ya que las soluciones amortiguadas a pH 7.0 u 8.2 son menos efectivas en el reemplazo de cationes trivalentes [9].

Algunas rocas salinas – alcalinas pueden fijar NH_4^+ bajo condiciones de humedad de la muestra arcillosa, lo que lleva a bajos resultados de la CEC cuando esta cantidad es determinada por el NH_4^+ desplazado. En estas rocas se recomienda determinar su CEC usando un catión índice que no sea fijado por la roca, por ejemplo Na^+ . Además, si una roca salina o salina – alcalina contiene yeso, no se puede utilizar Ba^{2+} ni Ca^{2+} como catión índice ya que surgen dificultades adicionales por la presencia del yeso; en el caso del Ca^{2+} , es difícil reemplazarlo cuando es continuamente liberado del yeso [21].

Las rocas salinas – alcalinas pueden tener dificultad para lixiviar debido a su pobre permeabilidad. Esta dificultad puede ser mejor superada centrifugando en vez de lixiviando; aunque se debe tener gran cuidado para asegurar la suspensión completa de la muestra en cada nuevo período de agitación. Un procedimiento alternativo es mezclar la roca con una cantidad conocida de arena pura para facilitar el lixiviado [21].

En general los errores debido a la presencia de caliza, yeso, sales solubles y algunos iones libres, pueden ser reducidos usando un método de determinación de la CEC que emplee reactivos de concentración y pH similares a los de la muestra arcillosa analizada [9].

4.2.5 Tiempos de contacto, agitación y equilibrio

El tiempo de contacto entre la muestra arcillosa y la solución que contiene al catión índice, puede influir en el valor resultante de la CEC. Cada método puede usar tiempos de contacto muy diferentes. Este tiempo de contacto depende de la cinética de disolución de la matriz arcillosa en contacto con la solución saturante, desde el contacto inicial, la agitación y hasta que se alcance el equilibrio entre la muestra arcillosa y la solución saturante.

Si la cinética de disolución del complejo de intercambio es alta sólo es necesario emplear un tiempo corto de contacto, de menos de 1 hora; en este caso la difusión del líquido dentro de la estructura arcillosa tiene que ser rápida para permitir al fenómeno de intercambio llegar a

un valor estable lo antes posible. Un tiempo de contacto de menos de 24 *horas* generalmente se usa con reactivos que permiten completar los equilibrios de intercambio reactivos – matriz sin disolución significativa de ésta, y de más de 24 *horas* requiere de reactivos con capacidad limitada para disolver [36].

4.2.6 Relación muestra arcillosa – solución

La *CEC* se mide en un sistema con dos fases, cuyo equilibrio define el intercambio y la carga total de la muestra arcillosa:

- Fase sólida estacionaria, representada por la matriz de intercambio de la muestra arcillosa;
- Fase líquida móvil, la cual contiene un contraión (catión índice).

El intercambio es más completo si la relación entre la fase líquida y la sólida es alta (concentración débil en la fase líquida) [36]. La fuerza iónica del catión índice debe ser suficiente para mover a los iones fijos en la muestra arcillosa de intercambio, pero no para solubilizar otros materiales. A partir de lo anterior, hay tres maneras de medir la *CEC*:

- Medir en la fase líquida, la cual es enriquecida con los elementos liberados por la muestra arcillosa, lo que implica que en esta última los contraiones se reducen. El exceso de contraiones se mide antes y después del intercambio, y la *CEC* estará dada por la diferencia entre los dos [36];
- Medir en la fase sólida hecha homoiónica (es decir, se convierten todos los iones presentes a una especie iónica única) después de la saturación con el catión índice y de la eliminación del exceso de contraiones. De esta manera el catión índice es intercambiado y analizado directamente a partir de la fase sólida, con la condición de que esta fase no libere otros iones de naturaleza similar. Entonces, la *CEC* es igual a la carga total de los iones fijos [36];
- Saturar con un primer catión índice, eliminar el exceso con una solución altamente diluida de ese mismo catión para evitar la dispersión o hidrólisis excesiva, la eliminación también se puede lograr con disolventes miscibles (metanol, etanol, isopropanol) los cuales modifican la permitividad^F del medio; el tercer paso es desplazar a ese catión índice con un segundo catión índice; se supone un intercambio estequiométrico en ambos casos. La *CEC* está dada por la cantidad de solución retenida en la muestra arcillosa [36].

^FPermitividad es la propiedad física que describe como un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio.

4.2.7 Tratamientos previos de la muestra arcillosa

Secado

El secado de una muestra se traduce en una reducción muy significativa de la *CEC*. De esta manera, las mediciones deben ser realizadas en muestras almacenadas con su humedad in situ, y el agua contenida en las muestras debe ser tomada en cuenta en los cálculos. Un volumen específico de muestra correspondiente a un peso equivalente de muestra seca a 105 °C se utiliza para obtener resultados correspondientes a la misma sea cual sea la humedad inicial de las muestras (entre 10 y 300%). Los resultados se expresan en *meq/100g* de roca seca a 105 °C.

Triturado

Al triturar se destruye la muestra y esto produce cambios en [42]:

- La estructura porosa natural,
- La distribución de lutita entre las partículas minerales,
- La interacción electroquímica entre los minerales arcillosos y los fluidos de poro.

Debido a lo anterior y la manera en cómo se prepare la muestra, puede distribuirse la “estructura” de la arcilla creándose sitios intercambiables adicionales a los ya existentes, y por lo tanto el valor de la *CEC* se verá afectado. El valor de la *CEC* aumentará debido a estas superficies adicionales expuestas al fluido saturante.

En arcillas con carga débil como las arcillas 1 : 1, el efecto de cargas en los bordes se incrementa con el sobre – triturado, debido a las discontinuidades de la estructura causadas por el tratamiento. Por otra parte, en las arcillas 2 : 1, cuya carga es elevada, la carga de borde puede ser insignificante en proporción a la carga total. El efecto del triturado leve, en consecuencia, será menos grave que en las arcillas 1 : 1.

Por estas razones es muy importante realizar cuidadosamente la molienda a fin de evitar generar tamaños de partícula no deseados.

Lavado del exceso de cationes

El lavado del exceso de cationes es un paso donde surgen varios errores durante la determinación de la *CEC*. El problema está en que las rocas difieren en su capacidad para retener sales provenientes del líquido de lavado, algunas rocas retienen un exceso de catión índice incluso

después de este proceso [21]. Cuando el lavado se realiza con etanol las trazas que quedan de éste contaminan el extracto final (desplazamiento final del catión índice), cuando el Na^+ se determina con la técnica del fotómetro de flama.

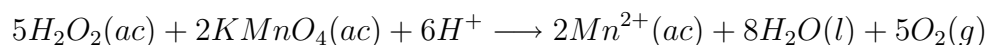
Para los análisis de muchas muestras de rocas, las técnicas que involucran un paso de lavado pueden ser preferidas como más rápidas, convenientes y suficientemente precisas. En tales casos, se recomienda el uso de sodio como catión índice, pero analizándolo con espectrofotometría de absorción atómica en lugar de la técnica del fotómetro de flama [21].

4.3 Métodos para cuantificar el catión de intercambio

Para cuantificar el catión intercambiado que se encuentra en el extracto se han reportado diferentes métodos, los métodos volumétricos son los más empleados; le siguen los instrumentales como la Absorción Atómica y el Fotómetro de Flama (Flamómetro).

4.3.1 Métodos volumétricos

El fundamento del método es hacer reaccionar un volumen de muestra, medido exactamente, con un volumen de una solución de concentración conocida. Es importante conocer qué tipo de reacción se lleva a cabo (neutralización, precipitación, formación de complejos o de óxido reducción), para preparar la solución en la concentración (molaridad, normalidad) adecuada. Por ejemplo:



Asociado a este método, está el empleo de indicadores para conocer el punto final de la reacción.

4.3.2 Métodos instrumentales

Fotómetro de flama (flamómetro)

Algunos elementos químicos, al introducirlos en una flama de una temperatura mayor a los 500 °C emiten luz de una longitud de onda característica, propiedad que permite diferenciarlos y poder cuantificarlos cuando se encuentran en solución acuosa. El litio, sodio y potasio son los

elementos que preferencialmente se determinan por este método (Figura 4.1); principalmente porque a baja temperatura se ionizan, y porque se presentan en altas concentraciones. El método de absorción atómica admite una concentración muy baja (menos de 1 ppm), mientras que por este método se pueden determinar concentraciones mayores.

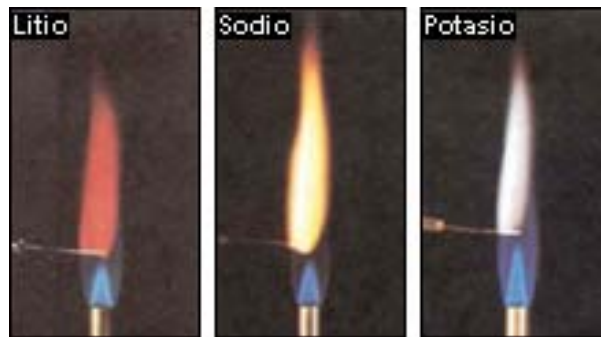


Figura 4.1: Tipos de flama característica para el litio, sodio y potasio.

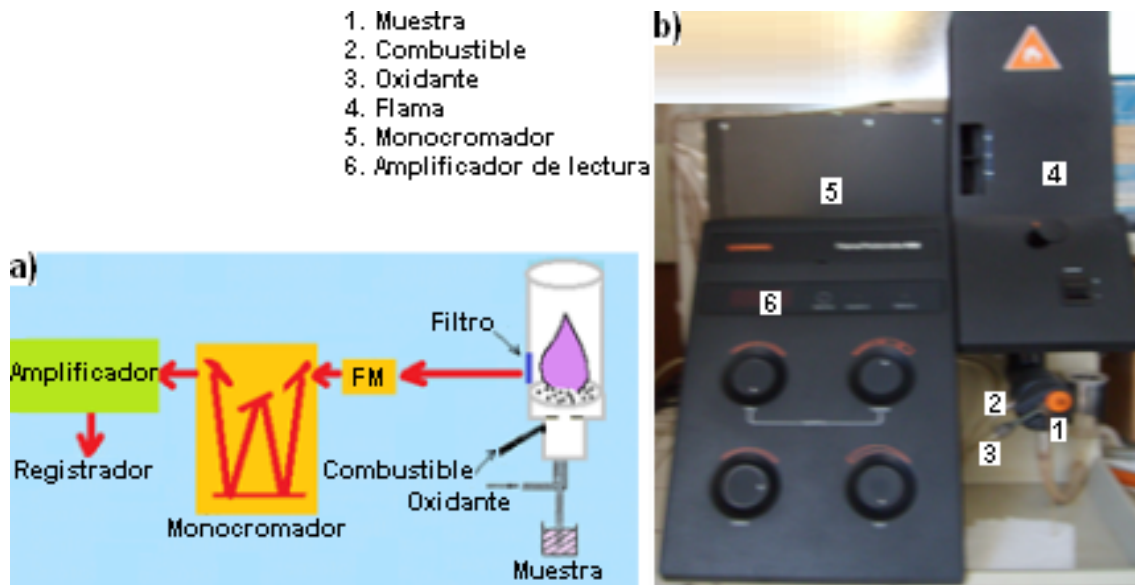


Figura 4.2: a) Esquema de funcionamiento de un flamómetro. b) Fotómetro de Flama Corning (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama de los principales componentes de este tipo de equipo. El combustible es *GLP* y el oxidante el oxígeno del aire. Inicialmente se estabiliza la flama regulando la velocidad de entrada del combustible y del oxidante. Esta operación se realiza aspirando solución “blanco”, generalmente agua desionizada, para ajustar el valor a cero. Seguido se introducen los estándares de calibración del equipo para que internamente relacione la concentración y la intensidad de luz que llegará al detector, es decir la curva de calibración (ver Figura 4.3). Al introducir la muestra, el equipo detecta la cantidad de luz

emitida por el elemento, la compara con la curva de calibración y se encuentra la concentración de la muestra.



Figura 4.3: Forma de la curva de calibración.

El método del fotómetro de flama es un método sencillo de análisis de soluciones y requiere de muchos cuidados, por ejemplo:

- El material debe ser escrupulosamente lavado, el agua de la llave, y algunos detergentes contaminan el material de vidrio de uso en el laboratorio;
- No es recomendable leer soluciones con alta concentración, se pueden sedimentar y ocluir el paso de la solución problema y de los gases.

Espectrofotometría de absorción atómica

También el método de absorción atómica es muy empleado para determinar la concentración de cationes en una muestra que debe estar en solución acuosa. En general este método de análisis se aplica para contenidos menores de 35%, valores mayores induce a resultados erróneos. Su mayor aplicación es para determinar elementos a nivel de *ppm*.

A diferencia del flamómetro que trabaja con la luz emitida por los átomos, método por emisión atómica, en la absorción atómica se emplea una radiación luminosa que es absorbida por un átomo para que se produzca una transición desde el estado fundamental hasta el estado excitado, esta radiación tiene la frecuencia característica del átomo en cuestión [55].

Se emplean dos tipos de flama, óxido nitroso (N_2O) – acetileno (C_2H_2) y aire – acetileno. La temperatura que se alcanza con estas flamas es superior a las 1800 °C. Utilizar este tipo de flamas como fuente de excitación de los átomos permite que los espectros de longitud de onda sean muy sencillos – debido a la baja energía de excitación de la llama que da lugar a pocas líneas de emisión – y que los resultados cuantitativos tienden a ser más

reproducibles. Esto disminuye las interferencias espectrales de otros elementos y además no implica la necesidad de un monocromador de alta resolución [55].

En la Figura 4.4 se muestra un diagrama de los principales componentes de este tipo de equipo. Para la flama de baja temperatura, el combustible es acetileno y el oxidante el oxígeno del aire, con este tipo de flama se emplea una cabeza de quemador de 10 cm. Para la flama de óxido nitroso – acetileno se emplea una cabeza de quemador más pequeña. La fuente de luz es una lámpara de cátodo hueco, en la que el cátodo es del elemento que se va a determinar.

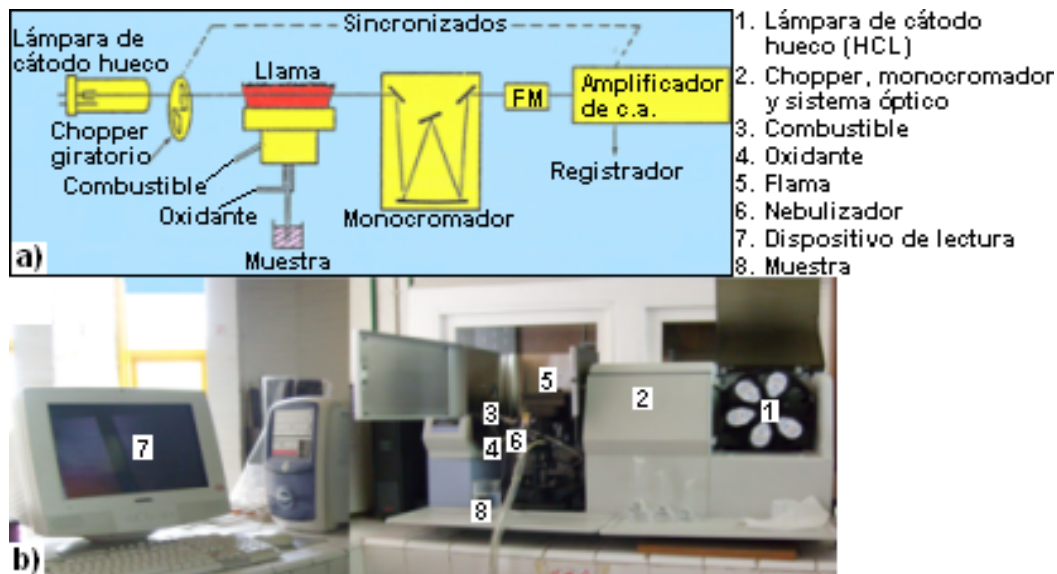


Figura 4.4: a) Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica. b) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Analyst 300, PEMSA (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).

Inicialmente se estabiliza la flama regulando la velocidad de entrada del combustible y del oxidante. Esta operación se realiza aspirando solución “blanco”, generalmente agua desionizada, para ajustar el valor a cero. Seguido se introducen los estándares de calibración del equipo para que internamente relacione la concentración y la intensidad de luz que llegará al detector, es decir la curva de calibración (ver Figura 4.3). Al introducir la muestra el equipo detecta la cantidad de luz emitida por el elemento, la compara con la curva de calibración y se encuentra la concentración de la muestra.

Este método requiere de mayor cuidado al analizar las muestras, por el tipo de gases empleados para alcanzar la temperatura de atomización de la muestra. Al igual que en el método de flamometría, se requiere de un buen cuidado en la limpieza del material para evitar contaminación de las muestras. Para el caso del calcio y del magnesio es necesario controlar la

ionización, y una cuidadosa relación combustible – oxidante para que la lectura sea correcta, se puede cambiar de flama o de longitud de onda de resonancia, pero la sensibilidad disminuye.

4.4 Métodos recomendados para determinar la *CEC* en formaciones arcillosas

No hay ningún método universal para la determinación de la *CEC*. Los métodos para determinar la *CEC* son más complejos y menos precisos cuando la *CEC* se determina en un medio que contiene caliza, yeso y sales solubles al mismo tiempo [36]. Los métodos para determinar la *CEC* requieren de una cantidad pequeña de muestra, por lo que pueden realizarse tanto en núcleos como en recortes, dependiendo del objetivo del análisis – se usan núcleos para mediciones como el volumen de arcilla o el exceso de conductividad en la formación, y se utilizan recortes y lodos de perforación para determinar la reactividad de las lutitas con los fluidos de perforación y estimulación de pozos. Debido a que algunas técnicas son destructivas, es recomendable que la medición de la *CEC* en núcleos se haga después de todas las mediciones que se le tengan que hacer a ese núcleo (porosidad, permeabilidad, saturación de fluidos, resistividad, tiempo de tránsito, etc.).

Los métodos de Cloruro de Bario – Sulfato de Magnesio, de Cloruro de Hexamincobaltato y el de Azul de Metileno, todos sin presencia de buffer, que se describen a continuación, son métodos que han sido elegidos como de los más sencillos, efectivos y eficaces para determinar la *CEC* de rocas arcillosas (CEC_r) o para algún tipo específico de arcillas (CEC_{cl}).

4.4.1 Tratamiento de las muestras previo a la determinación de la *CEC*

Antes de realizar los análisis de determinación de la *CEC*, se le debe dar un tratamiento a la muestra arcillosa; este tratamiento incluye lavado, triturado, tamizado y secado de la muestra. Todas las muestras empleadas en los diferentes métodos de medición de la *CEC* deberán seguir este tratamiento previo, a menos que se indique otra cosa.

Lavado

Las muestras de lutita o roca arcillosa se lavan con diesel para eliminar la emulsión adherida y posteriormente con xileno o con agua y solvente orgánico, luego se secan. El núcleo es lavado para eliminar el aceite mineral con el que se preserva [19].

Triturado y tamizado

Con el fin de homogenizar la muestra una vez seca, se disgrega a 60/80 *mallas* y se pulveriza en un tamiz a un tamaño inferior a *malla* 200 o 150. El procedimiento es el siguiente:

1. Se lava perfectamente el tamiz con agua y jabón, y se seca con aire a presión de la tubería de aire del laboratorio. El mortero y el pistilo se lavan con agua y jabón, luego se terminan de limpiar y secar con alcohol;
2. Se vierte un poco de muestra en el mortero (2 *cucharaditas*) y se muele finamente;
3. La muestra molida se tamiza en la malla. Lo que quede en la malla se regresa al mortero, se vuelve a moler y a tamizar, y así sucesivamente hasta que toda la muestra esté bien molida y se tamice por completo en la malla.

Secado

La muestra se deja secar a 50 °C en una estufa de laboratorio. Se puede ayudar por medio de calor suave pero esto puede distorsionar los resultados analíticos [48]. El procedimiento es el que sigue:

1. La muestra bien molida y tamizada se coloca en un pesafiltro sin tapa y se mete a la estufa la cual tiene un termómetro para ir controlando la temperatura. La tapa del pesafiltro también se mete a la estufa, pero aparte en un vidrio de reloj;
2. Se enciende la estufa a 50 ± 2 °C, se espera a que el termómetro estabilice y se deja aumentar la temperatura del termómetro gradualmente a una $T < 60$ °C;
3. Se apaga la estufa y se deja reposar por 1 o 2 *h* hasta que la temperatura en el termómetro se estabilice, a unos 30 °C aproximadamente;
4. Después de ese tiempo se vuelve a encender la estufa y se repite el mismo procedimiento 2 veces más; siempre controlando que $T < 60$ °C;
5. Finalmente se tapan los pesafiltros y ya se puede proceder con la determinación de la CEC. Si no se ocupan en el momento, las muestras se pueden mantener guardadas en la

estufa hasta que se utilicen.

4.4.2 Método de cloruro de bario y sulfato de magnesio

Principio

El método de $BaCl_2$ y $MgSO_4$ es un método de medición de la CEC sin presencia de un buffer. Este método consiste en mezclar la muestra arcillosa con una solución de $BaCl_2$ 0.1 M para que los contraiones de las arcillas en los sitios de intercambio sean desplazados por los cationes de Ba^{2+} y extraídos con la solución; después el residuo de la muestra es titulado con una solución de $MgSO_4$ 0.02 M para que los iones Mg^{2+} reemplacen a los iones de Ba^{2+} intercambiados; el $BaSO_4$ precipita en el medio con una fuerza iónica cercana a la que se tendría en el yacimiento. Para detectar el punto final de la reacción, se emplea un conductivímetro.

El Ba^{2+} se elige como contraión porque [36]:

- Prácticamente no se encuentra en este tipo de rocas;
- Su valencia es la misma que el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , los cuales son cationes de los más predominantes en el complejo absorbente;
- Al igual que el Mg^{2+} y el Sr^{2+} , no provoca la contracción de arcillas 2 : 1 presentes en la muestra;
- Es un buen floculante y es capaz de desplazar cationes trivalentes, como el Al^{3+} .

Metodología de los Apuntes de Caracterización de Formaciones

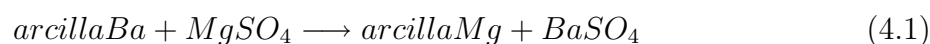
La CEC se obtiene dividiendo el volumen requerido de $MgSO_4$ para la segunda titulación, entre la normalidad de esa misma solución [44].

Reactivos

Solución de $BaCl_2$, Solución de $MgSO_4$.

Procedimiento

1. Se prepara una solución de $BaCl_2$;
2. Con una cantidad de muestra conocida y la solución anterior, se prepara una suspensión;
3. Con un tratamiento de lavado se eliminan los cloruros, dejando a la muestra arcillosa cargada con iones de Ba^{2+} en sus sitios de intercambio;
4. Con una titulación conductimétrica usando una solución de $MgSO_4$ se reemplazan los cationes de Ba^{2+} por cationes de Mg^{2+} , como se observa en la reacción de la ecuación (4.1):



Cálculo CEC

La parte intercambiable de la muestra está representada por *arcillaBa* o *arcillaMg*. Por lo tanto la CEC se puede calcular con la ecuación (4.2):

$$\text{CEC} = V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4} \quad (4.2)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq,

V_{MgSO_4} : volumen de MgSO_4 requerido para la segunda reacción, mL,

N_{MgSO_4} : normalidad de la solución de MgSO_4 , meq/mL.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

El magnesio se cuantifica por el método de absorción atómica (AAS); la diferencia entre el Mg^{2+} añadido y el Mg^{2+} que permanece en la solución proporciona la CEC [36].

Aparatos y materiales

Maquina de centrifugación, Tubo de centrifugación de 50 mL con taparrosca, Matraz volumétrico de 100 mL (4).

Reactivos

- Solución de cloruro de bario 0.1 M (0.1 mol L^{-1}). Disolver 24.43 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($mw = 244.3$) y llevar a 1 L con agua desionizada;
- Dilución de la solución de cloruro de bario $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$. Tomar 25 mL de solución de BaCl_2 0.1 mol L^{-1} y llevar a 1 L con agua desionizada;
- Solución de contraión de sulfato de magnesio 0.02 mol L^{-1} . Disolver 4.9296 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($mw = 246.50$) en 1 L de agua desionizada.

Reactivos para la lectura en el AAS y/o Flamómetro:

- Nitrato de lantano. Pesar 15.7 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($mw = 433.02$); añadir 42 mL de HCl concentrado y llevar a 500 mL con agua desionizada;
- Cloruro de cesio. Pesar 10 g de CsCl ($mw = 168.36$); añadir 83 mL de HCl concentrado y llevar a 1 L con agua desionizada;
- Estándar Mg. Para las siguientes concentraciones: 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 mmol L^{-1} (CEC).

Procedimiento

Desplazamiento

1. Poner 2.5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 50 mL, y pesar tubo + muestra + taparroscas: m_1 ;
2. Añadir 30 mL de solución de $BaCl_2$ 0.1 mol L^{-1} y agitar durante 1 h;
3. Centrifugar a 5000 rpm y transferir el sobrenadante en un matraz volumétrico (aforado) de 100 mL;
4. Repetir la saturación dos veces y mezclar los extractos en un matraz de 100 mL;
5. Completar a 100 mL; esta solución contiene los cationes intercambiables: solución S_1 ;
6. Añadir 30 mL de $BaCl_2$ 0.0025 mol L^{-1} al pellet de centrifugación y agitar durante toda una noche;
7. Centrifugar, descartar el sobrenadante y pesar tubo + pellet de centrifugación + solución retenida de $BaCl_2$ 0.0025 mol L^{-1} : m_2 ;
8. Añadir 30 mL de solución de $MgSO_4$ 0.02 mol L^{-1} y agitarla durante 2 h;
9. Centrifugar y filtrar el sobrenadante para la cuantificación de la CEC: solución S_2 .

Medición de la CEC

1. Colocar 0.2 mL del filtrado S_2 en un matraz volumétrico (aforado) de 100 mL;
2. Colocar 0.2 mL de la solución de contraiones ($MgSO_4$) en otro matraz de 100 mL;
3. Añadir 10 mL de la solución de La 10 g L^{-1} a cada matraz y completar a 100 mL.
4. Medir la concentración de Mg por espectrofotometría de absorción atómica a 285.2 nm:
 C_0 es la concentración de la solución de contraiones diluida,
 C_1 es la concentración de la solución S_2 diluida.

Cálculo CEC

Antes de calcular la CEC, se debe corregir la concentración C_1 por efecto de volumen de líquido retenido en la muestra después del tratamiento, con lo que nos queda la concentración C_2 indicada por la ecuación (4.3). Después la CEC se calcula con la ecuación (4.4).

$$C_2 = \frac{C_1 (30 + m_2 - m_1)}{30} \quad (4.3)$$

C_2 : concentración de Mg corregida, mmol L^{-1} ,

C_1 : concentración de Mg a partir de medición AAS, mmol L^{-1} ,

m_1 : peso del tubo + muestra,

m_2 : peso del tubo + muestra + líquido retenido.

$$CEC = \frac{3000 (C_2 - C_0)}{m} \quad (4.4)$$

- CEC : capacidad de intercambio catiónico, $meq/100\ g$,
 m : peso de la muestra, g ($2.5\ g$),
 C_0 : concentración de la solución de contraiones diluida,
 C_2 : concentración de Mg corregida, $mmol\ L^{-1}$.

Metodología de Carter

En esta metodología [9], el método de cloruro de bario proporciona la CEC efectiva^G (CEC_e), ya que ésta se calcula como la suma de los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na , Al , Fe y Mg).

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de $50\ mL$ con taparrosca, Máquina de centrifugación de baja velocidad, Agitador “end – over – end”.

Reactivos

- Cloruro de bario, $0.1\ M$. Disolver $24.43\ g$ de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ con agua destilada y desionizada y aforar (llevar a volumen) en un matraz volumétrico de $1000\ mL$;
- Los estándares de Ca , Mg , K , Na , Al , Fe y Mn se preparan utilizando estándares líquido de grado reactivo de absorción atómica de $1000\ mg\ L^{-1}$. La matriz en los estándares debe corresponder a la concentración de $BaCl_2$ de la muestra analizada (matriz diluida o no diluida).
- Solución de lantano, $100\ g\ L^{-1}$. Disolver $53.49\ g$ de $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ en un matraz volumétrico de $200\ mL$ y llevar a volumen (aforar).

Procedimiento

1. Pesar aproximadamente $0.5\ g$ de muestra dentro de un tubo de centrifugación de $50\ mL$, y anotar el peso exacto de muestra utilizada redondeando a $0.001\ g$;
2. Añadir $30.0\ mL$ de $BaCl_2\ 0.1\ M$ a cada tubo y agitar lentamente en un agitador “end – over – end” a $15\ rpm$ por $2\ h$;
3. Centrifugar ($15\ min$, $700\ rpm$) y filtrar el sobrenadante (SN) con un papel filtro *Whatman No. 41*;
4. Analizar los siguientes cationes en la solución SN con un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) u otro instrumento adecuado: Ca , Mg , K , Na , Al , Fe , y Mn . La dilución

^GLa diferencia entre la CEC y la CEC_e es que la primera evalúa el número total de puestos de carga negativa y la CEC_e evalúa solamente los puestos que están ocupados.

(10 – 100 cerrados) es usualmente requerida para Ca , K y Mg . La adición de 0.1 mL de solución de lantano a una alícuota de 10 mL de extracto diluido es requerida para la determinación de Ca y Mg por AAS.

Cálculo CEC

Primero se calculan los cationes intercambiables, con la ecuación (4.5).

$$M_i^+ = C \cdot \frac{0.03}{m} \cdot 1000 \cdot DF \quad (4.5)$$

M_i^+ : concentración de un catión adsorbido, $cmol(+)kg^{-1}$,

C : concentración del mismo catión medido en el extracto de $BaCl_2$, $cmol(+)L^{-1}$,

m : peso de la roca, g ,

DF : factor de dilución, si es aplicable (Ca , K y Mg).

A partir de la ecuación (4.5), se puede calcular la CEC efectiva con la siguiente ecuación:

$$CEC_e = \sum M_i^+ \quad (4.6)$$

CEC_e y M_i^+ están en $cmol(+)kg^{-1}$, y como $1 cmol(+)kg^{-1} = 1 meq/100 g$, entonces la CEC en la ecuación (4.6) estará dada en $[meq/100 g]$.

Nota Por simplicidad, los estándares AAS son usualmente hechos diluyendo un concentrado de $1000 mg L^{-1}$ a menores valores de $mg L^{-1}$ adecuados para el rango del instrumento que esté siendo utilizado. Se calibra la máquina utilizando el correspondiente valor $cmol(+)L^{-1}$; los valores de conversión son como se muestra a continuación [9]:

$$1 mgL^{-1} Ca = 4.99 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Mg = 8.23 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} K = 2.56 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Na = 4.35 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Al = 11.12 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Fe = 5.37 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Mn = 3.64 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

Comentarios, limitaciones

Pueden surgir problemas si este método se utiliza con rocas salinas que contengan niveles muy altos de sulfatos (SO_4), debido a que el sulfato de bario $BaSO_4$ precipitará [9].

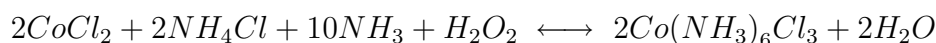
4.4.3 Método de cloruro de hexamincobaltato

Principio

El método del cloruro de hexamincobaltato es un método de medición de la *CEC* sin presencia de un buffer. Este método consiste en saturar en exceso la muestra con cloruro de hexamincobaltato (3 – 7 veces la *CEC* esperada) para que el catión hexamincobaltato $Co(NH_3)_6^{3+}$ se fije a los sitios de intercambio; entonces se mide con *AAS* la concentración de cobalto, cuya variación es proporcional a la *CEC* [7, 36].

La *CEC* se calcula por la diferencia entre la cantidad añadida y remanente de Co^{3+} en la solución; el Co^{3+} adsorbido calculado corresponde a la *CEC* de la muestra a un *pH* cercano al del yacimiento [36].

El $Co(NH_3)_6Cl_3$ es un catión organometálico, obtenido por la oxidación de una solución amoniacal de cloruro de cobalto que contiene cloruro de amonio en presencia de carbón activado como catalizador, como se puede observar en la siguiente reacción [36]:



El átomo de cobalto es hexacoordinado para los NH_3 , como se observa en la Figura 4.5. El radio del hexamincobaltato es aproximadamente de 0.325 *nm*, lo que puede explicar los fenómenos de la limitación estérica en una superficie interlamilar de una arcilla y la escasa fuerza iónica.

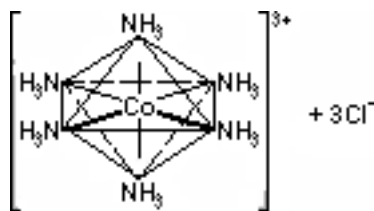


Figura 4.5: Molécula del cloruro de hexamincobaltato.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

Aparatos y materiales

Frasco ámbar a prueba de luz, Tubo de centrifugación de 150 *mL* (los necesarios), Agitador rotatorio, Máquina de centrifugación.

Reactivos

- Solución de cloruro de hexamincobaltato ($Co(NH_3)_6Cl_3$, $mw = 267.50$), (1/60) *mol L*⁻¹ (0.05 *mol*(+) *L*⁻¹). Pesar 4.4583 de $Co(NH_3)_6Cl_3$ y disolver en 1 *L* de agua (1 *mL*

= 0.05 meq CEC); preparar una nueva cada semana y guardar en un frasco ámbar a prueba de luz.

Procedimiento

1. Pesar 4 g de muestra en un tubo de centrifugación de 150 mL;
2. Añadir 100 mL de solución de cloruro de hexamincobaltato $N/20$.

La concentración debe ser ajustada como una función de la CEC y estar adecuada para un mínimo de 2 y un máximo de 7 veces el valor teórico de la CEC. Alternativamente el peso de la muestra arcillosa puede ser cambiado. Por ejemplo, para una concentración de 0.05 mol(+)L⁻¹, 100 mL de reactivo representa 5 mmol(+) de la CEC; entonces, es posible medir la CEC de una muestra de 2 g montmorillonita con una CEC de aproximadamente 100 cmol(+)kg⁻¹ con la debida precisión;

3. Mezclar y agitar en el agitador rotatorio durante 2 h;
4. Centrifugar a 5000 rpm durante 5 min y recuperar el sobrenadante.

Cálculo CEC

Valorar Co^{3+} (CEC) por espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Los resultados de la CEC se expresan en meq/100 g, sabiendo que 1 cmol(+)kg⁻¹ = 1 meq/100 g.

Comentarios, limitaciones

Este método permite procesar muchas muestras simultáneas en forma rápida, de 2 a 3 h, lo cual aventaja a otros métodos, como el del acetato de amonio a pH 7.0 [53]. A pH alcalino, el compuesto puede ser descompuesto dando una sobreestimación de la CEC^H. Es soluble en pequeña cantidad de carbonatos, lo cual permite la cuantificación de calcio intercambiable en rocas no muy calcáreas. El análisis se puede realizar en general en todo el núcleo o en fracciones de arcilla. Se obtienen valores que son generalmente bajos, pero muy adecuados para las mediciones repetitivas de muestras de rocas *arcillosas ácidas* con cargas variables [36].

4.4.4 Método de azul de metileno

Principio

La prueba de azul de metileno (MBT) es un método sin presencia de un buffer, que ocupa cationes orgánicos; se utiliza con frecuencia para determinar la CEC de la arcilla (también su

^HCornell y Aksoyoglu (1991), citado por [36]

superficie específica) debido a su rapidez, sencillez y sus buenos niveles de reproducción. Este método consiste en la medición de la cantidad del catión azul de metileno que es adsorbido por las cargas negativas de una muestra arcillosa cuando ésta adsorbe al máximo una solución acuosa de cloruro de azul de metileno [25, 36].

Después de agregar el cloruro de azul de metileno a una suspensión arcillosa en incrementos regulares y constantes, se mezcla la suspensión durante algún tiempo para que el catión azul de metileno sea adsorbido sobre la superficie del mineral arcilloso, reemplazando los cationes en la capa difusa. Entonces, sobre un papel filtro se coloca una gota de la suspensión la cual se absorbe por capilaridad formando una marca circular. El ensayo termina cuando un halo de color azul claro se forma concéntricamente alrededor de la gota sobre el papel, como lo muestra la Figura 4.6. Este es el “punto final” que indica el exceso de azul de metileno en el fluido, es decir, la saturación de la superficie del mineral arcilloso [32].

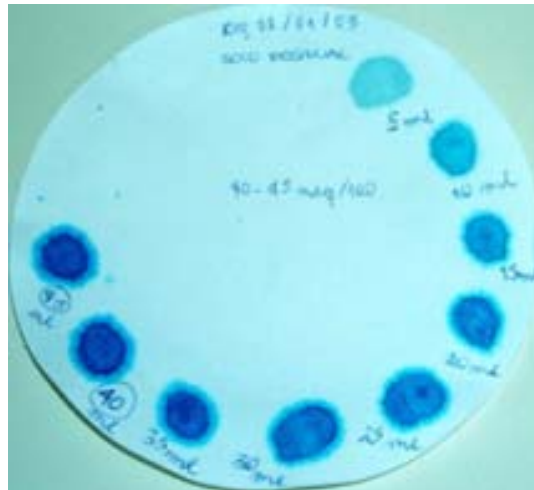


Figura 4.6: Determinación de la CEC por el método de azul de metileno.

El procedimiento anterior es el comúnmente empleado; pero también se presenta la descripción de Pansu y Gautheyrou [36], una metodología que utiliza AAS para cuantificar el catión azul de metileno. El catión de azul de metileno AM , cuya molécula se observa en la Figura 4.7, tiene las siguientes características y datos físicos y químicos:

- Nombre: metiltioninio cloruro, 3, 7 – Bis (dimetilamino) fenazationio cloruro,
- Fórmula molecular: $C_{16}H_{18}N_3S Cl \cdot xH_2O$ ($x=3-5$, lo común es $x=3$),
- Peso molecular: $mw = 319.86 \text{ g/mol}$,
- Punto de fusión: 180°C ,

- Densidad aparente: 500 kg/m^3 ,
- Solubilidad en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$: 50 g/L ,
- Descomp. Térmica: desde $180 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Forma prismática: con dimensiones de longitud \times ancho \times espesor mínimo = $(16.0 - 17.0) \times (7.6 - 8.4) \times (3.25 - 4.7)$, respectivamente,
- Área de plan proyectada (superficie cubierta por un catión): $1.216 - 1.428 \text{ nm}^2$, en promedio 1.30 nm^2 (relativamente grande); aunque puede ser menor dependiendo de la orientación del catión con respecto a la superficie de la arcilla que los absorbe.

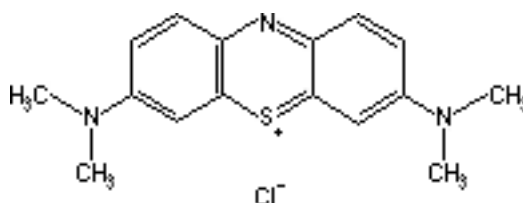


Figura 4.7: Molécula del catión de azul de metileno, correspondiente al cloruro azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3S^+ \cdot Cl^-$ ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$).

El catión de azul de metileno durante el contacto con la solución acuosa y los materiales cargados negativamente adsorbe rápidamente moléculas por medio de un mecanismo de intercambio iónico irreversible. Debido al tamaño del catión la velocidad de adsorción decrece, mientras que el intercambio de posiciones ha sido ocupado.

Metodología del API

*Procedimiento*¹

1. Pesar 0.5 g de núcleo o muestra arcillosa, y colocar en un matraz Erlenmeyer, previamente lavado con agua desionizada;
2. Se agregan 10 mL de agua destilada o desionizada;
3. Dispersar en 15 mL de agua oxigenada al 3%;
4. Añadir 0.5 mL de H_2SO_4 5.0 N ;
5. La suspensión anterior se agita y calienta a $38 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min . La temperatura no debe exceder los $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que a temperaturas mayores que ésta la arcilla sufre cambios en su estructura; por lo mismo tampoco se permite hervir hasta secarse;

¹API. American Petroleum Institute, Recommended Practice "RP 13B Standard Procedure For Testing Fluids", Section 9 Chemical Analysis. Cation Exchange Capacity, A.P.I RP 13B Eighth Edition Washington, D.C. April 1980. pp 23 - 24. Referencia citada por González [19].

- Después, se diluye la mezcla a 50 mL agregando agua destilada y continua agitándose, sólo que ahora la agitación debe realizarse en una parrilla fría.

En seguida, y continuando con la agitación, se lleva a cabo la titulación de la mezcla con azul de metileno (0.01 meq/L) como se describe:

- Se agrega 1 mL de solución de azul de metileno 10 g/L al matraz, se esperan 2 min y con una varilla de vidrio se toma una gota la cual se coloca sobre un papel filtro;
- Si aparece un halo azul alrededor de la gota es necesario esperar 1 min (sin adicionar azul de metileno) y tomar nuevamente una gota para colocarla debajo de la anterior;
- Si el halo aparece nuevamente en esta gota significa que se ha alcanzado el punto final, en caso contrario se sigue agregando azul de metileno hasta que el halo aparezca en ambas gotas;
- La aparición del halo indica que la arcilla ya ha agotado sus cationes intercambiables y por lo tanto no puede seguir adsorbiendo más moléculas de azul de metileno.

Cálculo CEC

$$CEC = \frac{C_h \cdot V_m \cdot C_m}{W_s} \quad (4.7)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g de lutita,

C_h : constante volumétrica = 100,

V_m : volumen de la solución de azul de metileno,

C_m : concentración de azul de metileno, 0.01 meq/L,

W_s : peso de núcleo usado.

Metodología ASTM

Según la *ASTM* [3], este método de prueba abarca la medición de la adsorción del azul de metileno teñido por una arcilla, lo que es calculado como “índice de azul de metileno” para esa arcilla. Las pruebas realizadas en muchas arcillas generalmente indican que existe una relación lineal entre el índice de azul de metileno y propiedades fundamentales de la arcilla, tales como la capacidad de intercambio catiónico y la superficie específica.

Aparatos y materiales

Balanza con precisión de 0.01 g, Mezcladora, pH-metro o papel pH, Vaso de precipitados de 600 mL, Bureta de 25 mL, Gotero medicinal o barra agitadora de vidrio, Papel filtro *Baroid* N° 987.

Reactivos

- Agua destilada o de igual pureza, a menos que se indique de otra manera,
- Solución de azul de metileno ($1 \text{ mL} = 0.01 \text{ meq}$), almacenada en recipiente oscuro,
- Ácido sulfúrico (0.1 N).

Procedimiento

1. Pesar 2.00 g de arcilla preparada como lo indica el tratamiento previo para muestras descrito al inicio de esta sección, y colocar en un vaso de precipitados de 600 mL . Si la arcilla no puede ser probada inmediatamente después del secado, deberá almacenarse en un desecador adecuado;
2. Añadir 300 mL de agua destilada al vaso de precipitados y agitar con el mezclador hasta que la arcilla esté uniformemente dispersa;
3. Determinar el pH de la mezcla y añadir suficiente ácido sulfúrico para llevar al pH dentro del rango de $2.5-3.8$. Continuar agitando mientras que el pH esté ajustándose y continuar agitando durante 10 o 15 min después de la última adición del ácido;
4. Probar nuevamente el pH de la mezcla, añadiendo ácido adicional si es necesario restaurar el pH al rango de $2.5 - 3.8$;
5. Con la mezcla todavía bajo el mezclador, llenar la bureta con la solución de azul de metileno, añadir 5 mL de la solución a la mezcla, y agitar durante 1 a 2 min ;
6. Remover una gota de la mezcla (ya con el AM), utilizando el gotero o la barra agitadora de vidrio, y colocarla en el borde del papel filtro;
7. Observar la apariencia de la gota sobre el papel filtro. El punto final es indicado por la formación de un halo (aureola) azul claro alrededor de la gota. Continuar añadiendo la solución de azul de metileno a la papilla en incrementos de 1.0 mL con de 1 a 2 min de agitación después de cada adición; luego probar (inciso 6), hasta que el punto final sea alcanzado. Para arcillas con relativamente altos índices de azul de metileno, la prueba puede empezar después de que dos o incluso tres adiciones de 5 mL hayan sido hechas para ahorrar tiempo. Permitir de 1 a 2 min de agitado después de cada incremento de 5 mL ;
8. Después de que el punto final sea alcanzado, continuar agitando durante 2 min y repetir la prueba.

Cálculo CEC

El índice de azul de metileno, que puede considerarse equivalente a la *CEC*, se calcula de la siguiente manera:

$$MBI = \frac{E \cdot V}{W} \cdot 100 \quad (4.8)$$

MBI : índice de azul de metileno para la arcilla, *meq/100 g de arcilla*,

E : *meq* de *AM* por *mL*, recordando que $1 \text{ mL} = 0.01 \text{ meq}$,

V : *mL* de solución de *AM* requeridos para la titulación,

W : gramos de muestra seca, *g*.

La precisión de este método de prueba es $MBI_{calculado} \pm 0.25 \text{ meq/100 g}$ de arcilla.

Metodología de Pansu y Gautheyrou [36]

Procedimiento

1. Se prepara una suspensión de muestra arcillosa en agua. Una muestra de arcilla de 20 *mL* en solución al 0.5% es suficiente;
2. Los cationes de intercambio en la arcilla se convierten a una especie iónica única, de preferencia en iones Na^+ ya que la saturación de éstos es mejor con el azul de metileno; otros cationes como el K^+ potasio retrasan la absorción de este reactivo colorante;
3. Se titula la muestra en suspensión con la solución de azul de metileno. El período de incubación de la arcilla homoiónica Na^+ con la coloración del intercambiador (azul de metileno) dura de 1 a 15 días dependiendo de la arcilla;
4. La muestra se filtra y percola en un filtro *Milipore* de 0.45 *micras*;
5. La absorción se mide con un espectrofotómetro (Colorímetro) a 662 *nm* para el azul de metileno.

Comentarios, limitaciones

El catión de azul de metileno puede ser acomodado dentro del espacio laminar de una montmorillonita (esmectita) altamente expandida; pero no puede ser adsorbido dentro del espacio interlaminar de arcillas que solamente tienen una expansión laminar limitada [11, 25]. Si la cantidad aproximada del teñido de azul de metileno se conoce de pruebas previas, entonces pueden usarse incrementos más grandes al inicio del procedimiento.

La arcilla se acidifica previamente a la titulación para que tenga carga superficial constante; por lo tanto la adsorción tomará lugar solamente en los sitios de carga permanente

los cuales son debidos a la sustitución isomórfica en los minerales de arcilla. Debido a su baja CEC, los materiales no arcillosos presentes (cuarzo, feldespato, calcita, etc.) no adsorberán el tñido de azul de metileno y de esta manera la cantidad de azul de metileno adsorbido por la muestra es directamente proporcional a la CEC de los minerales de arcilla presentes. Por otro lado, el tratamiento con peróxido de hidrógeno tiene por objeto eliminar el efecto de las materias orgánicas tales como carboximetilcelulosa, poliacrilatos, lignosulfonatos y lignitos.

La capacidad de azul de metileno (*MBI*) y la capacidad de intercambio de cationes no son totalmente iguales; normalmente la primera es un poco menor que la CEC real del yacimiento. La prueba del azul de metileno (*MBT*) es una técnica sencilla, económica y conveniente para el campo debido a sus resultados rápidos. Sin embargo, se sabe que el *MBT* no es muy fiable en comparación con los otros métodos.

Preparación de la solución de azul de metileno de 10 g/L [33]

1. Emplear azul de metileno [$C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot xH_2O$ ($x = 2$ a 3)] de pureza igual o superior a 98.5%;
2. Determinar el contenido en agua W del polvo de azul de metileno como sigue: Pesar unos 5 g de polvo de azul de metileno y anotar la masa M_h redondeada a la fracción de 0.01 g más próxima. Secar este polvo a $(100 \pm 5) ^\circ C$ hasta una masa constante. Dejar enfriar en el desecador y a continuación, pesar inmediatamente tras extraerlo del desecador. Anotar la masa en seco M_g , redondeada a la fracción de 0.01 g más próxima;
NOTA: El polvo de azul de metileno se puede modificar a temperaturas superiores a $105 ^\circ C$. Calcular y anotar el contenido en agua W , redondeando al 0.1% más próximo, a partir de la siguiente ecuación: $W = \frac{M_h - M_g}{M_g} \cdot 100$; donde M_h es la masa del polvo de azul de metileno en g, M_g es la masa del polvo de azul de metileno seco en g. W deberá determinarse para la preparación de cada nuevo lote de solución colorante;
3. Tomar una masa de polvo de azul de metileno de $[(100 + W)/10] g \pm 0.01 g$ (equivalente a 10 g de polvo seco);
4. Calentar entre 500 mL y 700 mL de agua destilada o desmineralizada en un vaso de precipitados, hasta alcanzar una temperatura no superior a $40 ^\circ C$;
5. Agitar el contenido del vaso de precipitados mientras se vierte lentamente el polvo de azul de metileno en el agua caliente. Continuar agitando durante 45 min, hasta la completa disolución del polvo de azul de metileno; después enfriar hasta los $20 ^\circ C$;
6. Verter a un matraz de 1 L de capacidad. Enjuagar con agua destilada o desmineralizada para asegurar el vertido completo del colorante al matraz. Asegurarse de que el matraz y el agua están a una temperatura de $20 \pm 1 ^\circ C$ para cumplir con la calibración del matraz y añadir más agua destilada o desmineralizada hasta alcanzar la marca de 1 L en la graduación;
7. Sacudir el matraz para asegurar la completa disolución del polvo y verter el contenido en una botella de vidrio tintado de conservación;
8. Se deberán anotar los siguientes detalles en la etiqueta de la botella de conservación: a) Solución de azul de metileno de 10 g/L, b) La fecha de preparación, c) La fecha límite de uso;
9. La solución de azul de metileno deberá emplearse antes de los 28 días transcurridos desde su preparación. La solución colorante preparada deberá conservarse en un sitio oscuro.

4.4.5 Método de acetato de amonio en presencia de un buffer a pH 7.0

Principio

El método de acetato de amonio ocupa un sistema en presencia de un buffer con un catión índice que es el amonio (NH_4^+) en una solución de acetato de amonio (CH_3COONH_4 , $mw = 77.08$ g/mol, 1 M) con un pH de 4.0, 7.0 o 9.0. El método a pH 7.0 es el más comúnmente usado; en éste, la muestra es saturada con el catión índice NH_4^+ en un medio con un buffer a pH 7.0. El NH_4^+ se adsorbe y ayuda a que una cantidad equivalente de cationes intercambiables se mueva de la superficie arcillosa. El exceso de cationes se elimina con algún disolvente; después, la CEC se puede calcular de distintas maneras, como lo indican los métodos presentados aquí.

El método de acetato de amonio a pH 7.0 puede cambiar el paso de centrifugación por uno de lixiviación que puede utilizar tanto una pequeña cantidad de muestra molida como un núcleo sin destruir; esto se hace para evitar la pérdida de la muestra por dispersión o intercambios incompletos. Una muestra de roca lixiviada con una solución salina tiene el poder de adsorber el catión de la solución percolante y liberar una cantidad equivalente de otros cationes. De esta manera, una roca lixiviada con solución de acetato de amonio adsorberá algunos iones NH_4^+ y liberará Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros iones los cuales aparecerán en el lixiviado [21]. Los métodos que ocupan lixiviación sin centrifugación son los de Barton et al. [4], Bear [6] y Hill y Milburn [22].

Metodología de Pansu y Gautheyrou

El catión se mueve por el ión K^+ de una solución estándar de cloruro de potasio sin buffer (o de acetato de sodio a pH 7.0, o de cloruro de sodio). Para medir la CEC el NH_4^+ puede ser titulado mediante la destilación y el análisis volumétrico o espectrocolorimetría automatizada [36].

Aparatos y materiales

Tubo de centrifugación de 100 mL con taparroasca, Máquina de centrifugación, Mezclador vórtex, Matraz de destilación Kjeldahl de 600 mL.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 mol L^{-1} , pH 7.0. Pesar 770.08 g de CH_3COONH_4 ($mw = 77.08$) o diluir 600 mL de ácido acético glacial ($CH_3 - COOH$, $mw = 60.05$) en aproximadamente

9 L de agua desionizada y gradualmente añadir 750 mL de amoníaco (NH_4OH , $d = 0.90$); dejar enfriar y comprobar el pH ; ajustar el pH a 7.0 con amoníaco o ácido acético y completar a 10 L con agua desionizada;

- Etanol. 80% de etanol 96° + 20% de agua desionizada;
- Cloruro de potasio, 1 mol L^{-1} . Disolver 745 g de KCl ($mw = 74.5$) en aproximadamente 9 L de agua desionizada, después equilibrar la temperatura, completar a 10 L con agua desionizada;
- Reactivo Nessler (prueba). (a) Pesar 45.5 g de yoduro de mercurio (HgI_2 , $mw = 454.45$) y 35.0 g de yoduro de potasio (KI , $mw = 166.02$), disolver en un poco de agua; (b) pesar 112 g de hidróxido de potasio (KOH , $mw = 56.10$) y disolver en 500 mL de agua desionizada (de la cual el CO_2 se ha eliminado hirviendo durante 1 h y el agua fue almacenada a salvo del aire durante el enfriamiento); mezclar (a) y (b) y llevar a 1 L, almacenar en una botella café a prueba de luz protegida del aire; preparar una nueva cada semana, en la presencia del ión amonio el reactivo da un color amarillo – café (o floculación de café si los contenidos de amonio son muy elevados);
- Reactivo Taschiro. Mezclar una parte de rojo de metilo de 0.1% en etanol y tres partes de verde de bromocresol 0.1% en etanol;
- Magnesia pesada calcinada. $Mg(OH)_2$, $mw = 58.34$;
- Ácido bórico. (H_3BO_3 , $mw = 61.84$) 2% en agua;
- Ácido sulfúrico. Solución estándar $1/40 \text{ mol L}^{-1}$ ($N/20$);
- Fenolftaleína. 1% de fenolftaleína en etanol.

Procedimiento usando destilación al vapor

Intercambio con el ión amonio

1. Pesar 2 g (o 5 g si la CEC es débil) de muestra;
2. Poner la muestra en un tubo de centrifugación de 100 mL con taparroca y añadir 30 mL de solución de acetato de amonio 1 mol L^{-1} a pH 7.0;
3. Homogeneizar en el mezclador vórtex durante 2 min;
4. Dejar en contacto durante la noche;
5. Agitar de nuevo en el mezclador vórtex por 2 min y centrifugar a 5000 rpm durante 5–10 min;
6. Decantar el sobrenadante el cual debe ser límpido, sin pérdida de muestra;

7. Suspender de nuevo en 30 mL de acetato de amonio en el mezclador vórtex y dejar en contacto durante 15 min;
8. Centrifugar y decantar el sobrenadante, añadir al primero;
9. Repetir este tratamiento por tercera vez, mezclando todos los sobrenadantes;
10. Titular los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na) en la solución sobrenadante.

Lavado del exceso del ión amonio

1. Añadir 30 mL de etanol al 80%;
2. Homogeneizar en el mezclador vórtex;
3. Centrifugar y desechar el alcohol sobrenadante;
4. Repetir el tratamiento con cuidado para evitar la pérdida de muestra;
5. Usando el reactivo Nessler, comprobar la ausencia de amonio en el tercer alcohol sobrenadante.

Desplazamiento del ión amonio

1. Añadir 30 mL de solución de KCl 1 mol L^{-1} ;
2. Agitar en mezclador vórtex y dejar en contacto durante 30 min;
3. Centrifugar y recuperar el sobrenadante con cuidado para evitar la pérdida de muestra;
4. Repetir este tratamiento dos veces, mezclar todos los sobrenadantes;
5. Enjuagar cuidadosamente la solución de extracción en un matraz de destilación Kjeldahl de 600 mL (la solución también puede ser mantenida con titulación de amonio por colorimetría automatizada).

Titulación del ión amonio por destilación al vapor

1. Inmediatamente proceder a la destilación al vapor después de añadir 5 g de magnesia calcinada y una gota de fenolftaleína en el matraz de Kjeldahl (si un color rosa no aparece, añadir más magnesia para obtener un medio alcalino);
2. Colectar el destilado (aproximadamente 100 mL) en 20 mL de ácido bórico al 2% que contiene 3 gotas de indicador Taschiro;
3. Titular con solución de H_2SO_4 (1/40) mol L^{-1} hasta que la solución se vuelva de color rosa grisáceo.

Cálculo CEC

Un mL de H_2SO_4 1/40 mol L^{-1} titula 0.05 meq de la CEC. Para V mL de solución de ácido sulfúrico, la CEC se expresa en meq/100 g como lo indica la ecuación (4.9):

$$CEC = V \cdot 0.05 \cdot 100 \quad (4.9)$$

Procedimiento alternativo usando colorimetría automatizada

Esta alternativa se refiere únicamente a la titulación final del ión NH_4^+ , mientras que los otros procedimientos de extracción y desplazamiento permanecen sin cambios. En medio alcalino y en presencia de hipoclorito de sodio, el ión NH_4^+ resulta en una coloración azul catalizada por nitroprusiato de sodio. La intensidad del color es proporcional a la cantidad de iones de NH_4^+ y, por lo tanto, a la CEC.

Reactivos

- **Solución madre de amonio.** Disolver 0.4717 g de sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$, $mw = 132.14$) en agua destilada y diluir a 1 L; la solución contiene $100 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$, almacenar en una botella café a prueba de luz en el refrigerador;
- **Solución de amonio $2 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$.** Diluir 4 mL de solución madre en 200 mL;
- **Rango estándar para el amonio.** En matraces volumétricos de 25 mL, poner 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 μg de $NH_4^+ - N$ (0–6 mL de $2 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$ de solución de amonio) y añadir 15 mL de reactivo $NaCl$ o KCl utilizado para el desplazamiento del ión amonio (o la misma cantidad que el volumen realmente utilizado, ver “Desplazamiento del Ión Amonio”); completar a 25 mL con agua desionizada;
- **Reactivo nitroprusiato de sodio ($Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$, $mw = 297.95$).** Disolver 68 mg en 100 mL de agua desionizada, homogeneizar y almacenar en un frasco ámbar a prueba de luz en el refrigerador;
- **Reactivo fenol ($mw = 94.11$).** Disolver 7 g de fenol en 100 mL de agua desionizada, almacenar en un frasco café a prueba de luz en el refrigerador;
- **Reactivo hipoclorito amortiguado.** Disolver 1.480 g de hidróxido de sodio ($NaOH$) en aproximadamente 70 mL de agua desionizada, añadir 4.98 g de fosfato anhidro disódico (Na_2HPO_4 , $mw = 141.98$), homogeneizar y después completar la disolución añadiendo 20 mL de una solución al 5% de hipoclorito de sodio ($NaClO$) preparada recientemente, el pH debe estar entre 11.4 y 12, llevar a 100 mL con agua desionizada;
- **EDTA disódico.** Disolver 6 g de sal de sodio etilendiamin–tetra–acética ($C_{10}H_{14}O_8K_2Na_2 \cdot 2H_2O$, $mw = 336.24$) en aproximadamente 80 mL de agua desionizada; cuando la di-

solución esté completa, ajustar a pH 7.0 con hidróxido de sodio y completar a 100 mL .

Titulación del ión amonio por colorimetría automatizada

1. Tomar una alícuota filtrada de la solución final KCl de la CEC (de 3 a 5 mL dependiendo de la concentración);
2. Añadir en un matraz volumétrico de 25 mL , homogeneizando después de cada adición:
 - 1 mL de reactivo $EDTA$,
 - 2 mL de reactivo fenol,
 - 2 mL de reactivo nitroprusiato,
 - 4 mL de reactivo hipoclorito con buffer.
3. Llevar a 25 mL con agua desionizada;
4. Poner en baño de agua a 40 °C durante 30 min , dejar enfriar durante 15 min y medir la absorción a 636 nm .

La destilación directa de la muestra permite que los errores sean evitados mediante la eliminación de tres sub-etapas de la saturación por el contraión, con el riesgo de pérdidas. Pero la destilación puede resultar en un error positivo por la liberación de NH_4^+ a partir de materia orgánica, sobre todo si se utiliza soda en lugar de magnesia.

Metodología de Carter

Este método fue desarrollado por Lavkulich^J para el análisis estándar de un amplio rango de tipos de roca. Involucra menos pasos que otros métodos similares, se utiliza una muestra relativamente grande de tamaño, y además no hay paso de decantación que pueda causar pérdida de la muestra.

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 100 mL con tapones, Agitador recíproco, Embudos Büchner de 55 mm de diámetro y matraces filtrantes de 500 mL conectados a una línea de vacío de baja presión, Papel filtro *Whatman No. 42*.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 M . Disolver 77.08 g de NH_4OAc con agua destilada y desionizada y llevar a volumen en un matraz volumétrico de 1000 mL . Ajustar el pH a 7.0 con hidróxido de amonio o con ácido acético;

^JLavkulich (1981). Citado por Carter [9]

- Isopropanol;
- Cloruro de potasio 1 M. Disolver 74.6 g de KCl con agua destilada y desionizada y hacer a volumen en un matraz volumétrico de 1000 mL;
- Solución de amonio estándar 200 mg L^{-1} N. Disolver 0.238 g de $(NH_4)_2SO_4$ (secado por 3 – 4 h a 40 °C) en 100 mL de agua destilada y desionizada y luego diluir a volumen en un matraz volumétrico de 250 mL. Preparar estándares diluidos (10, 20, 40, y 80 mg L^{-1} de la reserva de 200 mg L^{-1});
- Preparar estándares de Ca , Mg , K y Na usando NH_4OAc 1 M como matriz.

Procedimiento

1. Para muestras bajas en materia orgánica, pesar 10 g de roca en un tubo de centrifugación de 100 mL. Para muestras altas en contenido de materia orgánica, pesar 2 o 5 g. Preparar un blanco e incluir una muestra de control de calidad;
2. Añadir 40 mL de NH_4OAc 1 M al tubo de centrifugación, taparlo y agitar por 5 min en un agitador recíproco a 115 rpm. Quitar los tubos del agitador, agitar para enjuagar y hacer caer la roca adherida a las paredes del tubo, y luego dejar reposar de la noche a la mañana;
3. Agitar de nuevo el tubo por 15 min. Preparar los embudos Büchner con el papel filtro y colocarlos sobre matraces filtrantes de 500 mL;
4. Transferir los contenidos de los tubos a los embudos con succión aplicada. Enjuagar los tubos y sus tapones con NH_4OAc 1 M de una botella de lavado;
5. Lavar la roca en el embudo Büchner con cuatro porciones de 30 mL de NH_4OAc 1 M. Dejar a cada porción escurrir completamente antes de añadir la siguiente, pero no permitir que la roca se seque o se agriete;
6. Transferir el lixiviado a un matraz volumétrico de 250 mL, enjuagar el matraz filtrante y hacer a volumen con NH_4OAc 1 M. Mezclar bien y guardar una porción del extracto para análisis de Ca , Mg , K y Na . Mantener las muestras refrigeradas previas al análisis;
7. Reemplazar los embudos que contienen la roca saturada con amonio en los matraces filtrantes. Para remover el NH_4OAc residual de la roca, lavar ésta en el embudo Büchner con tres porciones de 40 mL de isopropanol, de nuevo dejando a cada porción escurrir completamente antes de añadir la siguiente. Desconectar (desviar) la succión después del último lavado y antes de que la roca se seque. Desechar los lavados de isopropanol y

enjuagar bien el matraz con agua de la llave seguida de agua destilada y desionizada;

8. Reemplazar los embudos en los matraces y lixiviar la roca con cuatro porciones de 50 mL de KCl 1 M, de nuevo dejando que cada porción escurra completamente antes de añadir la siguiente. Transferir el lixiviado a un matraz volumétrico de 250 mL. Enjuagar el matraz filtrante dentro de un matraz volumétrico con agua destilada y desionizada, y aforar con agua destilada y desionizada. Mezclar bien y guardar una porción del extracto para el análisis de NH_4 con un autoanalizador.

Cálculo CEC

$$CEC(\text{cmol}(+)kg^{-1}) = mgL^{-1}N \cdot \frac{1\text{cmol}(+)}{140mg} \cdot \frac{0.25L}{g_{roca}} \cdot 1000gKg^{-1} \quad (4.10)$$

Recordando que $1\text{cmol}(+)kg^{-1} = 1\text{meq}/100\text{g}$.

Metodología de Bear [6]

Aparatos y materiales

Matraz Erlenmeyer de 250 mL (2), Matraz de succión de 500 mL, Matraz Kjeldahl de 600 mL, Aparato de destilación Kjeldahl, Embudo Büchner Coors No. 2, Papel filtro Whatman No. 2.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 N, pH 7.0. Diluir 290 mL de ácido acético glacial en aproximadamente 2 L de agua. Diluir 350 mL de NH_4OH (28% de NH_3) en aproximadamente 2 L de agua. Mezclar las dos soluciones, ajustar el pH a 7.0 con pequeñas adiciones de NH_4OH o ácido acético, según sea necesario y diluir a 5 L;
- Alcohol etílico, 95%, pH 7.0. Ajustar a pH 7.0 con dilución de $NaOH$ o ácido, según sea requerido;
- Hidóxido de sodio. Solución $NaOH$ 1 M;
- Ácido bórico. Solución al 4%;
- Cloruro de sodio. Solución $NaCl$ al 10%;
- Ácido clorhídrico. Solución HCl 0.1 N;
- Indicador mezclado.

Procedimiento

1. Pesar 50 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL;
2. Añadir 100 mL de solución de NH_4OAc y agitar ocasionalmente por 2 h;

3. Filtrar con succión a través del papel filtro el cual debe estar colocado sobre el embudo Büchner, el cual a su vez está colocado dentro del matraz de succión de 500 mL;
4. Lavar la roca del matraz Erlenmeyer sobre el filtro con porciones de 50 mL de NH_4OAc , ocho veces o hasta que el filtrado sume 500 mL;
5. Guardar el filtrado como solución A, para la determinación de los cationes intercambiables;
6. Lavar la roca en el filtro con cinco porciones de 50 mL de alcohol etílico para remover el exceso de NH_4^+ ;
7. Desechar los lavados de alcohol, enjuagar el matraz de succión, y lixiviar la roca con 400 mL de solución de $NaCl$, también en porciones de 50 mL;
8. En todo el filtrado y lavado permitir a cada porción pasar a través de la roca antes de añadir la siguiente porción; pero evitar dejar secar la roca excesivamente porque esto forma grietas las cuales llevan a un lixiviado ineficiente de la roca;
9. Transferir lixiviados de $NaCl$ a un matraz Kjeldahl de 600 mL. Enjuagar el matraz de succión dentro del matraz Kjeldahl; añadir unos cuantos trocitos de parafina o unas cuantas gotas de alcohol octílico para prevenir el espumado excesivo, 0.2 g de gránulos de Zn , y 25 mL de solución de $NaOH$;
10. Conectar inmediatamente al aparato de destilación Kjeldahl y destilar por lo menos 150 mL en un matraz Erlenmeyer de 250 mL el cual contiene 50 mL de solución de ácido bórico;
11. Titular con HCl 0.1 N, usando el indicador mezclado.

Cálculo CEC

La CEC se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CEC = \frac{V \cdot N \cdot 100}{w} \quad (4.11)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g,

V : volumen de HCl , mL,

N : normalidad de HCl ,

w : peso de muestra utilizada, g.

Metodología de Barton

Este método [4] no requiere la destrucción del núcleo.

Aparatos y materiales

Núcleo de 4 kg, 13 cm de diámetro, 20 cm de longitud, conservado lo más pronto posible después de sacarlo del pozo en manga de PVC de 16 cm de diámetro y 15 cm de longitud, y sellado en los extremos con espuma de poliuretano expandible. Se le deja establecerse durante toda una noche. Después el núcleo se coloca en un tubo de PVC cubierto con manga de plástico para mantener su humedad y se lleva a laboratorio para su análisis.

Reactivos

- Acetato de amonio NH_4OAc , 1 M, pH 7.0,
- Alcohol metílico,
- $NaCl$, al 10%, pH 3.0.

Procedimiento

1. El acetato de amonio se lixivia en el núcleo a una razón peso del núcleo : volumen de reactivo de 1 : 10. La razón del lixiviado se controla con una bomba peristáltica para que el estancamiento sea inhibido y la evaporación minimizada;
2. El núcleo se lava con alcohol metílico para eliminar el exceso de sal de amonio;
3. Se lixivia con la solución de $NaCl$ a razón núcleo : extractante de 1 : 25, esto es para determinar la CEC;
4. La solución eluyente se colecta, se mide volumétricamente y se analiza para el ión NH_4^+ ;
5. Al final de la lixiviación el núcleo se remueve del tubo PVC, se seca con aire y se pesa.

Cálculo CEC

El valor de la CEC se determina a partir del peso del núcleo y el volumen del segundo lixiviado.

Metodología de Hill y Milburn [22]

Reactivos

- Acetato de amonio estandarizado, pH 7.0

Procedimiento

1. El núcleo se monta como una columna de intercambio iónico (no se destruye);
2. A través del núcleo se hace fluir la solución de acetato de amonio;
3. La solución efluente se analiza para el ión NH_4^+ ;
4. Se corre un flujo lento de la solución de acetato de amonio, hasta que la concentración del ión NH_4^+ en la solución efluente y en la solución de entrada sea igual.

Cálculo CEC

La pérdida total del ión NH_4^+ en la muestra se calcula entonces con balance de masa y la capacidad de intercambio catiónico se calculada en miliequivalentes por centímetro cúbico de volumen poroso (Q_v).

Comentarios, limitaciones

El método de acetato de amonio es fácil de implementar y puede ser realizado en campo; aunque consta de un largo período de tiempo para completarse. El método es adecuado para muestras no calcáreas, con pH de 5.5 – 7.5 y carga permanente. En muestras con cargas ácidas variables la CEC es sobreestimada, debido a que la solubilidad en el acetato de amonio de los carbonatos de calcio y magnesio, el yeso, las sales solubles y la materia orgánica interfieren en el intercambio [36].

En arcillas 1 : 1 como la caolinita, el ión NH_4^+ no puede mover completamente a los iones Al^{3+} y H^+ ; mientras que en minerales 2 : 1 como la illita y montmorillonita, el NH_4^+ puede fijarse sobre la superficie arcillosa y se convierte en no intercambiable o puede no ser completamente desplazado. En este caso, el método de acetato de amonio no es adecuado para determinar la CEC debido a que disminuye su valor; entonces se preferirá el uso de otro catión índice como el Na^+ o el Ba^{2+} , ya que éstos se intercambian más completamente y son de fácil titulado [21, 36].

4.4.6 Método de acetato de sodio en presencia de un buffer a pH 8.2

Principio

El método de acetato de sodio es un método en presencia de un buffer a pH 8.2 que utiliza Na^+ como catión índice. Existen varios procedimientos para este método; en esta sección presentamos dos de ellos. Este método es adecuado para las muestras que contienen carbonatos y yeso y también se puede usar en suelos sálicos y sódicos.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

Este método [36] incluye dos etapas:

- Los sitios catiónicos del complejo de intercambio están saturados por iones Na^+ en forma de cloruro o acetato como marcadores en una solución que contiene 60% de etanol a 95°

para limitar la solubilización de las formas no intercambiables;

- El contraión Na^+ se extrae con un catión de Mg^{2+} en solución de nitrato.

El Na^+ y el cloruro se titulan en el extracto final. El exceso soluble de Na^+ en la solución de extracción se puede deducir del Na^+ total medido dando el Na^+ intercambiable que equivale a la CEC [36]. En muestras de roca salina pueden tenerse algunas dificultades, por lo que se sugiere que el pH de la solución de saturación (acetato de sodio) se ajuste al pH de la muestra en un medio acuoso (pH del yacimiento) y se incluya una segunda etapa con una solución de nitrato de magnesio a pH 8.6.

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 100 mL con taparrosca, Máquina de centrifugación, Mezclador vórtex, Tanque de ultrasonido.

Reactivos

- Solución de saturación 0.4 mol L^{-1} de acetato de sodio y 0.1 mol L^{-1} de cloruro de sodio en 60% de etanol. Pesar 54.4320 g de acetato de sodio ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $mw = 136.09$) y 5.8450 g de cloruro de sodio ($NaCl$, $mw = 58.45$); disolver en aproximadamente 300 mL de agua desionizada; añadir 600 mL de etanol puro al 95% y ajustar el pH a 8.2 con 6 mol L^{-1} de sosa; completar a 1 L con agua desionizada; titular los iones sodio y cloruro y determinar la relación $Na^+ : Cl^-$ de la solución;
- Solución de extracción de 0.25 mol L^{-1} de nitrato de magnesio. Pesar 6.411 g de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $mw = 256.43$) y disolver en aproximadamente 900 mL de agua desionizada; completar a 1 L.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 100 mL con taparrosca.

Saturación

1. Añadir 33 mL de solución de saturación (si la conductividad eléctrica del contenido de sal es superior a 4 mmhos cm^{-1} primero llevar a cabo una extracción preliminar con 33 mL de agua desionizada);
2. Centrifugar a 2,500 rpm durante 5 min y decantar el sobrenadante teniendo cuidado de evitar la pérdida de muestra;
3. Añadir 33 mL de solución de saturación y agitar el tubo en el mezclador vórtex para eliminar el pellet de centrifugación y, a continuación, en un tanque de ultrasonido durante 30 s para dispersar la muestra;

4. Agitar durante 5 *min*, centrifugar y decantar el sobrenadante;
5. Repetir este tratamiento dos veces y desechar las fracciones de líquido.

Desplazamiento del contraión sodio

1. Añadir 33 *mL* de solución de extracción de nitrato de magnesio al pellet de centrifugación;
2. Remover en el mezclador vórtex y agitar durante 5 *min*;
3. Centrifugar y decantar el sobrenadante en un matraz volumétrico de 100 *mL*;
4. Una vez más añadir 33 *mL* de la solución de extracción y repetir la extracción dos veces;
5. Mezclar los tres sobrenadantes, completar a 100 *mL* con la solución de extracción y homogeneizar.

Titulación del contraión sodio desplazado

1. Determinar el sodio total (Na^+_T) por fotometría de flama en $cmol L^{-1}$ en los extractos, utilizando rangos de calibración preparados en la solución de extracción de nitrato de magnesio.

Cálculo CEC

$$CEC = Na^+_T - Na^+_{soluble} \quad (4.12)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, $cmol(+)kg^{-1}$ ($meq/100 g$),

Na^+_T : sodio total,

$Na^+_{soluble}$: sodio en la solución (exceso).

Metodología de Hesse [21]

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 50 cm^3 , con tapones de polietileno o de goma limpia (no corchos porque estos introducen errores), Máquina de centrifugación, Fotómetro de flama.

Reactivos

- Solución de acetato de sodio, 1 *M*. 136 $g dm^{-3}$ de acetato de sodio trihidratado y ajustado a *pH* 8.2;
- Solución de acetato de amonio, 1 *M*. Añadir 57 cm^3 de ácido acético glacial y 68 cm^3 de hidróxido de amonio fuerte a 800 cm^3 de agua. Diluir a 1 dm^3 y ajustar el *pH* a 7.0, ó
- Solución de acetato de magnesio, 0.5 *M*. 107 $g dm^{-3}$ de sal cristalina.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 50 cm³, añadir 30 cm³ de solución de acetato de sodio y agitar por 5 min;
2. Centrifugar los tubos a 200 rps por aproximadamente 5 min hasta que el líquido sobrenadante esté claro;
3. Decantar y desechar el líquido y repetir la agitación y centrifugación cuatro veces más con porciones nuevas de solución de acetato;
4. Agitar la roca con 30 cm³ de etanol al 95% por 5 min, centrifugar y desechar el líquido. Repetir el lavado con etanol 3 veces;
5. Finalmente extraer la muestra con tres porciones de 30 cm³ de solución de acetato de amonio y coleccionar los extractos en un matraz graduado de 100 cm³. Ocasionalmente es necesario filtrar los extractos después de la centrifugación.
6. Diluir los extractos combinados a 100 cm³ y determinar el contenido de sodio, preferiblemente por fotometría de flama. Si se usa un procedimiento más rápido, uno que emplee electrodo de sodio, para determinar el contenido de sodio, hacer la extracción final con 3 porciones de acetato de magnesio en lugar de sal de amonio.

Cálculo CEC

$$CEC = \frac{10 \cdot C_{Na}}{m} \quad (4.13)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g,

C_{Na} : concentración de Na, meq/dm,

m : peso de la muestra, g.

Comentarios, limitaciones

Algunas rocas se vuelven pegajosas durante el proceso de saturación y es extremadamente importante asegurar la completa redispersión de la muestra en la siguiente solución añadida; para rocas que dan dificultades en este aspecto, sería mejor utilizar una técnica de lixiviado. Especialmente en zonas áridas, este método puede llevar a sobreestimar el Ca y Mg intercambiable por la disolución y extracción de carbonatos de Ca y Mg , o yeso. Es un método simple, rápido, confiable y suficientemente preciso para trabajos de rutina; aunque se debe tener cuidado para asegurar la adecuada dispersión y agitación de la muestra [21].

4.4.7 Método de cloruro de bario en presencia de un buffer de tri-etanol – amina a pH 8.1

Principio

Los cationes monovalentes como el Na^+ o el Li^+ (enlazados a aniones como acetato, formiato o cloruro), o cationes divalentes como el Ba^{2+} , el Ca^{2+} o el Mg^{2+} (enlazados con cloruros, nitratos o sulfatos), se han utilizado en combinación con la trietanolamina (*TEA*) para amortiguar el medio [36]. En el método de cloruro de bario – trietanolamina, la muestra es saturada por el catión índice Ba^{2+} en presencia de un buffer de *TEA* a pH 8.1; después, el catión Ba^{2+} es desplazado por el catión Mg^{2+} . La titulación del Mg^{2+} permite la determinación de la *CEC*.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

La titulación del Ba^{2+} desplazado es llevada a cabo por flamometría a 489 nm o por espectrofotometría de absorción atómica y proporciona la *CEC* potencial a este pH ; esto se considera representativo de la cantidad básica adsorbida por una roca en presencia de caliza en equilibrio con el CO_2 del aire a presión normal [36].

Aparatos y materiales

Embudo Büchner pequeño, con un diámetro de 50 mm , Filtro fino, Matraz volumétrico de 200 mL , Flamómetro o equipo de absorción atómica.

Reactivos

- Solución amortiguada de cloruro de bario - trietanolamina. Pesar 61.077 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($mw = 244.31$), disolver en aproximadamente 900 mL de agua hervida desionizada libre de CO_2 , añadir 29.84 g de trietanolamina ($N(CH_2 - CH_2OH)_3$, $mw = 169.19$); homogeneizar y llevar a pH 8.1 con HCl , completar a 1 L , proteger el reactivo del contacto con el CO_2 atmosférico mediante el almacenamiento en una botella cerrada por un tubo de consumo de aire llenado con cal sodada;
- Solución de sustitución. Pesar 61.077 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, disolver en aproximadamente 900 mL de agua hervida desionizada libre de CO_2 , añadir 0.4 mL de la solución amortiguada anterior; completar a 1 L y protegerla del CO_2 atmosférico de la misma manera que la solución amortiguada;
- Solución de intercambio final. Pesar 123.21 g de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $mw = 256.43$) bien secado en un desecador; disolver en aproximadamente 900 mL

de agua desionizada, llevar a 1 L;

- **Indicador verde de bromocresol** (3,3', 5,5' tetrabromo *m* cresol sulfonaftaleína). Preparar una solución de 0.1% en agua;
- **Indicador mixto**. Pesar 1.250 g de rojo de metilo (ácido *p*-dimetilamino azobenceno *O*-carboxílico, $mw = 269.29$); pesar 0.825 g de azul de metileno (3,7 bis cloruro de fenazationio dimetilamino, $mw = 373.90$), disolver en 1 L de etanol 90° neutro.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra, añadir 25 mL de la solución amortiguada y homogeneizar;
2. Dejar en contacto durante 1 h evitando el contacto con el CO_2 atmosférico;
3. Transferir en el embudo Büchner equipado con el filtro para análisis cuantitativo y filtrar lentamente;
4. Percolar con 75 mL de solución amortiguada, añadida en pequeñas fracciones, a intervalos regulares;
5. Tomar el percolado en un matraz volumétrico de 200 mL;
6. Añadir 100 mL de solución de reemplazo de $BaCl_2$ en pequeñas fracciones y mezclar el percolado en el matraz de 200 mL;
7. Completar el volumen a 200 mL con la solución de reemplazo (solución EA); almacenar la muestra húmeda en el embudo Büchner, mientras espera a que siga la titulación de la CEC;
8. Preparar un blanco con 100 mL de solución amortiguada - TEA y 100 mL de la solución de reemplazo;
9. Lavar la muestra con aproximadamente 100 mL de metanol hasta que se elimine el cloruro (prueba del $AgNO_3$);
10. Eliminar el exceso de metanol lavando con solución de cloruro de bario $0.0005 \text{ mol L}^{-1}$ (0.001 N);
11. Poner la muestra uniformemente en el embudo Büchner para eliminar 0.001 N $BaCl_2$ (el error debido a la presencia de 0.001 N $BaCl_2$ residual es insignificante, pero puede ser corregida pesando Büchner + filtro + muestra);
12. Añadir 250 mL de solución de intercambio de $Mg(NO_3)_2$ en pequeñas fracciones dejando el embudo Büchner bajo vacío débil para obtener un tiempo de contacto total de aproximadamente 16 h;

13. Completar el volumen de la solución de intercambio a 250 mL (solución CEC);
14. Titular el ión Ba^{2+} con flamómetro o espectrofotometría de absorción atómica a 489 nm, utilizando un rango estándar preparado en la solución de intercambio $Mg(NO_3)_2$.

Cálculo CEC

$$CEC = 25 \cdot \frac{T_{Ba}}{w} \cdot D_f \quad (4.14)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, $cmol(+)kg^{-1}$ (meq/100 g),

T_{Ba} : bario titulado de la solución CEC, $mmol (\frac{1}{2}Ba^{2+}) L^{-1}$,
dado sobre la curva de calibración,

w : peso de la muestra, g,

D_f : factor de dilución, es decir la relación del volumen final al volumen de la alícuota.

Metodología de Hesse [21]**Aparatos y materiales**

Tubos de centrifugación de 50 cm^3 con tapa, Máquina de centrifugación, Pipeta, Matraz.

Reactivos

- Solución de trietanolamina. Diluir 90 cm^3 de trietanolamina a 1 dm^3 y ajustar a pH 8.1 con HCl 2 M; esto requerirá aproximadamente 150 cm^3 de ácido. Diluir a 2 dm^3 y proteger del CO_2 ;
- Solución de cloruro de bario. 244 g dm^{-3} de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$;
- Solución de cloruro de bario amortiguada. Mezclar volúmenes iguales de soluciones de cloruro de bario y trietanolamina;
- Solución de sulfato de magnesio. 6.2 g dm^{-3} de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
- Solución EDTA. 3.723 g dm^{-3} de sal disódica;
- Indicador violeta de Catechol. 0.1 g de reactivo por cada 100 cm^3 de agua.

Procedimiento

1. Pesar 1 g de muestra en un tubo de centrifugación, taparlo y anotar su peso w_1 . Si la roca es calcárea, tratarla con 20 cm^3 de solución de cloruro de bario amortiguado con agitación suave por 1 h; después centrifugar a 250 rps (revoluciones por segundo) hasta que el líquido sobrenadante esté transparente (aproximadamente 15 min) y desechar el líquido. Este tratamiento inicial puede ser omitido para rocas no calcáreas;
2. Tratar la muestra en el tubo con 40 cm^3 de solución de cloruro de bario amortiguado durante toda la noche. Centrifugar y desechar el líquido;

3. Añadir aproximadamente 40 cm^3 de agua destilada y agitar el tubo a conciencia. Centrifugar y desechar el lavado;
4. Volver a pesar el tubo tapado (w_2);
5. Pipetear (con la pipeta) 20 cm^3 de sulfato de magnesio dentro del tubo y agitar la mezcla por 2 h . Centrifugar y transferir el líquido a un matraz tapado;
6. Tomar 5 cm^3 del extracto final, añadir 6 gotas de solución de hidróxido de amonio 2 M (o 5 cm^3 de trietanolamina 2 M) y titular con solución *EDTA* estándar usando dos gotas de solución del indicador. El “punto final” es mostrado por un cambio en color de azul a violeta rojizo. El indicador violeta de Catechol puede ser reemplazado con una solución al 0.4% de negro *T* de eriocromo en metanol, que contenga hidrocloreuro de hidroxilamina al 4%. De esta solución, se debe preparar una nueva cada semana;
7. Para la titulación de la alícuota del extracto de 5 cm^3 , elevar el *pH* añadiendo 5 cm^3 de trietanolamina 2 M . Este titulado será $A_1 \text{ cm}^3$; deberá ser corregido ($A_2 \text{ cm}^3$) por efecto de volumen (sin contenido de cloruro) de líquido retenido por la roca centrifugada;
8. Titular alícuotas de 5 cm^3 de la solución original de sulfato de magnesio bajo condiciones similares ($B \text{ cm}^3$).

Cálculo CEC

Titulación corregida:

$$A_2 = \frac{A_1 \cdot (100 + w_2 - w_1)}{100 \text{ cm}^3} \quad (4.15)$$

y la *CEC* se calcula entonces con la ecuación (4.16):

$$CEC = 8 \cdot (B - A_2) \quad (4.16)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, *meq*/100 *g*,

B : obtenida del paso 8, cm^3 ,

A_2 : titulado A_1 obtenido del paso 7, corregido, cm^3 ,

Si la *CEC* excede $50 \text{ meq}/100 \text{ g}$, repetir la determinación utilizando menos muestra y modificar los cálculos de acuerdo con ello.

Comentarios, limitaciones

Este método puede ser utilizado para todos los tipos de roca incluyendo muestras calcáreas, ácidas, orgánicas o de arcillas 1 : 1; algunas modificaciones deberán hacerse si la roca es rica

en sulfatos [21]. La precisión de este método es $\pm 5\%$. Se sobreestiman los valores de la CEC de rocas cuyo pH es inferior a 8.2 [21, 36].

4.4.8 Método de salinidad múltiple

Principio

El método de salinidad múltiple se usa para la determinación de las propiedades eléctricas de una muestra de núcleo arcilloso. Este método se basa en que el exceso de conductividad en las gráficas de C_o vs C_w está dado por la capacidad de intercambio catiónico [51]. Las pruebas de conductividades $C_o - C_w$, especialmente utilizadas para núcleos provenientes de formaciones arcillosas laminadas, son excelentes para la medición del factor BQ_v en las ecuaciones de Waxman – Smits (ver Sección 2.7.1 Modelo de Waxman – Smits.).

Metodología

Aparatos y materiales

Núcleo, Resistivímetro.

Reactivos

- Salmueras de diferente salinidad, a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Entre más salmueras estén disponibles, más precisión tendrán las gráficas obtenidas.

Procedimiento

1. La muestra de núcleo se lava con salmueras de diferentes salinidades. Se debe saturar al 100% en cada lavada;
2. En cada lavada se determinan a $25\text{ }^\circ\text{C}$, la conductividad de la salmuera saturante (C_w) y la conductividad de la muestra de núcleo (C_o), con un reóstato;
3. Se prepara una gráfica de conductividad de la muestra (C_o) vs conductividad de la salmuera saturante (C_w), como la de la Figura 1.13. Esta gráfica proporciona el exceso de conductividad causado por la CEC de las arcillas presentes;
4. Los puntos de la gráfica de C_o vs C_w se ajustan en una relación de línea recta por el método de mínimos cuadrados u otro similar. Se obtiene la pendiente (m) y la ordenada al origen (b).

Cálculo CEC

Las concentraciones de los contraiones de arcilla efectivas (Q_v) para las arenas se determinan a partir de las curvas de conductividad a 25 °C, con ayuda del modelo de Waxman – Smits.

La ecuación para la conductividad de una arena arcillosa saturada con salmuera, basada en el modelo de Waxman – Smits es:

$$C_o = \left(\frac{1}{F^*} \right) \cdot (C_w + B \cdot Q_v) \quad (4.17)$$

la pendiente está dada por:
$$m = \frac{1}{F^*} \quad (4.18)$$

y la ordenada al origen es:
$$b = \frac{B \cdot Q_v}{F^*} \quad (4.19)$$

Sustituyendo la ecuación (4.18) en (4.19) se tiene:

$$b = B \cdot Q_v \cdot m \quad (4.20)$$

Despejando Q_v de la ecuación (4.20):

$$Q_v = \frac{b}{B \cdot m} \quad (4.21)$$

Q_v : CEC por unidad de volumen de poros de la roca, meq/cm^3 ,

b : ordenada al origen obtenida de la gráfica de C_o vs C_w ,

m : pendiente de la línea recta obtenida de la gráfica de C_o vs C_w .

El valor de B se obtiene con la ecuación (4.22):

$$B = 0.046 \cdot \left(1 - 0.6 \exp^{-C_w/0.013} \right) \quad (4.22)$$

Comentarios, limitaciones

Se deben realizar varias mediciones de las conductividades para tener datos más representativos con los cuales trabajar y así obtener un valor más preciso de Q_v ; esto requiere mucho tiempo, lo cual representa una desventaja.

4.4.9 Método de potencial de membrana

Principio

El potencial de membrana puede utilizarse en el análisis de núcleos para determinar la CEC de una muestra sin necesidad de destruir el núcleo. En este caso, la arcilla dentro de la muestra es la membrana selectiva de iones (membrana semipermeable), y el potencial generado a través de ella se relaciona con la CEC por unidad de volumen de poro Q_v [51]. Se ha demostrado que

los valores de Q_v medidos en núcleos triturados fueron en general superiores que los obtenidos a partir de mediciones de potencial de membrana; esta diferencia se atribuyó a las superficies de arcilla adicionales expuestas al fluido debido a la trituración [23].

Jin y Sharma [23] desarrollaron un método para la estimación de la conductividad de arenas arcillosas en función de la conductividad de la salmuera saturante, a partir de una única medición de potencial de membrana (E_p) a una salinidad conocida. De sus investigaciones, demostraron que puede establecerse una correlación razonable entre los valores medidos de E_p y la CEC , como se muestra en la Figura 4.8; por lo que propusieron una ecuación para calcular Q_v con el E_p medido en el laboratorio a una temperatura local (T_o , °C).

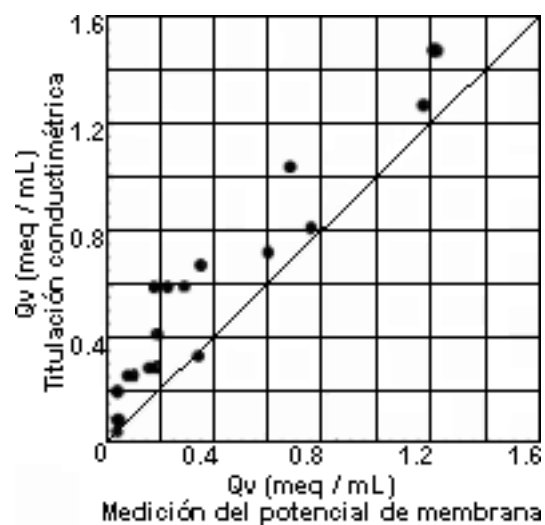


Figura 4.8: Comparación entre la Q_v determinada con métodos de titulación conductimétrica (métodos destructivos del núcleo), y la Q_v obtenida con mediciones de potencial de membrana.

Metodología

Para obtener el valor de Q_v primero debemos medir el potencial de membrana (E_p) generado a través de un núcleo arcilloso. Las secciones siguientes se refieren a la manera de obtener el E_p a una conocida salinidad del agua, según lo propuesto por Jin y Sharma [23]. Las mediciones de E_p se realizan con una configuración experimental similar a la descrita por Smits [41], y se utiliza un voltímetro digital para tomar las mediciones.

Aparatos y materiales

Núcleos de 1 *pg* (2.54 *cm*) de diámetro y 5 *cm* de espesor (para minimizar el tiempo de equilibrio); estos deben estar sellados dentro de tubos reductores de calor – los cuales funcionan como portanúcleos – a lo largo de su circunferencia; para ello se utiliza adhesivo

“epóxido”^K el cual previene la desviación de las soluciones salinas. Aparatos mostrados en la Figura 4.9; los electrodos de $Ag - AgCl$ se colocan en empaques Swagelok de nylon con un diámetro interno de 0.125 *pg* (0.32 *cm*). Voltímetro digital de alta impedancia interna. Todos los equipos en contacto con la salmuera deben ser no corrosivos, ya sean de vidrio o de plástico.

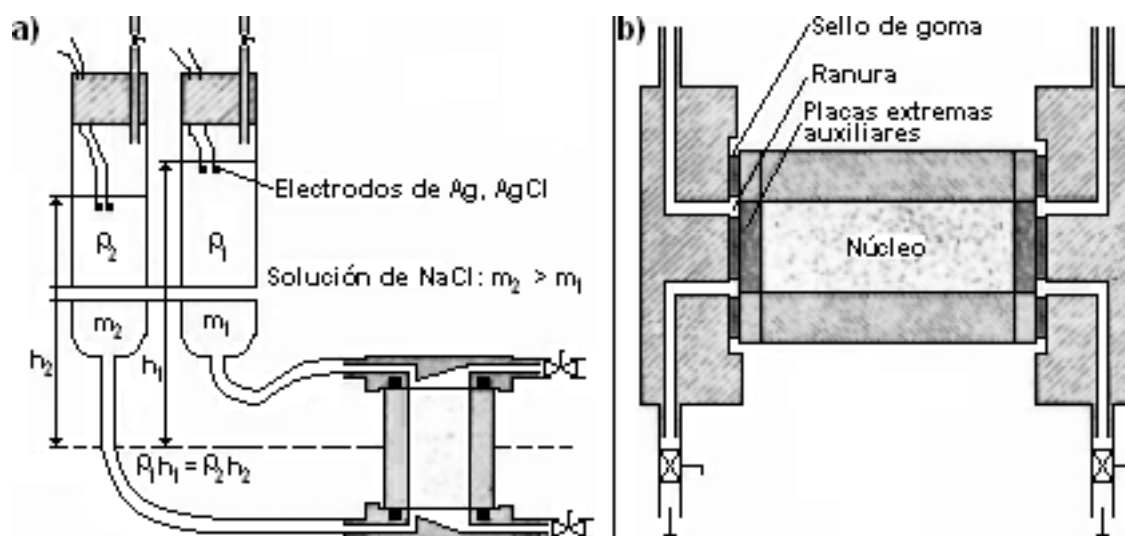


Figura 4.9: a) Celda de potencial de membrana. b) Celda de potencial de membrana para un núcleo arcilloso cuando está saturado con soluciones de $NaCl$ muy diluidas.

Reactivos

- Varios grupos de salmueras de salinidades^L m_1 , m_2 y m_3 ; donde m_3 es la salmuera con la salinidad promedio de m_1 y m_2 ;

Procedimiento

1. El núcleo se satura al vacío con la solución m_3 ;
2. Después se crea un contraste de salinidad a través del núcleo utilizando las salmueras m_1 y m_2 en cada extremo del núcleo. Con esto el núcleo estará saturado de salmuera con una salinidad media m_3 ;
3. Durante una medición de E_p salmueras de diferentes salinidades m_1 y m_2 se ponen en contacto con las dos caras opuestas del núcleo. Se realizan varias mediciones de E_p (caída de voltaje o potencial entre los dos extremos del núcleo) durante varias horas;

^KEl adhesivo epóxido es un compuesto orgánico de oxígeno y carbono, posee alta resistencia a los agentes químicos, al calor y a la humedad; aunque es frágiles al impactos y es irritante. Es el adhesivo más resistente del mundo [58].

^LEn el experimento de Jin y Sharma se utilizaron salinidades de 0.096 *M* (m_1), 0.192 *M* (m_2), y 0.144 *M* (m_3).

4. El promedio de varias mediciones de E_p se toma como el E_p medido final.

Cálculo CEC

Después de obtener el E_p , se obtiene el ϵ_p con la ecuación (4.23):

$$\epsilon_p = \frac{E_p}{E_N} \quad (4.23)$$

ϵ_p : potencial de membrana normalizado, mV/mV ,

E_p : potencial de membrana obtenido de laboratorio, mV ,

E_N : potencial de Nernst, con valor de $59 mV$.

Posteriormente, la Q_v se calcula con la ecuación (4.24) propuesta por Jin – Sharma [23]:

$$Q_v = \frac{\gamma(n) \cdot (D_+ - D_-) - \gamma(n) \cdot (D_+ + D_-) \cdot \epsilon_p}{(\epsilon_p - 1) \cdot D_+ + W \cdot \gamma(n) [(D_+ - D_-) - (D_+ + D_-) \epsilon_p]} \quad (4.24)$$

Q_v : CEC por unidad de volumen de poro, meq/mL ,

$\gamma(n)$: concentración total del cloruro de sodio en el agua, mol/L ,

D_- : coeficiente de difusividad del anión, dado por la ecuación (4.25),

D_+ : coeficiente de difusividad del catión, dado por la ecuación (4.26),

ϵ_p : potencial de membrana normalizado, mV/mV ,

W : cantidad de agua libre de aniones, dada por la ecuación (3.4).

Los coeficientes de difusión iónica son tratados en función de la temperatura:

$$D_- \left(\times 10^{-9} \left(m^2/s \right) \right) = 1.00 + 0.038T + 2.64 \times 10^{-4}T^2 \quad (4.25)$$

$$D_+ \left(\times 10^{-9} \left(m^2/s \right) \right) = 0.66 + 0.022T + 2.19 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (4.26)$$

Comentarios, limitaciones

El método de potencial de membrana es más rápido que el de salinidad múltiple, y más representativo del valor in – situ de Q_v que los métodos químicos destructivos; sin embargo, se requiere cuidado para hacer la medición y la obtención del correspondiente Q_v [51]. La Q_v obtenida a partir de mediciones de potencial de membrana se considera que es más exacta en términos de la obtención de la contribución de la arcilla accesible al exceso de conductividad [23].