

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Carbono total del suelo y su efecto

sobre la movilidad del agua

Tesis sometida a la consideración de la Escuela de Química
para optar por el grado de Licenciatura en Química

Diego Guillermo Ulate Segura

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

Mayo, 2013

Esta tesis ha sido aceptada por la Escuela de Química de la Universidad de
Costa Rica como requisito final para optar por el grado de
Licenciatura en Química

Candidato

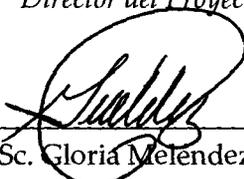


Diego G. Ulate Segura

Aprobado por



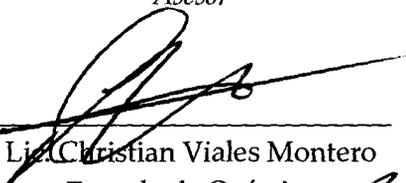
Dr. Julio F. Mata Segreda
Escuela de Química
Director del Proyecto



M.Sc. Gloria Melendez Celis
Centro de Investigaciones Agronómicas
Asesora



Dr. Erick Castellón Elizondo
Escuela de Química
Asesor



Lic. Christian Viales Montero
Escuela de Química
Miembro del Tribunal



PhD. Cristian S. Campos Fernández
Escuela de Química
Presidente del Tribunal

Agradecimientos

Este trabajo final de graduación, como proceso, no hubiese sido concretado sin la ayuda de muchas personas. Primeramente me gustaría agradecerle a don Julio F. Mata Segreda, quien durante casi dos años de soportarme en su laboratorio, ha logrado inculcar en mí una idea completamente nueva y algo difusa de qué es química (incluso totalmente diferente a la que me enseñaron durante el bachillerato). Mil gracias a don Julio por todas sus enseñanzas, desde cinética hasta el *Megaterio*. Sé indudablemente que no pudo existir un lugar donde aprendiera más que en el Laboratorio de Biomásas y eso es gracias a él y a su grupo de tesistas.

Quisiera también agradecerle a doña Gloria Meléndez Celis por su valiosa dirección en cuanto respecta a mi formación en química de suelos. Asimismo, le agradezco a don Erick Castellón Elizondo por su guía y sus consejos durante la realización de la investigación. A ambos muchísimas gracias por todo su apoyo.

Por otro lado quisiera agradecerle a mis amigos y compañeros de laboratorio: Hermes Alvarado, Carlos Vega, Christian Viales, Laura Álvarez y Manuel Dixon. Realmente la experiencia en el laboratorio 236 no hubiese sido igual sin estos peculiares personajes, además de que las cinéticas hubieran tenido lapsos de 3-5 min sin datos (en el mejor de los casos) de no ser por ellos. Estoy eternamente agradecido con uds.

Además, le extiendo un especial agradecimiento a mi novia Nidia Carmona, por toda su ayuda en la realización de mi tesis, en la tramitología de la misma y por darme muchas veces la motivación que necesitaba. Asimismo, le agradezco a mi madre Hannia Segura, a mi hermana Ashley Ulate y a mi amigo Carlos Chacón por todo su apoyo.

Creo que es justo nuevamente agradecerles a todos. Sin ustedes esta etapa de mi vida no hubiera sido tan valiosa como efectivamente lo fue.

Índice General

Índice de Figuras	v
Índice de Cuadros	vi
Resumen	vii
Introducción	1
Antecedentes y justificación	2
Planteamiento del problema	7
Objetivo general	8
Objetivos específicos	8
Marco teórico	9
I. Características generales de los órdenes de los suelos por estudiar.	9
II. Estudio de la cinética, parámetros característicos e interpretación de los procesos de secado de materiales porosos.	11
Metodología	23
I. Determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de disoluciones acuosas.	23
II. Evaluación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de materiales porosos.	24
III. Evaluación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de la resina DOWEX™ 50WX2 con contraiones Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ y Cs ⁺ .	24
IV. Determinación del contenido de carbono total en suelos.	25
V. Análisis por difracción de rayos X de las muestras de suelos.	26
VI. Determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de las muestras de suelos.	26
VII. Obtención del contenido de carbono total del producto comercial de tipo mejorador de suelos SUPA HUMUS.	27
VIII. Enriquecimiento de las muestras de suelo con SUPA HUMUS y determinación de los parámetros cinéticos de sus curvas de secado.	27
Resultados y discusión	30
Conclusiones	53
Bibliografía	55
Anexos	59

Índice de Figuras

Figura 1. Composición volumétrica común de un suelo.	2
Figura 2. Estructura esquemática biomacromolecular propuesta de un ácido húmico.	3
Figura 3. Modelos estructurales para dos moléculas distintas de ácidos fúlvicos.	4
Figura 4. Curva de secado de una variedad de Gypsum hidratado (hasta su ESSS), realizada a 50 °C.	12
Figura 5. Perfil cinético de secado de Gypsum Type Core X Gold Bond, hidratado, a 50 °C.	13
Figura 6. Capas de agua superficial no combinada sobre un material en estado saturado de apariencia superficial seca.	14
Figura 7. Proceso microscópico de evaporación de líquidos puros en donde se puede dar la condensación del vapor.	16
Figura 8. Formación de "islas húmedas" en la segunda porción del secado.	17
Figura 9. Tortuosidad o sinuosidad de un material poroso.	19
Figura 10. Difractograma de rayos X del suelo <i>Typic Haplustert</i> .	38
Figura 11. Difractograma de rayos X del suelo <i>Oxyaquic Haplohumults</i> .	39
Figura 12. Difractograma de rayos X del suelo <i>Andic Palehumults</i> .	39
Figura 13. Difractograma de rayos X del suelo <i>Humic Udivitrand</i> .	40
Figura 14. Micrografía de filosilicatos de la fracción arcillosa de caolinita aumentada 1900 veces.	44
Figura 15. Capacidad de retención de agua de un suelo a capacidad de campo según su textura.	45
Figura 16. Formación de estructuras supramoleculares coloidales entre la fracción mineral del suelo y los ácidos húmicos y fúlvicos.	50

Índice de Cuadros

Cuadro I. Nombre y orden de los suelos analizados.	9
Cuadro II. Preparación de las muestras de suelo enriquecidas con un 100 % de C total.	28
Cuadro III. Preparación de las muestras de 2 tipos de suelos enriquecidas con un 33 % y 67 % de C total.	29
Cuadro IV. Preparación de las muestras de 2 tipos de suelos enriquecidas con un 200 % de C total.	29
Cuadro V. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 22 °C.	30
Cuadro VI. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 65 °C.	31
Cuadro VII. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 80 °C.	31
Cuadro VIII. Constantes cinéticas del secado de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ @ diatomita.	32
Cuadro IX. Constantes cinéticas del secado de la resina DOWEX 50W-X2®.	33
Cuadro X. Constantes cinéticas del secado de la resina Rexyn® 202.	33
Cuadro XI. Entalpías de hidratación de los contraiones presentes en los materiales porosos secados.	34
Cuadro XII. Constantes cinéticas del secado de diatomita empapada con diferentes disoluciones a 65 °C.	35
Cuadro XIII. Constantes cinéticas del secado de diatomita empapada con diferentes disoluciones a 80 °C.	35
Cuadro XIV. Constantes cinéticas del secado de la resina DOWEX 50W-X2® con diferentes contraiones a 50 °C.	36
Cuadro XV. Radios iónicos hidratados para los contraiones ensayados con la resina DOWEX 50W-X2®.	37
Cuadro XVI. Especificaciones de los suelos provistos por el CIA.	38
Cuadro XVII. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 50 °C.	42
Cuadro XVIII. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 55 °C.	42
Cuadro XIX. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 60 °C.	42
Cuadro XX. Tamaño de partícula de las fracciones generales de un suelo.	43
Cuadro XXI. Análisis de covarianza para los valores de grado crítico de secado (a 50 °C), contenido de C total y cantidad de arcillas para los suelos estudiados.	45
Cuadro XXII. Constantes cinéticas del secado de los suelos TH y OH con enriquecimientos de 0 % a 200 % en su contenido de C total a 50 °C.	48
Cuadro XXIII. Constantes cinéticas del secado de los suelos AP y HU con enriquecimientos de 0 % a 100 % en su contenido de C total a 50 °C.	48

Resumen

Se determinó la existencia de correlación entre el contenido de C total en suelos y su supramolecularidad general, con la movilidad del agua en estos.

Lo anterior se logró mediante el análisis de algunos parámetros cinéticos de sus curvas de secado sin y con enriquecimientos en su contenido de carbono orgánico y la determinación del contenido mineralógico por medio de difracción de rayos X. La presencia de ácidos húmicos y fúlvicos, la textura, la cristalinidad y la porosidad son los factores principales que limitan la transferencia de agua en suelos. Las interacciones entre los ácidos húmicos y fúlvicos con las arcillas y arenas forman estructuras supramoleculares de aspecto coloidal que reducen el área superficial específica y ocluyen los poros del suelo. Esto genera mayor tortuosidad, reduce su *porosidad dinámica* y disminuye la *difusibilidad* de agua en los mismos.

Como un estudio previo a los ensayos con suelos, se realizó el análisis de los parámetros cinéticos del secado para disoluciones acuosas binarias y para materiales porosos simples tales como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ @diatomita, resinas DOWEX™ 50WX2 (varias formas) y Rexyn® 202 (forma Cl^- y SO_4^{2-}). La presencia de los solutos evaluados no influyó en la tasa de evaporación de agua, en el tanto que para materiales porosos el hinchamiento por hidratación, el tamaño de sus contraiones hidratados y la energía de hidratación de los anteriores afectó directamente los procesos de secado.

La importancia de este estudio recae en una mejor comprensión global de los factores influyentes en el transporte de agua en suelos para manipular y modificar estas propiedades con fines productivos. Además se hace un aporte significativo en la interpretación integral de dichos factores y como sus correlaciones determinan la supramolecularidad del suelo y los mecanismos de difusión de agua en estos.

Introducción

Un suelo se puede considerar como el conjunto de material orgánico e inorgánico no consolidados en la superficie inmediata de la Tierra que a su vez está constituido en un sistema dinámico. Éste ha sido sujeto del efecto de factores ambientales como clima, relieve, desarrollo de organismos vivos, entre otros, sobre un material parental por un período de tiempo determinado.¹

Como recurso natural, su principal importancia recae en su calidad de sustrato capaz de brindar los nutrimentos, agua y soporte físico para una vasta gama de prácticas agropecuarias que resultan en la producción de alimentos y el desarrollo humano.² El estudio y caracterización física, química y biológica de los suelos ha adquirido gran relevancia debido a dicho papel. Con esto se ha logrado un mejoramiento en su manejo, conservación y adaptación a diferentes cultivos.

El estudio de la física y química de los suelos se puede orientar desde la perspectiva de la ciencia de materiales. Esta rama se enfoca en el análisis de los constituyentes de los materiales, su estructura y de cómo las interacciones y naturaleza de estos a nivel microscópico logran explicar y delimitar sus características macroscópicas tales como textura, dureza, susceptibilidad a la expansión térmica y compresibilidad mecánica, entre otras.^{3,4}

En particular, para un suelo, existe una característica muy importante, la cual es su porosidad. La misma se define como el espacio no ocupado por sólidos y que típicamente da cabida al aire y al agua. El presente estudio se enfoca en la búsqueda de la existencia de correlación entre la movilidad del agua y la porosidad del suelo en relación a su contenido de materia orgánica y su estructura supramolecular.

Antecedentes y justificación

Pese a su alta complejidad, se puede considerar que un suelo está compuesto por dos fases interrelacionadas: una sólida (formada por las fracciones mineral y orgánica) y una porosa (integrada por agua y aire). Ambas generalmente se encuentran en una distribución de 50% cada una, y se subdividen aproximadamente como se muestra en la Figura 1.⁵



Figura 1. Composición volumétrica común de un suelo.

Como se puede observar en la figura anterior, alrededor del 50% de un suelo está constituido por ambos: materia orgánica y componentes inorgánicos. El material inorgánico está clasificado en dos grupos: minerales primarios y minerales secundarios. Los primeros se encuentran presentes principalmente en las fracciones más gruesas del suelo, denominadas arenas y limos; además se caracterizan por no haber experimentado cambios significativos desde su proceso de formación inicial. Los minerales secundarios tales como arcillas, óxidos, sales, entre otros (con un diámetro de partícula menor a los 2 μm), resultan de la meteorización o de la recombinación de los primeros debido a efectos de cambios de temperatura, precipitación, lixiviación, erosión eólica, procesos geoquímicos y edafoquímicos.⁶⁻⁸

Por otro lado, la materia orgánica está constituida por sustancias de origen biológico: residuos animales y vegetales que se encuentran en diferentes estados de descomposición y sustancias producidas por los habitantes del suelo (tales como

hongos, bacterias e insectos entre otros).⁸ La misma determina en gran medida la productividad del suelo pese a ocupar una fracción menor al 5% en suelos del trópico. Asimismo, ésta influye en sus propiedades físicas y en la formación de quelatos de algunos metales, lo cual facilita su biodisponibilidad.⁹

Durante las etapas iniciales de la biodegradación, la mayor parte de la materia orgánica macroscópica (hojarasca, tallos, flores y restos animales) se descompone hasta llegar a componentes básicos (tales como carbohidratos, lignina y proteínas). Este proceso recibe el nombre de humificación. Los componentes resultantes de dicho proceso conforman el humus, que a su vez constituye la porción más estable de la materia orgánica del suelo. Al final de las etapas más avanzadas de degradación química y microbiológica se tiene la producción de ácidos húmicos (Figura 2). Estos son compuestos aromáticos de color oscuro en los que están presentes grupos fenólicos y carboxílicos. Estos presentan un alto grado de polimerización variable y se hallan entrelazados formando estructuras coloidales esféricas.^{8,10-12}

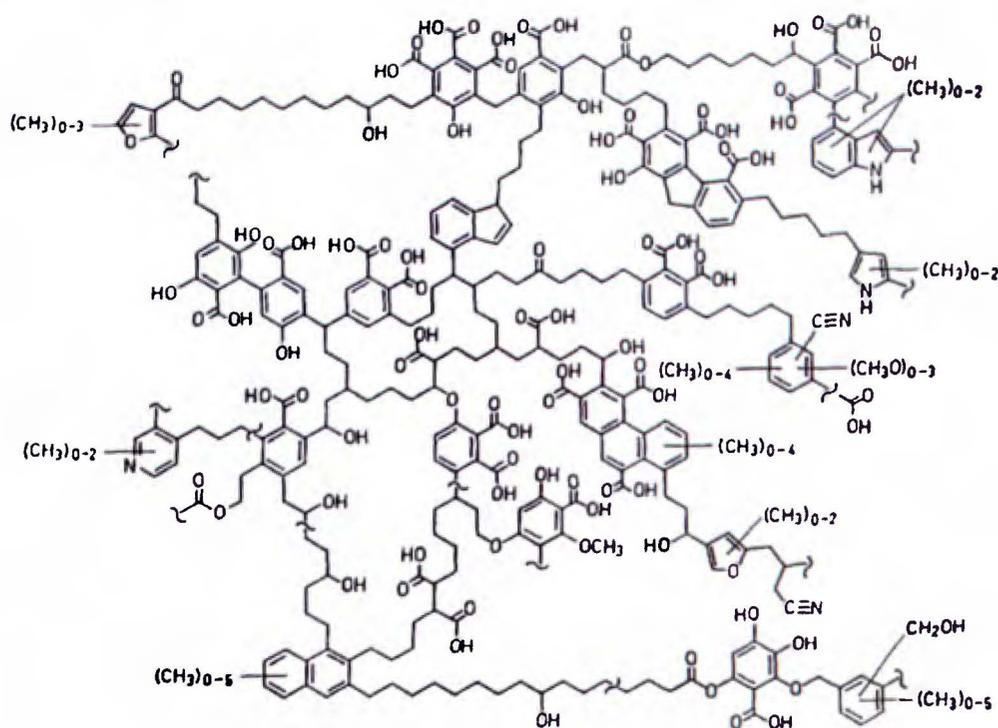


Figura 2. Estructura esquemática macromolecular propuesta de un ácido húmico.¹³

Durante los procesos de humificación se da también la producción de compuestos menos oscuros de color café o pardo claro y de menor peso molecular denominados ácidos fúlvicos. Estos poseen estructuras variadas de naturaleza polifenólica; sin embargo se pueden ejemplificar según lo mostrado en la Figura 3. Debe mencionarse que las estructuras de ambos ácidos (húmicos y fúlvicos) son propuestas o modelos generales y no representan una estructura única.

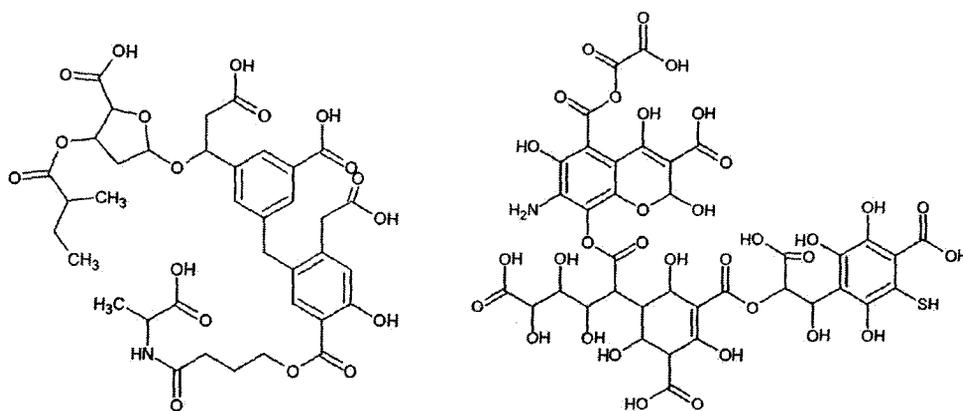


Figura 3. Modelos estructurales para dos moléculas distintas de ácidos fúlvicos.¹⁶

Ambas clases de ácidos, en conjunto con las huminas, corresponden a los tres componentes mayoritarios del humus y que constituyen la fracción edáfica del suelo. Las huminas corresponden a polímeros de alto peso molecular que, a diferencia de los ácidos húmicos y fúlvicos, son muy poco solubles en medio alcalino. Éstas se forman por la condensación de sustancias orgánicas tales como ácidos húmicos que se unen fuertemente a las arcillas más finamente divididas del suelo.^{8,10-12}

El contenido de carbono total en un suelo corresponde a la suma del carbono orgánico (que se halla principalmente en forma de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas) e inorgánico (presente en forma de carbonatos minerales). En su pedogénesis, los carbonatos originalmente presentes en el material parental se pierden frecuentemente por lixiviación en suelos tropicales.¹⁸ Es por esto que el contenido de carbono total hace alusión al contenido de materia orgánica en dichos suelos.

La naturaleza química del suelo, su proporción entre la materia orgánica e inorgánica, las interacciones que se establecen entre sus componentes y su estructura determinan diferentes propiedades físicas importantes de los suelos, como lo son su permeabilidad, textura, densidad, profundidad de enraizamiento y porosidad entre otras.^{8,10,12,17} El énfasis de la investigación aquí planteada estará centrado en la porosidad. Además de la porosidad volumétrica (espacio porcentual del suelo ocupado por aire y agua) se puede hacer referencia a la *porosidad dinámica*, la cual se entiende como la capacidad de un sólido de permitir la transferencia de masa entre sus poros por gradientes de concentración o capilaridad.¹⁸

El término porosidad dinámica ha sido asociado a la *difusibilidad* de un líquido en un material poroso. La difusibilidad hace referencia a la facilidad con la que un fluido atraviesa un material poroso. Ésta depende de la porosidad dinámica de un material, su cantidad de poros, su permeabilidad y las fuerzas intermoleculares desarrolladas con el fluido que se mueve a través del mismo.¹⁸⁻¹⁹

Cabe indicar que se han realizado numerosos estudios de movilidad de diversas sustancias orgánicas e inorgánicas, e incluso microorganismos en función de la constitución y características físicas de los suelos.²⁰⁻³⁰ No obstante, no se reportan investigaciones específicas acerca de la movilidad de agua en función de su contenido de materia orgánica, porosidad y organización supramolecular, pese a su importancia como medio de dispersión característico en suelos.

En este punto debe entenderse la supramolecularidad como la forma y características físicas macroscópicas (como flexibilidad, cristalinidad, porosidad, tortuosidad y densidad entre otras) cuya naturaleza proviene de la expresión de sus propiedades de nivel macromolecular y del arreglo u organización que generan las diferentes moléculas o macromoléculas que constituyen un sólido. Esta forma que adopta el sólido obedece a propiedades microscópicas tales como fuerzas intermoleculares, polaridad, flexibilidad molecular, cohesión y adhesión entre diferentes compuestos, etc.

Con base en lo anterior se podría argumentar que tanto la porosidad y supramolecularidad en general de los suelos, así como su cantidad de materia orgánica, podrían afectar la movilidad del agua mediante su retención por la posible formación de interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno. Debido a todo lo descrito anteriormente se plantea entonces la hipótesis siguiente para este trabajo: *el contenido de materia orgánica en conjunto con la porosidad y supramolecularidad de suelos afectaría la movilidad del agua en estos.*

La caracterización por difracción de rayos X, la evaluación de la porosidad dinámica del material y de la difusibilidad del agua en éste mediante curvas de secado, y la determinación del contenido de carbono total del suelo, entre otros, serán los parámetros utilizados para la verificación experimental de la hipótesis de este trabajo. Los datos obtenidos proporcionarán información sobre las características físicas, químicas y supramoleculares de los suelos, con base en las cuales se puede verificar la validez de la hipótesis planteada.

La importancia de este estudio radica en la comprensión de la forma en que la porosidad y la cantidad de materia orgánica podrían influir en la movilidad del agua en suelos, lo cual conllevaría a un mejor entendimiento de aspectos estructurales y de interacciones químicas significativas influyentes en el transporte de agua en estos. Con base en esta información, la presente investigación podría establecer una metodología y racionalización de los fenómenos observados tales que permitan utilizar esta tesis como base para la implementación de mejoras en el manejo, conservación y productividad agrícola de suelos.

Planteamiento del problema

Debido a la curiosidad e interés científico, a la falta de un modelo sencillo que explique el movimiento del agua en suelos, y a los diferentes roles que juegan los ácidos húmicos y fúlvicos en estos es que surge esta investigación. Se tratará de determinar entonces si existe correlación entre la difusibilidad del agua y la porosidad dinámica en suelos con el contenido de materia orgánica (específicamente de ácidos húmicos y fúlvicos) por medio de los perfiles cinéticos del secado de estos y el análisis de su supramolecularidad.

Con la finalidad de definir la significancia de los factores que gobiernan la naturaleza de las cinéticas de evaporación de agua en materiales porosos, se estudiarán los procesos de secado de materiales de baja complejidad como lo son disoluciones acuosas de sustancias puras, diatomita sin y con modificaciones y resinas de intercambio aniónico y catiónico.

Objetivo general

Determinar la existencia de correlación entre la movilidad de agua en suelos, expresada en función de parámetros cinéticos de su curva de secado, con su contenido de carbono total y su supramolecularidad.

Objetivos específicos

1. Analizar los parámetros cinéticos de las curvas de secado de disoluciones acuosas de sustancias puras, diatomita, diatomita funcionalizada con grupos sulfonato y resinas de intercambio aniónico y catiónico.
2. Evaluar la porosidad mediante la difusibilidad del agua de los suelos *Typic Haplustert*, *Humic Udivitrant*, *Oxyaquic Haplohumults* y *Andic Palehumults* expresada por los parámetros cinéticos de su curva de secado.
3. Examinar la cristalinidad y contenido mineral de las muestras de los suelos mencionados por medio de difracción de rayos X.
4. Determinar los contenidos de carbono total de las muestras de los suelos mencionados.
5. Evaluar el efecto del enriquecimiento de suelos con productos comerciales de ácidos húmicos en la difusibilidad del agua mediante los parámetros cinéticos de su curva de secado.

Marco teórico

I. Características generales de los órdenes de los suelos por estudiar.

Uno de los sistemas de mayor uso para la clasificación de suelos corresponde al propuesto por el Departamento de Agricultura de EE.UU. denominado *Soil Taxonomy*. Éste método de clasificación obedece a características del suelo tales como contenido mineral, cantidad de materia orgánica y erosión o susceptibilidad a ésta entre otros.

Este primer capítulo posee como finalidad establecer las principales características de cada uno de los suelos ensayados según su orden (vertisol, andisol, ultisol). En forma adicional se brindan otras características que merecen especial atención para facilitar la posterior interpretación de los resultados obtenidos en las diferentes pruebas. El Cuadro I establece la clasificación por orden de los suelos estudiados.

Cuadro I. Nombre y orden de los suelos analizados.

Suelo	Orden	Lugar de procedencia
<i>Typic Haplustert</i>	Vertisol	Bagaces, Guanacaste
<i>Oxyaquic Haplohumults</i>	Ultisol	Aguas Zarcas, Alajuela
<i>Humic Udivitrant</i>	Andisol	Oreamuno, Cartago
<i>Andic Palehumults</i>	Ultisol	Grecia, Alajuela

Los vertisoles son los suelos de mayor fertilidad en Costa Rica, caracterizados por un pH alto y grandes cantidades de calcio y magnesio. Estos son suelos minerales, típicamente negros, con un alto contenido de arcillas (muy finamente divididas) ricas en Si, por lo que su contracción y expansión debido a cambios de temperatura y procesos de hidratación/deshidratación se dan con gran facilidad. En épocas lluviosas tienden a inundarse e hincharse fácilmente, mientras que en la estación seca se agrietan y resquebrajan durante largos períodos.³¹⁻³²

Dichos procesos de hidratación/deshidratación ocasionan que los horizontes de este tipo de suelos sean poco desarrollados y difíciles de identificar y delimitar. En el

caso del suelo *Typic Haplustert*, se tiene un suborden denominado Ustert, el cual hace referencia a la procedencia del mismo de climas semiáridos y subhúmedos.³³

Los ultisoles corresponden a suelos viejos de las zonas húmedas tropicales y subtropicales, caracterizados por una alta meteorización e iluviación posterior con poca saturación de sales, lo cual les confiere una alta acidez y una baja saturación de bases. Los mismos se caracterizan por haber sido sujetos a procesos de lixiviación fuerte lo cual explica su bajo contenido en Ca, Mg y K que a la vez es la causa de su poca fertilidad y uso poco extendido en la agricultura. Sin embargo, cabe indicarse que en los horizontes profundos de sus perfiles se suele hallar una alta acumulación de arcillas procedente de los horizontes más superficiales. Los mismos poseen uno o dos horizontes subsuperficiales de colores amarillo, anaranjado o rojo intensos que resultan de la acumulación de óxidos de hierro.^{31,33}

Los dos suelos estudiados (*Oxyaquic Hapluhumults* y *Andic Palehumults*) que corresponden a dicho orden pertenecen al suborden Humults caracterizados por un buen drenaje de agua con un alto contenido de materia orgánica.³³ Las principales diferencias entre ambos corresponden a su cantidad de carbono total, densidad y otras características que serán explicados más adelante en el presente trabajo.

El último orden de suelo, al que pertenece el *Humic Udivitrand*, es el andisol. Estos son suelos que se han formado a partir de depósitos de material volcánico y, por lo tanto, están presentes en gran parte del país. Los mismos se hallan en un proceso de constante rejuvenecimiento (debido a erupciones volcánicas) y se enriquecen con los materiales nutricionales orgánicos que llegan a estos, con lo cual son caracterizados por un alto contenido de materia orgánica. En general, presentan buena estructura, y por lo tanto, buen drenaje y una alta capacidad para retención de humedad debido a la presencia de materiales coloidales formados entre los minerales y la materia orgánica. Es destacable que la textura de los mismos depende de la cercanía a volcanes, es decir, entre más cercanos sean estos a los volcanes, mayor tamaño de partícula y menor cantidad de arcillas poseerán. Debido a la notable presencia de material volcánico, estos suelos son altamente susceptibles a efectos erosivos.³¹⁻³³

Caber mencionar que el suelo *Humic Udivitrans* se clasifica dentro del suborden de los Vitrans. Dicho apelativo hace alusión a que son suelos relativamente jóvenes y de texturas gruesas, dominados en su composición por silicatos vítreos.³³

II. Estudio de la cinética, parámetros característicos e interpretación de los procesos de secado de materiales porosos.

Uno de los procedimientos más importantes en industrias alimentarias, madereras, farmacéuticas, entre otras, lo constituye el secado. Esta operación forma parte del proceso global que logra acabar un producto para su posterior colocación en el mercado. Por ende, su análisis cinético resulta esencial y se realiza con el fin de determinar y comprender los principales factores que influyen en el mismo.^{34,35}

El proceso de secado de materiales consiste en la remoción de agua mediante la aplicación de corrientes de aire o por su evaporación mediante un flujo de calor. Con base en el segundo proceso, el Dr. Julio F. Mata Segreda del Laboratorio de Biomásas de la Escuela de Química, ideó un método mediante el cual se puede obtener el perfil cinético de secado de materiales porosos usando una balanza de humedad.¹⁹ Con base en el mismo, y en forma conjunta con otras técnicas como la difracción de rayos X, es posible correlacionar la naturaleza de un material con su *porosidad dinámica* o la *difusibilidad* de un líquido a través de éste.¹⁹ A continuación se explicará el método mencionado y se dará una interpretación general a los procesos isotérmicos de secado de materiales porosos (humedecidos con agua a menos de que se indique lo contrario).

Un material poroso (e insoluble en agua) puede ser hidratado hasta un punto en que se alcance un estado saturado superficialmente seco (ESSS), acorde a lo indicado por la norma ASTM C127-12 y ASTM C128-12. Para lograr que un sólido alcance su ESSS se recomienda que los sólidos se dejen en contacto con un exceso de agua por no menos de 24 horas y seguidamente se retire dicho exceso por acción mecánica.

Acorde al método del Laboratorio de Biomásas, una vez que se tiene el sólido en su ESSS, el mismo se coloca en un plato de aluminio o un plato de Petri y, con la ayuda de una balanza de humedad o una balanza analítica, se registra su pérdida de

masa a través del tiempo a temperatura constante. Obteniendo una colección de datos emparejados de masa y tiempo, se puede construir la gráfica de la Figura 4 denominada curva de secado de un material (se utiliza como ejemplo el secado de una variedad de material de construcción para interiores debidamente hidratado). Es importante recalcar que los primeros datos no se toman en cuenta en la gráfica ya que al menos una balanza de secado tarda de 3 a 5 minutos en establecer el equilibrio térmico (a la temperatura programada) y la saturación del espacio donde se encuentra el sólido con vapor.

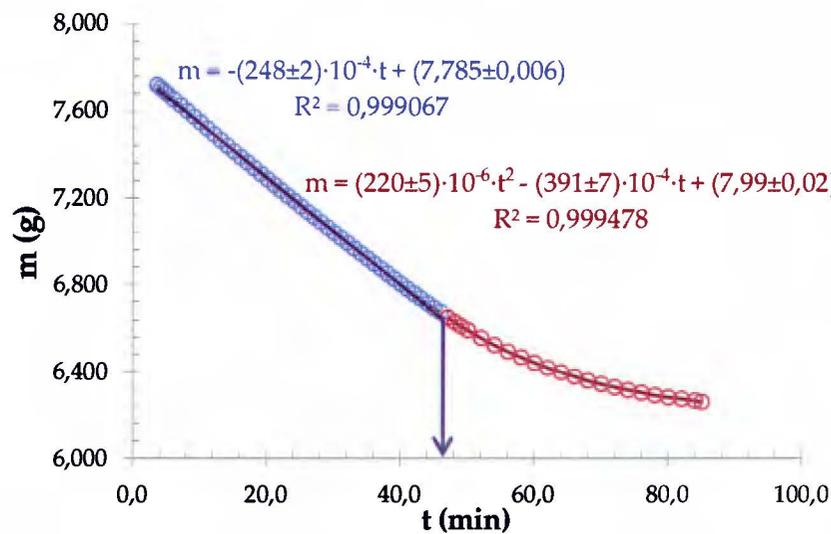


Figura 4. Curva de secado de una variedad de Gypsum hidratado hasta su ESSS, realizada a 50 °C.

En dichas curvas es posible diferenciar al menos dos secciones del secado. La primera exhibe una tasa constante de pérdida de masa; la segunda evidencia que la rapidez de secado disminuye conforme el sólido se aproxima al contenido de humedad de equilibrio para la temperatura evaluada. Para determinar el punto en el cual se separa ambas partes el método en discusión propone que el coeficiente de correlación de Pearson (como criterio de linealidad) de la primera parte sea mayor o igual a 0,9990. Esto se logra por prueba y error al incluir datos progresivamente en la posible sección

lineal; es decir, el punto en el que añadir un dato más en la recta cause que el coeficiente mencionado disminuya de 0,9990 corresponde al punto final de la misma.¹⁹

Se puede establecer que si un material hidratado posee una masa m_0 en el ESSS al inicio del proceso de secado y una masa m_f al final, la masa de agua liberada como vapor será $m_0 - m_f$. Así, con la masa m_t del sólido en un momento dado, se puede proponer una fracción de secado x (ecuación [1]) para cada tiempo t .¹⁹

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad [1]$$

A partir de las ecuaciones de mejor ajuste de la curva de secado se puede determinar la rapidez de pérdida de masa dm/dt para cada instante. Es posible además establecer una rapidez fraccional de secado instantánea dx/dt (ecuación [2]) que describe cuánto avanza (de forma relativa) la pérdida de agua con el tiempo.¹⁹

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-dm/dt}{m_0 - m_f} \quad [2]$$

Así, en cada instante se tendrá asociados un valor de dx/dt y x . Es posible calcular también la cantidad relativa de humedad remanente $(1 - x)$ para cada valor de x , con lo cual se puede generar el perfil cinético de secado del material (ver Fig. 5). En la gráfica siguiente se puede leer, de derecha a izquierda, la variación de la rapidez relativa de pérdida de agua en función del contenido de humedad.

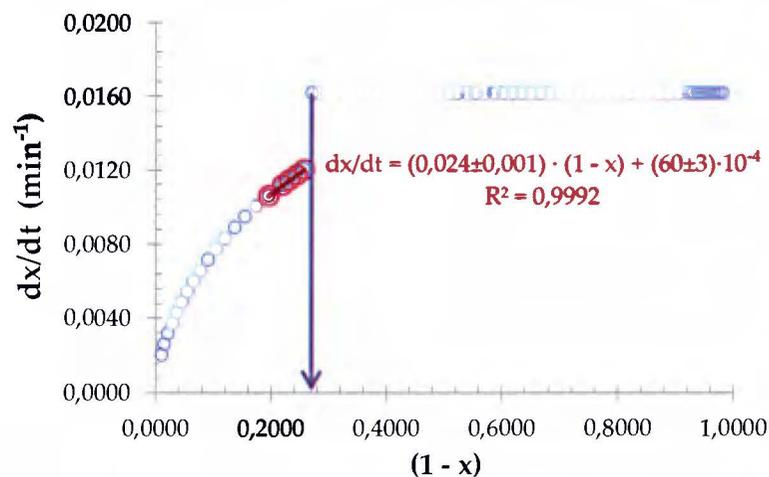


Figura 5. Perfil cinético de secado de Gypsum Type Core X Gold Bond, hidratado, a 50 °C.

En la primera parte de la gráfica anterior se tiene una sección de rapidez constante, en la cual el sólido que se está secando comienza a perder agua a partir de un estado saturado de apariencia superficial seca. En dicho lapso, los materiales porosos presentan típicamente una película acuosa superficial continua muy delgada, la cual contiene varias capas de moléculas de agua como se muestra en la Figura 6. El agua sobre la superficie no está estrechamente ligada al sólido y por ende es llamada agua no combinada; es decir, actúa como si fuera agua pura y como si el sólido no estuviera presente, ya que al evaporarse solo se separa de sus capas inferiores.³⁶

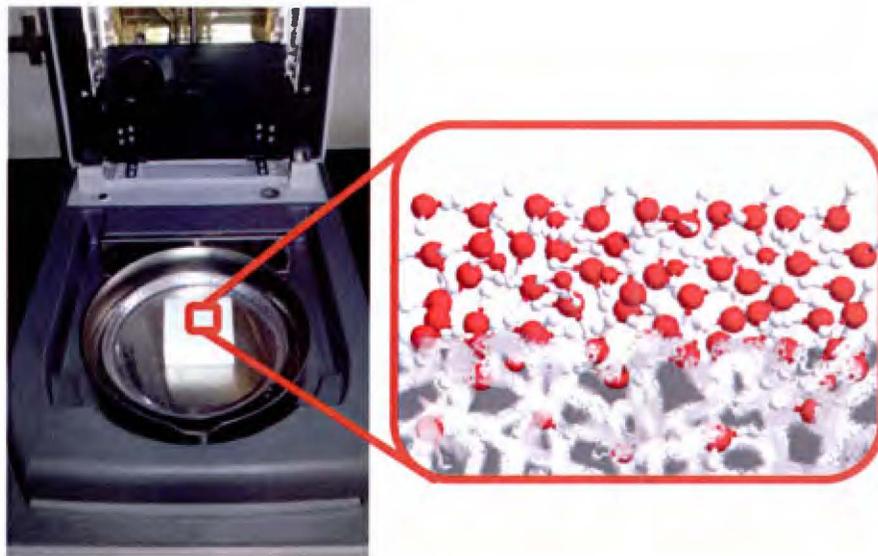


Figura 6. Capas de agua superficial no combinada sobre un material en estado saturado de apariencia superficial seca.

Para un sólido poroso, la mayor parte de su humedad se evapora en este primer período. La primera sección del secado perdura mientras se provean dos condiciones:

1. Debe existir agua no combinada en la superficie del sólido. Si el agua que permanece sobre un sólido es una película no continua o está químicamente unida al mismo (como en un hidrato, por ejemplo), entonces la energía que se requerirá para poder desprender esas moléculas de agua será mayor que la que se requiere para evaporar agua libre. Con esto, la rapidez de evaporación no será constante.^{36,37}

2. La velocidad de migración de moléculas de H₂O desde el interior del sólido hacia su superficie debe ser tal que iguale a la rapidez de evaporación del agua que está sobre el sólido. De este modo se mantiene el abastecimiento continuo del líquido que a su vez deja el sólido en forma de vapor; de otro modo la difusión del agua en el sólido no es lo suficientemente rápida y por ende el secado se ralentizaría.³⁶

Acorde al método ideado en el Laboratorio de Biomásas, se puede establecer dos parámetros que caracterizan esta primera porción del proceso de secado. La primera consiste en $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{cte}$, denominada rapidez fraccional constante de secado; la segunda es $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{cte}$, la rapidez de evaporación molar. La última se calcula mediante la ecuación [3] en donde n son los moles del líquido que se evaporan, A es el área de la superficie en donde ocurre la evaporación, $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{cte}$ corresponde a la rapidez de secado de la primera sección y M es la masa molar de la sustancia que se evapora.¹⁹

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{cte} = \frac{1}{A} \cdot \frac{(-dm/dt)_{cte}}{M} \quad [3]$$

Durante esta primera parte del secado, el agua se evapora del sólido a la misma rapidez con la que se evaporaría libremente.³⁴ En general, la evaporación de líquidos puros engloba diversos modelos cinéticos y mecanismos cuyos experimentos sistemáticos iniciales fueron realizados por Hertz en 1882 y por Knudsen alrededor de 30 años después. A partir de sus pesquisas concluyeron que, dada una cierta temperatura T , el número de moléculas dN que se evaporan de un líquido puro en un tiempo dt bajo una presión de vapor del líquido puro P_v a una temperatura T , está dado por la ecuación [4], conocida como la ecuación de Knudsen-Hertz.³⁸

$$\left(\frac{1}{A} \left(\frac{dN}{dt}\right)\right)_{obs} = \beta_v \cdot P_v \cdot \sqrt{\frac{N_A^2}{2\pi MRT}} \quad [4]$$

En la ecuación anterior N_A corresponde al número de Avogadro, R es la constante del gas ideal y M es la masa molar del líquido que se evapora. La naturaleza de la variable β_v obedece a una discrepancia en los modelos iniciales de ambos científicos ya que, acorde al modelo inicial planteado por Hertz, las moléculas del

líquido que se evapora se transferían irreversiblemente a la fase gaseosa, lo cual no contempla la condensación del mismo.^{19,38}

Para el agua esto se ejemplificaría con la Figura 7, en la cual ésta (7a) al inicio del proceso de secado comienza a evaporarse irreversiblemente (7b). Luego, como se observa en la Fig. 7c, las moléculas de vapor en la interfase líquido-gas pueden incidir en la superficie y en este punto pueden rebotar hacia la fase no condensada, lo cual sucede generalmente (7d,i), o asociarse en la fase líquida nuevamente (7d,ii).

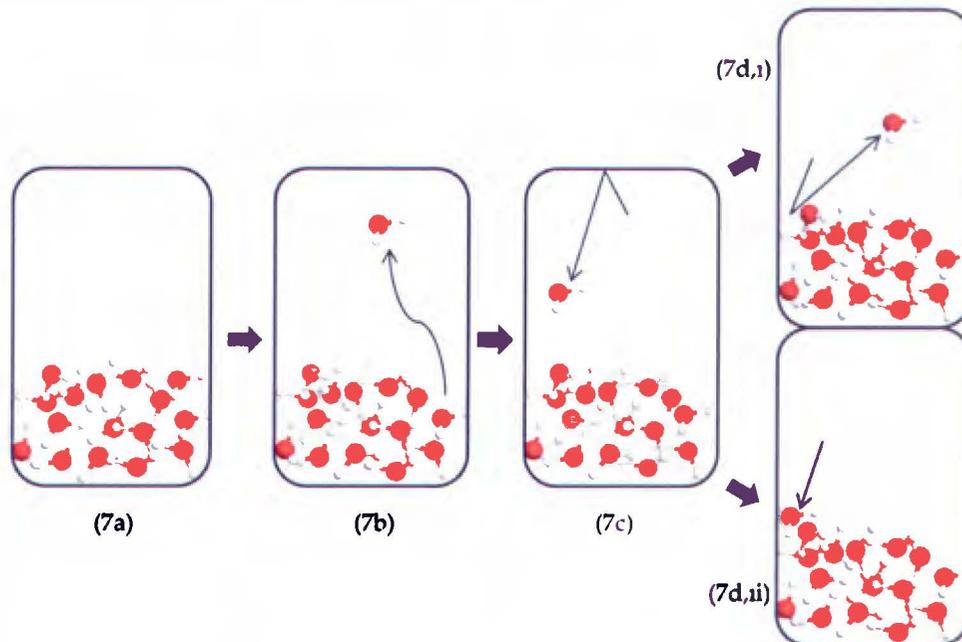


Figura 7. Proceso microscópico de evaporación de líquidos puros en donde se puede dar la condensación del vapor.

Debido a esto, Knudsen introdujo un coeficiente de evaporación β_v , que definió como un índice de efectividad de la evaporación a nivel molecular que oscila entre valores de 0 (todas las moléculas regresan al líquido) y 1 (total evaporación). El valor de β_v depende de varios factores que describen la condición de la superficie de vaporización. Knudsen halló que para superficies homogéneas de composición constante, de poca rugosidad y sin impurezas, la rapidez de evaporación se puede predecir a partir de la ecuación [4].³⁸

Por otro lado, una vez transcurrida la primera sección del secado, y como se puede observar en las Figuras 4 y 5, se tiene una segunda etapa en donde el secado posee una velocidad decreciente en el tiempo. Así, se tiene que la primera sección del secado corresponde a una cinética de pseudo-orden 0 (por el exceso de agua), mientras que el segundo proceso se modelaría con una cinética de primer orden aparente.

En la segunda sección del secado la mayor parte de la multicapa de agua que recubre inicialmente al material poroso ya ha sido evaporada. Asimismo, la velocidad de flujo de agua desde el interior del sólido hacia su superficie no logra igualar la rapidez de evaporación. Debido a ambas situaciones se da un déficit de agua en la superficie que no permite mantener una película continua.^{36,37} A partir de esta transición, en la superficie del sólido se forman "islas húmedas", que corresponden a porciones de la superficie humedecidas tal y como se muestra en la Figura 8.

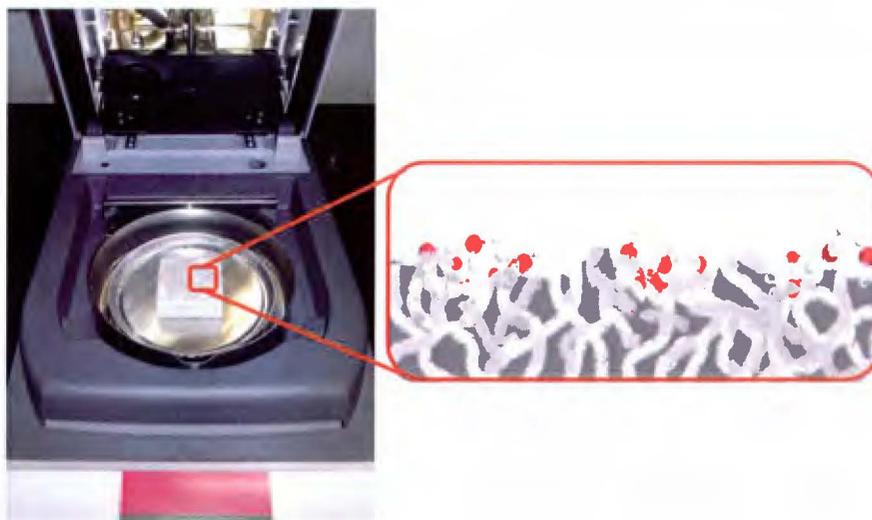


Figura 8. Formación de "islas húmedas" en la segunda porción del secado.

Debido a la existencia de "islas húmedas", el secado del sólido comienza a ralentizarse con lo cual las secciones recubiertas por agua se hacen más pequeñas al transcurrir el tiempo. Para que el proceso de secado continúe, la evaporación en

general requerirá que el agua salga de los poros del material; esto puede entenderse con base en tres mecanismos:

1. Difusión simple, o bien, transporte de materia en sólidos finamente particulados.³⁶⁻³⁷ Este proceso se establece debido a la diferencia de la cantidad de sustancia n de agua entre la superficie y el interior del sólido; y es modelado acorde a la segunda ley de Fick dada en la ecuación [7].

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad [7]$$

Así, la velocidad de migración de una sustancia es proporcional a la variación del cambio de la cantidad de ésta a lo largo de su desplazamiento z (unidireccional para simplificar el caso). La constante de proporcionalidad es conocida como coeficiente de difusión D . Este primer mecanismo no contempla que la estructura del sólido pueda afectar significativamente la difusión del agua, es decir, es aplicable solamente a sólidos con poros de diámetro promedio de gran amplitud.³⁷

2. Movimiento capilar del agua en los poros del sólido. Esta segunda forma se manifiesta típicamente en sólidos que presentan poros de diámetro promedio pequeño y una red amplia interconectada de los mismos. Por lo general estos sólidos presentan un aspecto general de tipo granular fino.³⁶

Conforme el agua de las "islas húmedas" se evapora de la superficie, se empieza a formar un menisco en la boca de cada poro; esto a su vez origina fuerzas capilares producto de la tensión en la interfase agua-sólido. Dicha tensión es la responsable de mover el agua desde el interior de los poros hasta la superficie y resulta proporcional a la curvatura del menisco mencionado (descrito a la vez por el ángulo de contacto en la interfase sólido-agua-aire).

Esta forma de transporte de agua adquiere más importancia para materiales de poros pequeños. Esto se debe a que la curvatura del menisco será mayor entre menor sea el tamaño del poro, lo cual genera una mayor tensión interfacial y un gran estrés mecánico en los poros.³⁷ Knudsen también se dio a la tarea de modelar este mecanismo, para el que encontró una expresión para el coeficiente de difusión (difusividad de

Knudsen) que se aplica a la ecuación [8]. El mismo depende del radio promedio de poro \bar{r}_{poro} y de la velocidad molecular de migración del líquido en el sólido $\overline{v_{mm}}$.³⁶

$$D = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_{poro} \cdot \overline{v_{mm}} \quad [8]$$

3. Una combinación de los mecanismos anteriormente citados. Es posible señalar que el mecanismo dado para tamaños de poro intermedios puede exhibir características descritas en los dos incisos anteriores.

Ahora bien, cabe destacarse la existencia de otro parámetro de suma importancia que posee un papel fundamental en la *difusibilidad* de un líquido en sólidos porosos. Esta propiedad es la sinuosidad o tortuosidad τ , que hace referencia al cociente de la distancia de la trayectoria y el desplazamiento que debe seguir un líquido para abrirse paso a través de los canales de los poros. Como se muestra en la siguiente figura, el agua puede fluir a través de las partículas del sólido, pero difícilmente lo hará en línea recta. Así, los canales y sus interconexiones retardarán y dificultarán el ascenso del agua hacia la superficie. En la ecuación [9] se define τ haciendo alusión a lo establecido en la Figura 9, siendo la trayectoria marcada en verde y el desplazamiento en azul.³⁶

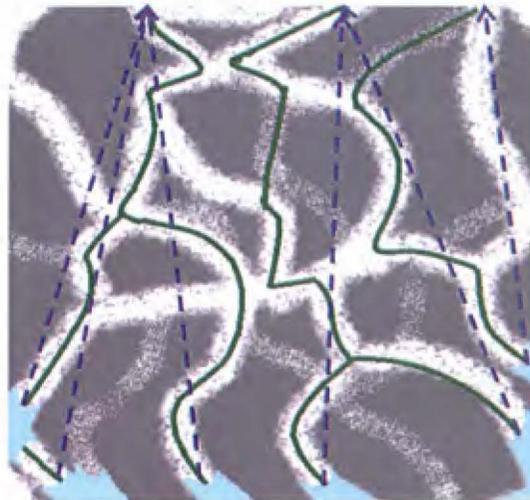


Figura 9. Tortuosidad o sinuosidad de un material poroso.

$$\tau = \frac{\text{trayectoria}}{\text{desplazamiento}} \quad [9]$$

Ahora es posible establecer que entre mayor sea la tortuosidad y menor la fracción ocupada por aire ε de un material (porosidad volumétrica), se tendrá trayectorias más sinuosas. Estas dos características (porosidad y tortuosidad) definen la permeabilidad del material, es decir, la capacidad del sólido de permitir el avance de un fluido a través de sus poros sin modificar significativamente su estructura interna. Así, se puede derivar que, entre más poroso sea un material y menos tortuoso, el mismo presentará mayor *porosidad dinámica*.^{36,37}

Por otro lado, debido al estrés mecánico mencionado, se requiere una gran energía para deformar el frente del líquido que asciende por los canales del material. Esto implica que la presión de vapor de un líquido puro $P_{v,liq}$ en un espacio abierto es menor que la presión de vapor del mismo líquido en los poros $P_{v,poro}$ de un material. Esta diferencia fue estudiada por Lord Kelvin para plantear una relación entre ambas que explica la influencia del tamaño del poro, la tensión superficial del líquido γ_{liq} y el ángulo de contacto θ_c del frente del líquido en los poros durante el secado. Esta relación se denomina ecuación de Kelvin (ecuación [10]) (\bar{V}_{liq} es el volumen molar del líquido que se considera incompresible).³⁹⁻⁴¹

$$\ln\left(\frac{P_{v,poro}}{P_{v,liq}}\right) = \frac{2 \cdot \gamma_{liq} \cdot \bar{V}_{liq}}{RT(r_{poro}/\cos\theta_c)} \quad [10]$$

Esta relación también ayuda a la comprensión del mecanismo de la *difusibilidad*, ya que entre menor sea la injerencia de la capilaridad se tendrá una menor diferencia de presiones en el poro y del líquido puro. Por ende, dicha propiedad propuesta en el Laboratorio de Biomazas también hace referencia a la permeabilidad del material.

Para caracterizar este segundo proceso del secado se recurre a la velocidad inicial de la sección cuadrática del perfil cinético de secado con base en el comportamiento de los primeros datos (ver Figura 5). Esta es la rapidez característica de la segunda porción del secado, que se denota como k_1 . La constante k_1 consiste también en una medición de la movilidad del agua a través del sólido; es decir, una medida relativa de la *difusibilidad* del agua en un material.¹⁹

Ahora se puede hacer alusión al punto en donde se da la transición de orden cinético. Este punto (indicado en las Figuras 4 y 5 con una flecha) realmente comprende un par tiempo crítico – masa crítica (t_c, m_c), que contiene asociado un valor de $(1 - x_c)$ en la gráfica de la Fig. 5. Por ende se puede asignar un valor característico de x_c para cada material, el cual se denomina *grado crítico de secado*. El instante del cambio de orden cinético aparente consiste en una característica particular para cada material, ya que este punto establece la diferencia del contenido entre el agua no combinada y el agua combinada del material (el agua combinada es agua que está asociada al sólido en su interior).^{19,37} El valor de x_c es el parámetro principal, además de k_1 , que caracteriza la *porosidad dinámica* del material, acorde al método del Laboratorio de Biomosas.¹⁹

Desde el punto de vista microscópico, este es el instante en que, durante el secado, la capa superficial de agua pierde su continuidad y comienza a formar las islas húmedas. El grado crítico de secado constituye así una propiedad intrínseca de cada material, la cual refleja a la vez su supramolecularidad.¹⁹

A partir de la definición de x (ecuación [1]) se puede establecer que valores altos de x_c indican que la parte de secado de rapidez constante será mayor a la de rapidez decreciente, y viceversa. Esto señala que el agua poseería una alta difusibilidad a través del sólido, o bien, que la mayor parte del agua del sólido es no combinada. A su vez, este parámetro y k_1 serían descriptores de la supramolecularidad del material, ya que por ejemplo para valores altos de x_c se tendría que los poros del material son amplios, que éste posee poca tortuosidad, alta permeabilidad y poca afinidad por el agua. Además, se puede sospechar que el sólido podría presentar una baja cristalinidad (comprobable por medio de difracción de rayos X), ya que un mayor carácter amorfo suele asociarse a mayor porosidad.

Ahora bien, se puede definir un último parámetro A_{M-H_2O} en la ecuación [11] que cuantifica la interacción o afinidad del agua con el material en proceso de secado en referencia a las interacciones H₂O-H₂O. El mismo se puede obtener mediante el

cociente de las rapidezces k_1 y $(dx/dt)_{cte}$, como se muestra a continuación. Este parámetro mediría a su vez la hidrofiliidad o hidrofobicidad de la superficie. Para valores mayores a 1, el agua es más afín al material que consigo misma y para valores menores a 1 se tendrá mayores interacciones entre moléculas de agua que con la superficie del sólido.¹⁹

$$A_{M-H_2O} = \frac{k_1}{(dx/dt)_{cte}} \quad [11]$$

Es necesario recalcar que acorde al método llevado a cabo en el Laboratorio de Biotomasas sólo se tiene en cuenta dos partes del proceso de secado. Sin embargo, es posible identificar una tercera etapa de muy corta extensión. La misma se encuentra al final del proceso global de secado; no obstante, por su escasa extensión puede ser despreciada y considerada como parte del segundo tramo del secado sin afectar significativamente la determinación de las variables consignadas.

En esta tercera etapa la escasa humedad remanente se desplaza desde el fondo de los poros hacia la superficie mediante su evaporación en el interior del sólido, ascendiendo como vapor. Por ende, este último período corresponde a la evaporación de los restos de agua intersticial y más fuertemente combinada con el sólido. Las características más importantes del sólido que influyen en la rapidez de la evaporación de la tercera etapa corresponden a su espesor, diámetro de poro, conductividad térmica, entre otras.^{36,37}

Finalmente, cabe hacer la salvedad de que el método desarrollado por el Dr. Julio F. Mata Segreda consiste en un método comparativo de la *porosidad dinámica* de un sólido. Las mediciones de $(\frac{dn}{dt})_{cte}$, $(dx/dt)_{cte}$, x_c , k_1 y A_{M-H_2O} pueden sugerir la baja o alta *porosidad dinámica* de un material o *difusibilidad* de un líquido en éste, pero carecen de sentido al tomarse como valores absolutos.

Metodología

Los experimentos que se consignan en esta memoria de trabajo final de graduación fueron realizados en el Laboratorio de Biomosas de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. La metodología seguida para el desarrollo de los diferentes experimentos realizados se puede diferenciar en 7 diferentes ensayos detallados a continuación. Los procedimientos fueron elaborados y suministrados por el Laboratorio de Biomosas y el Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica.

I. Determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de disoluciones acuosas.

Con el fin de entender la forma en que las sustancias iónicas y moleculares en disolución acuosa podrían afectar la evaporación y movilidad del agua se estudió el secado de las mismas. Se preparó disoluciones acuosas (en agua desionizada) de compuestos tales como NaCl, MgCl₂, AlCl₃, glucosa, sacarosa, entre otros, de concentración conocida. Los valores de concentración se dan en la sección de resultados y discusión de este documento.

Se colocó un volumen de dichas disoluciones en platos de Petri de 75,4 cm² o bien, en platos de aluminio de 72,4 cm², tal que cubrieran completamente el área superficial del plato. Seguidamente se colocó los platos de Petri en una balanza analítica con la tapa superior abierta y los platos de aluminio en balanzas de humedad para luego dar inicio a la medición de las cinéticas de secado de las disoluciones. Se registró así datos de tiempo y masa instantánea a intervalos convenientes para finalmente obtener los parámetros cinéticos característicos de sus curvas de secado.

Las temperaturas de secado de las disoluciones fueron de 22 °C en la balanza analítica y de 65 °C y 80 °C en la balanza de humedad según la disolución o el caso en estudio.

II. Evaluación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de materiales porosos.

Para mejorar la comprensión de la forma en que se da la evaporación y movilización de agua en resinas con grupos iónicos inmovilizados y en materiales porosos de diversa naturaleza, se realizó el secado de estos con el fin de determinar los parámetros cinéticos de sus curvas de secado.

Primeramente se empapó la resinas de intercambio aniónico Rexyn® 202 en su forma de Cl^- y SO_4^{2-} , la resina de intercambio catiónico DOWEX™ 50WX2 en su forma ácida, diatomita y diatomita funcionalizada con grupos sulfonato (ácido sílica-sulfúrico) con un exceso de agua desionizada. A los anteriores se les dejó reposar al menos un día en un recipiente cerrado y luego se filtraron al vacío, para así retirar el exceso de agua hasta obtener su punto de saturación superficial aparentemente seco (con base en la norma ASTM C127-12 y ASTM C128-12).

Se colocó cada uno de los materiales porosos humedecidos en sendos platos de aluminio de $72,4 \text{ cm}^2$ de tal forma que se cubriera completamente el área superficial del plato con una capa delgada. Seguidamente se colocaron dichos platos en balanzas de humedad y se dio inicio a la medición (por duplicado) de las curvas de secado registrando datos de tiempo y masa instantánea a intervalos convenientes.

Las temperaturas de secado fueron de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y $90 \text{ }^\circ\text{C}$ según el material o el caso en estudio.

III. Evaluación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de la resina DOWEX™ 50WX2 con contraiones Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ .

Para evaluar y posteriormente racionalizar las diferencias que se pudieran ocasionar en los procesos de secado de la resina catiónica DOWEX™ 50WX2 con la presencia de diferentes contraiones, se realizó el secado de diferentes muestras de la misma con contraiones Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ (cada una por separado) con el fin de determinar los parámetros cinéticos de sus curvas de secado.

Para las primeras tres formas se tomó tres muestras de alrededor de 25 g de la resina en su forma ácida y se le adicionaron alrededor de 50 mL de una disolución saturada de cada hidróxido según fuese el caso (LiOH, NaOH y KOH, respectivamente). Se dejó reposar dichas mezclas por 24 horas y se filtró al vacío cada una con subsecuentes lavados con agua desionizada hasta que el pH de los lavados fuera de 7 probándolo con cintas universales de papel de pH.

Para el caso de la resina con cationes Cs⁺ y debido a que no se contaba con CsOH se tomó una muestra de aproximadamente 25 g de la resina en su forma ácida y se le adicionaron alrededor de 50 mL de una disolución saturada de CsCl y se le dejó en agitación constante por 24 h; posteriormente se filtró al vacío y se le realizaron varios lavados con agua desionizada. A todas las resinas, una vez modificadas con los diferentes cationes, se les dejó reposar empapadas con agua por al menos un día en un recipiente cerrado y luego se filtraron al vacío, para así retirar el exceso de agua hasta obtener su punto de saturación superficial aparentemente seco (con base en la norma ASTM C127-12 y ASTM C128-12).

Se colocó cada uno de dichos materiales porosos humedecidos en sendos platos de aluminio de 72,4 cm² de tal forma que se cubriera completamente el área superficial del plato con una capa delgada. Seguidamente se colocó dichos platos en balanzas de humedad y se dio inicio a la medición (por duplicado) de las curvas de secado registrando datos de tiempo y masa instantánea a intervalos convenientes. La temperatura de secado en todos los casos fue de 50 °C.

IV. Determinación del contenido de carbono total en suelos.

Se estudiaron 4 diferentes tipos de suelo de Costa Rica (*Humic Udivitrans*, *Oxyaquic Haplohumults*, *Typic Haplustert* y *Andic Palehumults*). Para cada uno de estos suelos se contó con la colaboración del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA) para determinar el contenido de C total.

La técnica utilizada para este caso fue la de combustión seca de Dumas, la cual corresponde al principio de operación del autoanalizador de carbono y nitrógeno de

dicho centro de investigación. Este fue el equipo usado para la obtención de dicho parámetro. Además, gracias a la cooperación del CIA y estudios anteriores para estos suelos se pudo obtener el valor del contenido de arcillas de cada uno mediante el análisis por sedimentación de los suelos en agua.

V. Análisis por difracción de rayos X de las muestras de suelos.

Para evaluar la cristalinidad y principal contenido mineralógico de los suelos mencionados anteriormente se realizó el análisis de difracción de rayos X de los mismos con la colaboración de la Unidad de Rayos X de la Escuela de Química.

VI. Determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de secado de las muestras de suelos.

A muestras de suelo de alrededor de 12 g se les agregó agua desionizada hasta llegar al punto de saturación superficial aparentemente seco con base en la norma ASTM C127-12 y ASTM C128-12 (no se puede realizar el mismo procedimiento que a los materiales de la subsección II debido a que se podría perder minerales o materia orgánica soluble al realizar la filtración al vacío). Seguidamente se les dejó en reposo por al menos un día en un recipiente cerrado.

Se colocó cada una de dichas muestras de suelos humedecidos en sendos platos de aluminio de 72,4 cm² de tal forma que se cubriera completamente el área superficial del plato con una capa delgada. Seguidamente se colocaron dichos platos en balanzas de humedad y se dio inicio a la medición (por duplicado) de las curvas de secado registrando datos de tiempo y masa instantánea a intervalos convenientes.

Para los suelos se evaluó solamente el secado a 50 °C, 55 °C y 60 °C. Esto se debe a que a temperaturas mayores se podría propiciar la descomposición de constituyentes importantes de la materia orgánica y a que en un día soleado la temperatura de un suelo tropical asciende a dichos valores.

VII. Obtención del contenido de carbono total del producto comercial de tipo mejorador de suelos SUPA HUMUS.

Para poder determinar el contenido de C total de un producto comercial denominado SUPA HUMUS del tipo de mejorador de suelos (cuyo uso será explicado en la siguiente subsección) se siguió el método de Walkley-Black de digestión húmeda sulfocrómica. Ambos, el producto citado y la metodología por describir fueron proporcionados por la MSc. Gloria Meléndez Celis del CIA. El producto comercial reportaba en su etiqueta un contenido de ácidos húmicos del 12% m/V.

Para llevar a cabo este método se tomó una alícuota de 5,00 mL de SUPA HUMUS y se diluyó en un balón aforado de 500,00 mL con agua desionizada. De este producto diluido se tomaron 5,00 mL y se colocaron en un balón de fondo redondo de 250 mL junto con 10,00 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ ($0,04996 \pm 0,0004$) mol/L y 30 mL de agua destilada. Seguidamente se realizó la digestión bajo condiciones de reflujo.

Luego de finalizada la reacción y una vez que se había enfriado el balón se agregaron 20 mL de agua destilada, 3 mL de H_2SO_4 concentrado, 3 mL de H_3PO_4 al 85% y 8 gotas de disolución indicadora de difenilaminosulfonato de sodio. Posteriormente se procedió a valorar el dicromato remanente con una disolución de Fe^{2+} ($0,05021 \pm 0,00003$) mol/L preparada a partir de sal de Mohr hasta el cambio de color de incoloro a azul-violeta.

Esta metodología se realizó por triplicado y con un blanco constituido por lo anteriormente descrito pero con 5,00 mL de agua destilada en lugar de la alícuota de 5,00 mL de SUPA HUMUS.

VIII. Enriquecimiento de las muestras de suelo con SUPA HUMUS y determinación de los parámetros cinéticos de sus curvas de secado.

Parte I

Con la finalidad de establecer si los ácidos húmicos poseen un aporte significativo en la capacidad de retención de agua de un suelo, se realizó un estudio de

la variación de los parámetros cinéticos de las curva de secado de los suelos mencionados en función de enriquecimientos de estos con ácidos húmicos. Los ácidos húmicos utilizados fueron tomados del producto comercial SUPA HUMUS mencionado en la subsección anterior.

Para esto se asumió que el contenido de C total de los suelos corresponde un 100 % en cada uno de los mismos. El producto SUPA HUMUS provee un valor nominal de 12 % m/V de ácidos húmicos y estos están constituidos por un 90 % m/m de carbono. Conociendo lo anterior, se procedió a enriquecer una masa exactamente conocida de cada suelo (de alrededor de 16 g) con una alícuota de dicho producto comercial tal que se enriqueciera el suelo en un 100 % de su contenido de C total. La cantidad de SUPA HUMUS usado se muestra en el siguiente cuadro.

Cuadro II. Preparación de las muestras de suelo enriquecidas con un 100 % de C total.

Suelo	Masa ($\pm 0,0004$ g)	Alícuota de SUPA HUMUS ($\pm 0,05$ mL)
<i>Typic Haplustert</i>	16,0031	1,30
<i>Oxyaquic Haplohumults</i>	16,0045	2,30
<i>Humic Udivitrant</i>	16,0051	6,40
<i>Andic Palehumults</i>	16,0022	5,40

Seguidamente se llevó los suelos a su estado de saturación superficial aparentemente seco con agua desionizada para garantizar el mismo pre-tratamiento de los suelos con y sin enriquecimientos. A partir de este punto se trató los suelos de la misma forma que en la subsección V para realizar su cinética de secado. Para cada suelo enriquecido se realizó la cinética de secado por duplicado.

Parte II

Para los suelos que evidenciaron un cambio en los parámetros de su curva de secado (*Humic Udivitrant* y *Andic Palehumults*), sobre todo en su valor de x_c , se realizó

dos enriquecimientos más: uno de 33 % y otro de 67 % de su contenido de C total. En los casos de los suelos *Typic Haplustert* y *Oxyaquic Haplohumults*, en que no se observó cambios en los parámetros de su curva de secado (en especial en su valor de x_c) se realizó un enriquecimiento del 200 % de su contenido de C total.

El tratamiento previo a la realización de la cinética de secado para estos enriquecimientos fue el mismo que el descrito en la *Parte I* de esta subsección. Las masas de suelos y alícuotas de SUPA HUMUS se dan a continuación; de cada enriquecimiento se realizaron dos réplicas de su cinética de secado.

Cuadro III. Preparación de las muestras de 2 tipos de suelos enriquecidas con un 33 % y 67 % de C total.

Suelo	Masa ($\pm 0,0004$ g)	Alícuota de SUPA HUMUS ($\pm 0,05$ mL)
<i>Humic Udivitrans</i>	16,0015	2,10
	16,0017	4,25
<i>Andic Palehumults</i>	16,0018	1,80
	16,0068	3,65

Cuadro IV. Preparación de las muestras de 2 tipos de suelos enriquecidas con un 200 % de C total.

Suelo	Masa ($\pm 0,0004$ g)	Alícuota de SUPA HUMUS ($\pm 0,05$ mL)
<i>Typic Haplustert</i>	16,0029	2,60
<i>Oxyaquic Haplohumults</i>	19,0036	5,50

Resultados y discusión

Antes de la presentación de los datos es necesario indicarse que las incertidumbres de todos los resultados consignados en esta sección se expresan como la desviación estándar de un conjunto de dos o tres repeticiones. Los datos sin incertidumbre fueron tomados de fuentes (citadas en el momento oportuno) que no proveían la misma. Todas las pruebas estadísticas fueron realizadas al 95% de significancia.

A partir de las curvas de secado de las disoluciones acuosas se obtuvo los resultados mostrados en los Cuadros V, VI y VII. Los únicos valores reportados corresponden a $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{cte}$ y $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{cte}$. Cabe destacarse que, a excepción de las disoluciones de glucosa, sacarosa y AlCl_3 , todas las demás fueron llevadas hasta sequedad.

Lo anterior obedece a que las moléculas orgánicas podían empezar a descomponerse. Por su parte, el AlCl_3 al secarse comienza a transformarse en su hidróxido, liberando HCl que podía dañar las balanzas de humedad.

Cuadro V. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 22 °C.

Disolución	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)
NaCl, 1 mol/L	1,14 ± 0,01	5,10 ± 0,02
NaCl, 2 mol/L	1,38 ± 0,01	4,51 ± 0,03
MgCl ₂ , 1 mol/L	1,25 ± 0,01	6,92 ± 0,05
AlCl ₃ , 1 mol/L	1,25 ± 0,01	6,55 ± 0,05
Glucosa, 1 mol/L	1,41 ± 0,01	8,42 ± 0,07
Sacarosa, 1 mol/L	1,46 ± 0,01	6,11 ± 0,06

Cuadro VI. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 65 °C.

Disolución	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$\left(dx/dt\right)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)
NaCl, 1 mol/L	20,2 ± 0,1	8,54 ± 0,01
NaCl, 2 mol/L	19,9 ± 0,2	10,70 ± 0,01
MgCl ₂ , 1 mol/L	19,4 ± 0,3	10,1 ± 0,1
AlCl ₃ , 1 mol/L	19,8 ± 0,1	15,27 ± 0,08
Glucosa, 1 mol/L	20,0 ± 0,1	12,85 ± 0,06
Sacarosa, 1 mol/L	20,49 ± 0,06	12,85 ± 0,04

Cuadro VII. Rapidez fraccional constante de secado y rapidez de evaporación molar para las disoluciones acuosas ensayadas a 80 °C.

Disolución	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$\left(dx/dt\right)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)
NaCl, 1 mol/L	32,1 ± 0,1	10,41 ± 0,07
NaCl, 2 mol/L	30,9 ± 0,3	13,6 ± 0,1
MgCl ₂ , 1 mol/L	31,4 ± 0,4	13,0 ± 0,2
AlCl ₃ , 1 mol/L	30,9 ± 0,3	12 ± 1
Glucosa, 1 mol/L	31,9 ± 0,1	13,82 ± 0,06
Sacarosa, 1 mol/L	32,9 ± 0,3	18,9 ± 0,1

Según los datos de cada cuadro, el valor de $\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte}$ no difiere significativamente para cada una de las disoluciones indicadas. Asimismo, el secado de disoluciones de NaCl tanto 1 mol/L como 2 mol/L (a una misma temperatura) mostró que los resultados del primer parámetro no difieren significativamente entre sí.

Con base en el modelo explicado anteriormente es posible constatar que, para disoluciones acuosas binarias, la primera parte del secado posee el mismo comportamiento de la evaporación de agua pura. Esto se debe a que la cantidad de agua presente en las muestras es muy elevada en comparación con la de los sólidos no volátiles usados.^{36,37} Así, variables diferentes para cada soluto tales como densidad de

carga del catión para solutos iónicos, concentración de la especie, número total de iones o moléculas del soluto en la disolución, naturaleza electrolítica o no electrolítica del soluto, número de puentes de H soluto-H₂O y tamaño molecular del soluto no influyen en la rapidez de evaporación molar de las disoluciones estudiadas.

En cuanto respecta al segundo parámetro, los valores encontrados para cada disolución a cada temperatura evaluada muestran más variabilidad que para el caso de la rapidez de evaporación molar. No obstante, es posible verificar que (para una misma temperatura) dichas diferencias en las rapidezces fraccionales constantes de secado no son significativas. Acorde a la norma ASTM D2216-98, la variabilidad de una determinación gravimétrica de humedad o de rapidez de evaporación en una balanza de secado oscila alrededor de un 10%. Así, se puede ratificar nuevamente que la parte inicial del secado en disoluciones acuosas es independiente de la naturaleza de las sustancias no evaporables disueltas y de las variables mencionadas en el párrafo trasanterior.^{36,37} A la vez, cabe indicar que las tendencias observadas en las variables $\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte}$ y $\left(dx/dt\right)_{cte}$ con la temperatura corresponden a las predichas por la teoría, es decir, las rapidezces de secado aumentan con la temperatura.

Por otro lado, para el secado de los materiales porosos se obtuvo los resultados mostrados a continuación.

Cuadro VIII. Constantes cinéticas del secado de Al₂(SO₄)₃·17H₂O@diatomita.

Temperatura (°C)	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$\left(dx/dt\right)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
50	11 ± 1	7 ± 1	0,55 ± 0,02	11 ± 1	1,6 ± 0,2
65	20,3 ± 0,3	12,0 ± 0,4	0,43 ± 0,01	14,7 ± 0,6	1,23 ± 0,04
80	34,0 ± 0,4	21 ± 7	0,47 ± 0,06	25 ± 3	1,2 ± 0,4
90	42 ± 2	23 ± 8	0,51 ± 0,03	29 ± 7	1,3 ± 0,4

Cuadro IX. Constantes cinéticas del secado de la resina DOWEX 50W-X2®.

Temperatura (°C)	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
50	10 ± 2	9,6 ± 0,4	0,63 ± 0,07	12 ± 2	1,3 ± 0,3
65	21,2 ± 0,1	9 ± 2	0,56 ± 0,06	18 ± 1	2,0 ± 0,4
80	34,1 ± 0,7	15 ± 2	0,50 ± 0,01	29 ± 2	1,9 ± 0,3
90	44 ± 3	21,0 ± 0,6	0,59 ± 0,02	31 ± 1	1,48 ± 0,05

Cuadro X. Constantes cinéticas del secado de la resina Rexyn® 202.

Temperatura (°C)	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
50	10,4 ± 0,7	7,0 ± 0,4	0,76 ± 0,04	20 ± 3	2,9 ± 0,4
65	21,1 ± 0,7	14,7 ± 0,7	0,73 ± 0,04	35 ± 4	2,4 ± 0,3
80	36 ± 2	21 ± 2	0,67 ± 0,01	37 ± 4	1,8 ± 0,2
90	41,5 ± 0,7	21 ± 3	0,68 ± 0,01	34 ± 3	1,6 ± 0,2

Tanto los valores de la rapidez de evaporación molar como los de la rapidez fraccional constante de secado para los tres materiales son consistentes entre sí para una misma temperatura. Así, se puede inferir que los resultados ratifican lo explicado en el marco teórico acerca de la primera porción del secado; en este caso las diferencias principales para los tres sólidos radican en x_c , k_1 y A_{M-H_2O} .

Es importante destacar que los valores de x_c para un mismo sólido no difieren significativamente con la temperatura, por lo cual la porosidad dinámica (reflejada por el grado de secado crítico) resulta ser independiente de la misma. Es posible establecer que la porosidad dinámica aumenta en el orden Al₂(SO₄)₃·17H₂O@diatomita, resina DOWEX 50W-X2® y resina Rexyn® 202. El tamaño del poro para las resinas de poliestireno en su forma sódica seca o húmeda (alrededor de 0,8 nm y 1,6 nm, respectivamente)⁴², en comparación con el tamaño del poro de la diatomita (entre 1 μm y 5 μm)⁴³ sugeriría que el agua posee más dificultad para abandonar la resina. Esto a la

vez indicaría que el valor de x_c de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ @diatomita debería ser mayor que el de las resinas.

Debe recordarse que la hidratación del Al^{3+} es más energética que la del H^+ ; a la vez esta última es mayor que la del SO_4^{2-} y Cl^- según se evidencia en los siguientes valores de entalpía de hidratación ($\Delta_{\text{hid}}\text{H}^\circ$). Esto también provoca que el retirar agua del material con base en diatomita sea más difícil que para las resinas.

Cuadro XI. Entalpías de hidratación a dilución infinita de los contraiones presentes en los materiales porosos secados.

Material	Ion	$-\Delta_{\text{hid}}\text{H}^\circ$ (kJ/mol) ⁴⁴
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ @ diatomita	Al^{3+}	4690
DOWEX 50W-X2 [®]	H^+	1090
Rexyn [®] 202	SO_4^{2-}	1023
	Cl^-	364

Así, es de esperarse que el grado de secado crítico sea mayor para la resina aniónica. El hinchamiento de una resina al hidratarse depende del tamaño de los contraiones,⁴² por ende es posible establecer que al humedecerse, los poros de la resina aniónica poseerán un mayor volumen que los de la resina DOWEX 50W-X2[®], y por ende en los primeros el agua fluirá con mayor facilidad. Acorde a los datos anteriores una resina catiónica con protones como contraiones requerirá más energía para su secado que una aniónica con sulfato y cloruro.

En general, para cada temperatura, los valores de $A_{M-\text{H}_2\text{O}}$ son mayores a la unidad, lo cual indica una mayor afinidad del agua por la superficie que consigo misma en todos los casos. Esto se debe a que las interacciones del agua con los diferentes iones (interacciones ion-dipolo) en la superficie del material son más fuertes que las del agua (puentes de H). Además, el parámetro de afinidad aumenta conforme la k_1 aumenta, por lo que se puede aseverar que la difusibilidad del agua será mayor en la resina aniónica que en la catiónica y a su vez mayor que en la diatomita funcionalizada. Esto concuerda con lo explicado anteriormente.

Debido a lo observado con los resultados de los cuadros VIII, IX y X se decidió realizar sendos secados de diatomita empapada con agua, con una disolución NaCl 1 mol/L y con una disolución de Na₂SO₄ 1 mol/L a dos temperaturas arbitrarias (65 °C y 80 °C). Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Cuadro XII. Constantes cinéticas del secado de diatomita empapada con diferentes disoluciones a 65 °C.

Disolución	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
Agua	20,8 ± 0,3	12,7 ± 0,3	0,61 ± 0,05	24 ± 2	1,7 ± 0,1
NaCl 1 mol/L	20,6 ± 0,4	16,5 ± 0,2	0,59 ± 0,04	37,9 ± 9	2,3 ± 0,5
Na ₂ SO ₄ 1mol/L	20,5 ± 0,3	14,5 ± 0,1	0,67 ± 0,03	35 ± 3	2,3 ± 0,2

Cuadro XIII. Constantes cinéticas del secado de diatomita empapada con diferentes disoluciones a 80 °C.

Disolución	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
Agua	32,6 ± 0,4	13,6 ± 0,2	0,62 ± 0,04	28 ± 3	2,1 ± 0,2
NaCl 1 mol/L	30,7 ± 0,4	19,6 ± 0,6	0,69 ± 0,04	38 ± 3	1,9 ± 0,2
Na ₂ SO ₄ 1mol/L	29,2 ± 0,3	15,3 ± 0,1	0,72 ± 0,01	45,1 ± 0,7	2,94 ± 0,05

Nuevamente, las primeras dos constantes de los cuadros anteriores no difieren significativamente entre sí en cada uno de los tres experimentos a la misma temperatura; con esto se ratifica que la primera porción del secado se lleva a cabo a modo de la evaporación de un líquido puro. De igual forma, el valor del grado crítico de secado presenta variaciones insignificantes entre uno y otro experimento incluso a diferentes temperaturas. Por ende es posible establecer que el secado de la diatomita, como sólido poroso, no depende de su naturaleza y contenido en sales inorgánicas libres.

Por otro lado, los valores de k_1 en general resultan un poco mayores para el secado de la diatomita con disoluciones salinas que para el secado con agua. Los iones

al hidratarse fuerzan la expansión de los poros de la diatomita,⁴³ por lo cual el proceso difusional y capilar en la segunda porción del secado se ve facilitado. Además, el valor de A_{M-H_2O} refleja que la afinidad del agua hacia sí misma decae con la temperatura y con la presencia de las sales en el sólido debido a la misma razón.

Con el fin de ratificar el razonamiento anterior, se estudio el secado de la resina DOWEX 50W-X2® con diferentes cationes como contraiones: Li⁺, Na⁺, K⁺ y Cs⁺ a 50 °C. Los resultados para el secado de la resina con los diferentes cationes se dan a continuación, añadiendo también el resultado correspondiente para el protón con base en la información del Cuadro IX.

Cuadro XIV. Constantes cinéticas del secado de la resina DOWEX 50W-X2® con diferentes contraiones a 50 °C.

Contraión	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
H ⁺	10 ± 2	9,6 ± 0,4	0,63 ± 0,07	12 ± 2	1,4 ± 0,3
Li ⁺	10,3 ± 0,1	13 ± 1	0,42 ± 0,03	14 ± 2	1,1 ± 0,2
Na ⁺	9,9 ± 0,4	12,6 ± 0,1	0,38 ± 0,04	11,7 ± 0,4	0,93 ± 0,03
K ⁺	9,3 ± 0,1	14 ± 1	0,40 ± 0,06	16 ± 3	1,1 ± 0,2
Cs ⁺	10,6 ± 0,5	13,1 ± 0,3	0,35 ± 0,02	12,9 ± 0,4	1,0 ± 0,3

De nuevo, los parámetros de rapidez de evaporación molar y rapidez fraccional constante de secado no muestran diferencias significativas entre sí. El grado de secado crítico, la rapidez característica de la segunda porción del secado y el parámetro A_{M-H_2O} permanecen invariables para el secado con cada contraion. Es importante destacar que para estos cationes se puede hallar una tendencia decreciente en el tamaño del ion hidratado, según se muestra en el Cuadro XV. Para el caso del H⁺ se plantea como unidad al H₃O⁺, la cual ha sido propuesta por diversos estudios como la estructura más probable para el ion hidronio.^{44,45}

Cuadro XV. Radios iónicos hidratados para los contraiones ensayados con la resina DOWEX 50W-X2®.

Contraión	Radio iónico hidratado (Å) ⁴⁶⁻⁴⁸
H ⁺ (H ₉ O ₄ ⁺)	5,0
Li ⁺	3,40
Na ⁺	2,76
K ⁺	2,32
Cs ⁺	2,27

Se puede observar que los radios iónicos hidratados para Na⁺, K⁺ y Cs⁺ no son muy diferentes entre sí, por ende, podría esperarse que los mismos no presenten diferencias en sus valores de constantes de secado, lo cual se halla ratificado en los datos del Cuadro XIV. Por otro lado, para el Li⁺ se tiene iones hidratados de mayor tamaño que para los tres mencionados, por lo cual los poros poseerían un mayor tamaño (mayor hinchamiento por efectos de hidratación). Esto podría facilitar un mayor flujo de agua hacia la superficie de la resina al secarla, no obstante, las diferencias en x_c , k_1 y A_{M-H_2O} no son significativamente distintas para los últimos 4 iones del Cuadro XIV. La diferencia en los tamaños de los iones hidratados no es suficiente como para generar una mayor difusibilidad del agua.

Para el caso de la resina con protones como contraiones es posible atender que para todas las variables las diferencias son insignificantes, excepto el grado de secado crítico. El H₉O₄⁺, con una esfera de solvatación alrededor de un 50 % mayor que la del Li⁺, genera que los poros de la resina en su forma protonada se hinchen dotando a ésta de una porosidad dinámica mayor que la de todas las evaluadas (reflejado en su valor de x_c). Es posible entonces establecer que el método propuesto no es capaz de resolver diferencias pequeñas en tamaños de poros. No obstante, la hidratación de los contraiones de la resina y su subsecuente hinchamiento efectivamente provoca que sus poros aumenten de tamaño con respecto a su estado seco; la hidratación varía con el tamaño y densidad de carga del contraion.⁴²

Para los experimentos con los suelos se tiene primeramente la información provista por el CIA acerca de los mismos. Estos se ordenan en el siguiente cuadro en forma creciente de su contenido de C total y a la vez en forma decreciente en su contenido de arcillas. Asimismo, se provee su densidad aparente.

Cuadro XVI. Especificaciones de los suelos provistos por el CIA.

Suelo	Contenido de carbono total (%)	Cantidad de arcillas (%)
<i>Typic Haplustert</i> (TH)	0,88	64,5
<i>Oxyaquic Haplohumults</i> (OH)	1,54	45,1
<i>Andic Palehumults</i> (AP)	3,66	43,4
<i>Humic Udivitrans</i> (HU)	4,28	4,4

Estos datos serán discutidos más adelante con los resultados de las cinéticas de secado para los suelos. Los difractogramas de rayos X (mostrados a continuación) indican que los suelos TH, OH y HU son bastante cristalinos debido a que sus picos se hallan bien resueltos. El difractograma del suelo AP reveló menor cristalinidad.

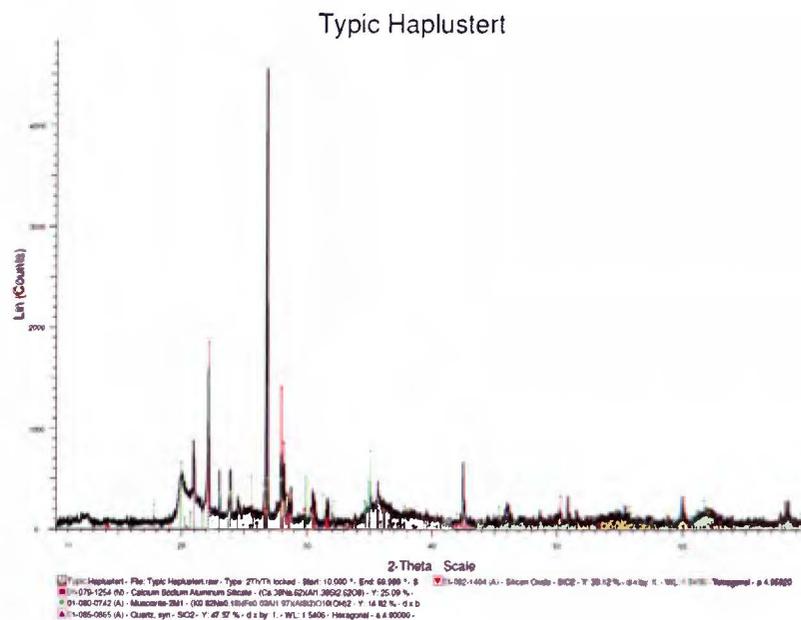


Figura 10. Difractograma de rayos X del suelo *Typic Haplustert*.

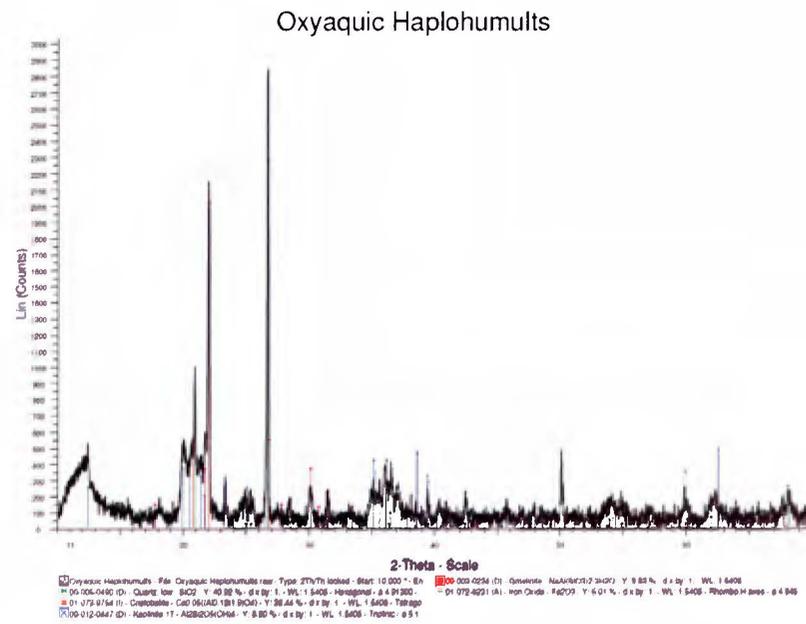


Figura 11. Difractograma de rayos X del suelo *Oxyaquic Haplohumults*.

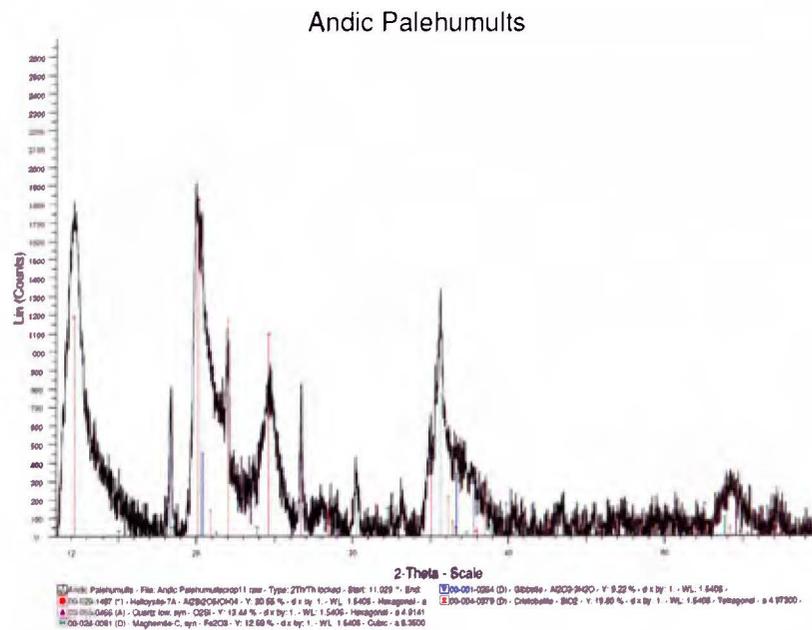


Figura 12. Difractograma de rayos X del suelo *Andic Palehumults*.

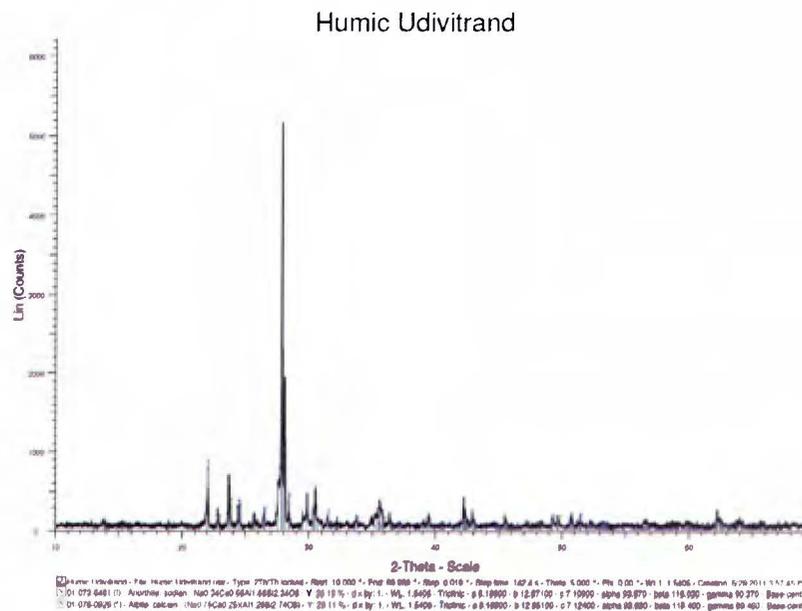


Figura 13. Difractograma de rayos X del suelo *Humic Udivitrand*.

A partir de dichos difractogramas se pudo encontrar el principal contenido mineralógico de estos suelos. El suelo TH posee aluminosilicatos de calcio y sodio, muscovita, cuarzo y dióxido de silicio. Los primeros ($(Ca_{0,38}Na_{0,62})(Al_{1,38}Si_{2,62}O_8)$) se clasifican como un grupo de minerales denominado plagioclasas, es decir, una serie de disoluciones sólidas isomórficas de diferentes cantidades de albita ($NaAlSi_3O_8$) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). En rocas ígneas ambos feldespatos constituyen, con la ortoclasa, el grupo más relevante de los tectosilicatos.^{8,49}

La muscovita ($(K_{0,82}Na_{0,18})(Fe_{0,03}Al_{1,97})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$) es un mineral de origen magmático y metamórfico, de la familia de las micas alumínicas. Ésta corresponde a un filosilicato, es decir, un mineral estructurado en forma de láminas u hojas lo cual le dota de una gran área superficial. Además, tanto el cuarzo como el dióxido de silicio son minerales conformados por SiO_2 (uno cristalino y uno amorfo, respectivamente). Estos corresponden al segundo grupo de minerales (después de los feldespatos) de mayor abundancia y de mayor diversidad de formas en la corteza terrestre.^{8,49}

Por su parte, el suelo OH presentó cuarzo, cristobalita, caolinita T, gmelinita y óxido de hierro (III). La cristobalita ($\text{Ca}_{0,05}(\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{1,9})\text{O}_4$) es un mineral volcánico silíceo cristalino y muy resistente a la erosión. Su presencia se asocia habitualmente al contenido de arenas y limos, corresponde a un tectosilicato y es una forma polimórfica del cuarzo. Por otro lado, la caolinita T ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) corresponde a un filosilicato de aluminio hidratado muy cristalino, que se forma por la meteorización hidrotermal de feldespatos y otros silicatos de aluminio.^{8,49}

La gmelinita ($\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) corresponde a un grupo de tres minerales: una forma sódica, una cálcica y otra de potasio, en el caso encontrado se tiene la primera. La gmelinita corresponde a un tectosilicato poco común clasificado dentro del grupo de las zeolitas, y como tal corresponde a un mineral microporoso con la capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente.^{50,51} El Fe_2O_3 o hematita es un mineral secundario no arcilloso originado principalmente por meteorización.⁴⁹

El análisis por rayos X del suelo AP identificó los siguientes minerales: halloysita, cuarzo, maghemita, gibbsita y cristobalita. La halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) posee morfología tubular y se origina a partir de la caolinita, biotita o de feldespatos por erosión hidrotermal. La variedad encontrada en el suelo AP corresponde al aluminosilicato capaz, por su estructura laminar poco densa y tamaño de partícula muy pequeño, de incorporar moléculas de agua en sus espacios interlaminares, además es muy poco cristalina y es por su presencia que el difractograma de la Figura 12 revela poca cristalinidad en el suelo AP.^{8,49}

El mineral $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o maghemita es una forma cristalina muy estable del óxido de hierro (III) y es muy común encontrarla asociada a materia orgánica en suelos tropicales fuertemente meteorizados. La $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posee propiedades ferromagnéticas debido a que se forma por oxidación de magnetita. Por su parte la gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) corresponde a una de las formas minerales cristalinas del hidróxido de aluminio o bien, hidratos de óxidos de aluminio y a la vez cuenta con una alta capacidad de adsorción de aniones. Ésta es un producto típico de la meteorización de minerales aluminicos de suelos de poco contenido de sílice y de alto contenido de

hierro y alúmina, y de bauxitas. Tanto el cuarzo como la cristobalita fueron descritos anteriormente.^{8,49} El suelo HU presentó anortita y albita que, como se mencionó previamente, son clasificados como aluminosilicatos o plagioclasas.

Por otro lado, el secado de los suelos mencionados arrojó los resultados dados en los siguientes tres cuadros acorde a cada temperatura evaluada.

Cuadro XVII. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 50 °C.

Suelo	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
TH	11,3 ± 0,4	15 ± 1	0,66 ± 0,04	22 ± 3	1,5 ± 0,2
OH	9,5 ± 0,3	16 ± 4	0,76 ± 0,03	34 ± 8	2,1 ± 0,5
AP	10,4 ± 0,8	15,6 ± 0,4	0,74 ± 0,04	42 ± 5	2,7 ± 0,3
HU	10,4 ± 0,4	20 ± 2	0,94 ± 0,01	85 ± 8	4,3 ± 0,4

Cuadro XVIII. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 55 °C.

Suelo	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
TH	14,9 ± 0,4	18 ± 2	0,70 ± 0,04	25,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2
OH	13,6 ± 0,3	23 ± 2	0,77 ± 0,01	47 ± 2	2,0 ± 0,2
AP	14 ± 0,8	22 ± 2	0,79 ± 0,03	41 ± 6	1,9 ± 0,3
HU	13,9 ± 0,4	25,6 ± 0,3	0,92 ± 0,02	105 ± 4	4,1 ± 0,2

Cuadro XIX. Constantes cinéticas del secado de los suelos estudiados a 60 °C.

Suelo	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
TH	18,4 ± 0,4	20,3 ± 0,3	0,67 ± 0,04	26 ± 3	1,3 ± 0,1
OH	17,3 ± 0,2	27,9 ± 0,9	0,75 ± 0,01	59 ± 6	2,1 ± 0,2
AP	17,2 ± 0,6	27 ± 1	0,75 ± 0,03	53 ± 5	2,0 ± 0,2
HU	17,5 ± 0,3	31 ± 1	0,89 ± 0,02	100 ± 4	3,2 ± 0,1

Para la sección de secado constante los valores de $\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte}$ y $\left(dx/dt\right)_{cte}$ exhiben una variación insignificante a una misma temperatura, por lo cual se puede señalar que incluso en materiales complejos como un suelo la primera porción del secado corresponde a la evaporación de agua tal y como si ésta estuviese pura. Las variaciones de estas dos constantes cinéticas (e incluso de k_1) con la temperatura reflejan lo esperado: se obtiene una mayor rapidez de secado a temperaturas más altas.

Acorde al orden de los suelos dado en los cuadros anteriores es posible observar un decrecimiento tanto en su porosidad dinámica como en la difusibilidad del agua revelado por los valores de x_c . Esto podría sugerir que para dichos suelos existe una relación inversamente proporcional entre el contenido de C y la capacidad de retención de agua ante la evaporación. No obstante, debe recordarse que en suelos tropicales el contenido de C total típicamente es menor al 5%, lo cual revela una fracción de su constitución que, aunque es trascendente, es también pequeña.⁸

Una de las propiedades más importantes de un suelo (que debe destacarse en este punto) es su textura. En general, la textura está determinada por el conjunto y la distribución de las fracciones de determinado tamaño de partícula, o bien, por su contenido de arcillas, limos y arenas (Cuadro XX). Cada una de estas fracciones posee un comportamiento distinto: las arenas y los limos, en general, presentan una escasa superficie específica debido al gran tamaño de partícula y poseen poca actividad fisicoquímica. Sin embargo, éstas intervienen ampliamente en la formación de macroporos que facilitan la circulación de aire y agua. En cambio las arcillas son mucho más activas y determinan, junto con el humus, prácticamente la totalidad de la actividad fisicoquímica del suelo.⁵²

Cuadro XX. Tamaño de partícula de las fracciones generales de un suelo.

Fracción	Tamaño promedio de partícula
Arenas	De 2 mm a 0,05 mm
Limos	De 0,05 mm a 2 μ m
Arcillas	Menores a 2 μ m

Esta gran actividad de las arcillas radica en que sus partículas son muy pequeñas y presentan una estructura en forma de hojas o láminas, como se puede observar en la micrografía de la Figura 14; esto les provee de una gran área superficial. A las arcillas con este tipo de arreglos se les conoce como filosilicatos. La superficie estas arcillas no solo es muy extensa, sino que posee un alto carácter higroscópico y muchos sitios de carga negativa predominantemente (tal y como una resina de intercambio catiónico). Debido a sendas características, los filosilicatos poseen una estructura supramolecular que les confiere elevada capacidad de atracción y retención de nutrientes y de agua.⁵²



Figura 14. Micrografía de filosilicatos de la fracción arcillosa de caolinita aumentada 1900 veces.⁵²

Esta característica de nivel microscópico (amplia área superficial específica) determina una estructura y propiedad supramolecular tales como una baja difusibilidad de agua en suelos arcillosos. Por ende, el secado de suelos muy arcillosos es más energético que el de suelos arenosos. Cabe indicar que existen otros compuestos, además de los filosilicatos (por ejemplo cal, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, entre otros), que también poseen una capacidad de retención de agua considerable y que forman parte de las arcillas.^{10,52} A partir de datos encontrados en la

literatura se puede observar que la textura de un suelo y la capacidad de retención de agua (a capacidad de campo) están directamente correlacionados.

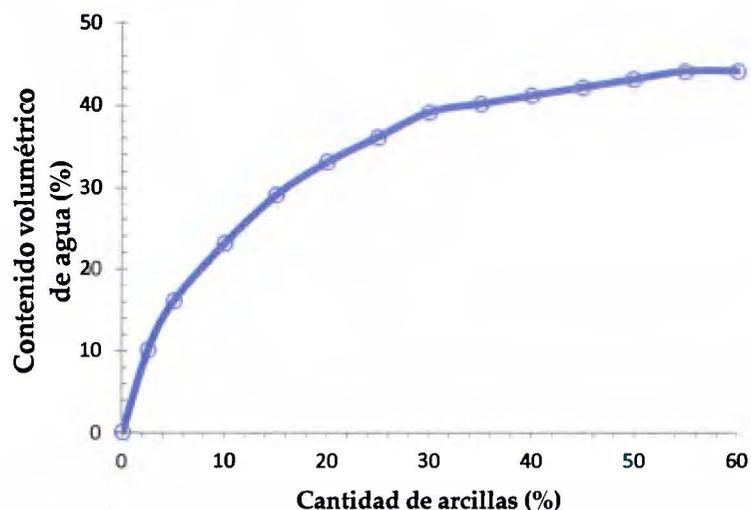


Figura 15. Capacidad de retención de agua de un suelo a capacidad de campo según su textura.¹⁰

Debido a lo anterior es que se encuentra que también que existe una relación directa entre el grado de secado crítico para los 4 suelos estudiados y su contenido de arcillas. Cabe indicarse que el impacto que poseen las arcillas en el secado de los suelos es entonces mayor al que posee el contenido de C total. Esto se puede demostrar con los datos del Cuadro XXI, en el cual se muestra un análisis de covarianza. En éste, el coeficiente de covarianza de x_c con el contenido de arcillas (-2,22) es mayor (en valor absoluto) que el coeficiente que relaciona el grado crítico de secado con el contenido de C total (0,113).

Cuadro XXI. Análisis de covarianza para los valores de grado crítico de secado (a 50 °C), contenido de C total y cantidad de arcillas para los suelos estudiados.

Variable	x_c	Cantidad de arcillas (%)	C total (%)
x_c	0,0105		
Cantidad de arcillas (%)	-2,22	476	
C total (%)	0,113	-25,9	2,01

Para los suelos TH, OH y AP el contenido de arcillas es decreciente en dicho orden y a la vez mayor a un 40% (Cuadro XVI), esto implica una alta capacidad de retención de agua. Así, el agua es más difícil de evaporar o secar para dichos suelos (en ese orden) que por ejemplo para el HU (que a la vez posee el mayor valor de x_c). Debe recordarse que, como se explicó anteriormente, el TH posee tectosilicatos y filosilicatos como las plagioclasas, y la muscovita y el cuarzo, el OH también (cristobalita y caolinita T) y el AP contiene halloysita (un filosilicato). Es por el mayor contenido de arcillas entonces que el suelo TH posee el menor valor de x_c y debido a la similitud del contenido de éstas en OH y AP es que sus valores de grado crítico de secado no difieren significativamente. El suelo HU, por su bajo contenido de arcillas, presenta entonces una baja retención de agua y por ende su valor de x_c .

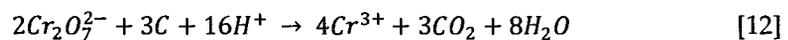
En el segundo capítulo del marco teórico se indicó que los vertisoles (TH) son suelos con un alto contenido de arcillas ricas en Si, lo cual le provee de una buena capacidad para la captación de agua. Debido a esto y al poco desarrollo de sus horizontes (alta agregación) es que presenta la menor porosidad dinámica. En cambio, los andisoles (HU) con el menor contenido de arcillas de los suelos estudiados, texturas más gruesas y un muy buen drenaje, son incapaces de retener agua con la misma intensidad que los vertisoles. Por esto el secado de agua del suelo HU posee la mayor difusibilidad entre los 4 suelos estudiados. Los ultisoles (OH y AP), gracias a su extensa iluviación y meteorización, poseen una buena proporción de arcillas, lo cual ratifica que su porosidad dinámica sea intermedia entre los vertisoles y los andisoles, y los valores de grado crítico de secado tan similares entre ellos.³¹⁻³³

Es posible afirmar además que el tamaño promedio de partícula tan pequeño para las arcillas origina que el agua que permanece ocluida entre ellas sea muy fuertemente retenida.^{10,52} Con esto, para que el agua llegue hasta la superficie y se evapore, debe lidiar con una permeabilidad baja y una alta tortuosidad. Esto además de todo lo expuesto origina que la difusibilidad del agua sea baja para suelos con alto contenido de arcillas, lo cual explica la tendencia creciente observada en k_1 y A_{M-H_2O} en los cuadros XVII a XIX. Debe observarse además que los datos de x_c para cada suelo

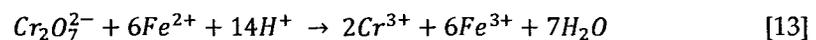
no varían con la temperatura, lo cual ratifica que el método consignado es robusto pues la porosidad de un sólido es independiente de la temperatura.

Todo lo discutido anteriormente, en conjunto con el análisis de covarianza, confirma que las arcillas poseen una influencia considerablemente mayor que el contenido de C total en la difusibilidad del agua y la porosidad dinámica de suelos. No obstante, la fenomenología argumentada no confirma ni desacredita la hipótesis planteada para la materia orgánica del suelo. Por esto se realizó el secado para los suelos investigados bajo condiciones de enriquecimientos con materia orgánica.

El producto comercial SUPA HUMUS fue utilizado como fuente de C orgánico a modo de ácidos húmicos. Según el método clásico de Walkley-Black de digestión húmeda ácida, todo el carbono sería oxidado por el dicromato de potasio como se indica en la ecuación [12].



Luego de realizar la retrovaloración (ver ecuación [13]) con la disolución de Fe^{2+} de concentración conocida se obtuvo que el producto comercial SUPA HUMUS poseía una composición de ácidos húmicos de $(11,96 \pm 0,04)\%$ m-V, y la concentración equivalente de C fue de $(10,76 \pm 0,04)\%$ m-V. Debe aclararse que para los cálculos mencionados se asumió que los ácidos húmicos poseen en promedio un 90% de C.^{6,8,10} El uso del ácido fosfórico obedece a la eliminación de interferentes de Fe^{3+} .



A continuación se muestra los valores de los parámetros cinéticos resultantes de los secados para los suelos con enriquecimientos. En el Cuadro XXII se tiene los suelos que no presentaron una variación significativa en los parámetros de sus curvas de secado al enriquecerlos en un 100% de su contenido de C total y por ende se duplicó la cantidad de C total de cada uno de los mismos. En el Cuadro XXIII se da los resultados para los suelos que presentan una variación de los parámetros de secado con enriquecimientos de 0% a 100% de C total. Los datos de los suelos sin enriquecer se tomaron del Cuadro XVII.

Cuadro XXII. Constantes cinéticas del secado de los suelos TH y OH con enriquecimientos de 0 % a 200 % en su contenido de C total a 50 °C.

Suelo	Aumento de C total (%)	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
TH	0	11,3 ± 0,4	15 ± 1	0,66 ± 0,04	22 ± 3	1,5 ± 0,2
	99,4 ± 0,4	11,5 ± 0,3	16 ± 2	0,61 ± 0,04	24 ± 2	1,5 ± 0,2
	198,7 ± 0,7	10,7 ± 0,6	14 ± 1	0,56 ± 0,03	18,1 ± 0,3	1,3 ± 0,2
OH	0	9,5 ± 0,3	16 ± 4	0,76 ± 0,03	34 ± 8	2,1 ± 0,5
	100,4 ± 0,4	10,0 ± 0,5	19 ± 1	0,70 ± 0,05	32 ± 1	1,7 ± 0,1
	202,2 ± 0,8	9,9 ± 0,5	17 ± 1	0,63 ± 0,02	26,4 ± 0,8	1,5 ± 0,1

Cuadro XXIII. Constantes cinéticas del secado de los suelos AP y HU con enriquecimientos de 0 % a 100 % en su contenido de C total a 50 °C.

Suelo	Aumento de C total (%)	$\left(\frac{dn/dt}{A}\right)_{cte} \times 10^3$ (mol H ₂ O/m ² ·s)	$(dx/dt)_{cte} \times 10^3$ (min ⁻¹)	x_c	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_{M-H_2O}
AP	0	10,4 ± 0,8	15,6 ± 0,4	0,74 ± 0,04	42 ± 5	2,7 ± 0,3
	33,1 ± 0,1	10,4 ± 0,2	19,8 ± 0,2	0,65 ± 0,03	29 ± 3	1,5 ± 0,2
	66,1 ± 0,2	11,2 ± 0,6	19,2 ± 0,4	0,64 ± 0,03	26 ± 1	1,4 ± 0,1
	99,2 ± 0,4	10,2 ± 0,3	18,1 ± 0,4	0,60 ± 0,02	22 ± 3	1,2 ± 0,2
HU	0	10,4 ± 0,4	20 ± 2	0,94 ± 0,01	85 ± 8	4,3 ± 0,4
	33,0 ± 0,1	11,8 ± 0,2	22,5 ± 0,8	0,68 ± 0,02	53 ± 3	2,4 ± 0,2
	66,8 ± 0,2	10,9 ± 0,3	21,0 ± 0,7	0,65 ± 0,03	50 ± 3	2,4 ± 0,1
	100,5 ± 0,4	11,7 ± 0,4	23 ± 1	0,63 ± 0,02	43 ± 2	1,9 ± 0,1

A partir de los datos anteriores es posible observar que las constantes de la primera porción del secado no varían significativamente entre sí y tampoco entre cada tipo de suelo como es lo esperado. En ambos cuadros se puede observar que añadir ácidos húmicos (o bien, C orgánico) al suelo provoca que los tres parámetros de secado restantes disminuyan conforme el enriquecimiento es mayor. No obstante, dicha disminución es mayor para los suelos del Cuadro XXIII que para los del Cuadro XXII. En el Cuadro XXII se puede notar que solamente los enriquecimientos al 200%

(aproximadamente) generan un cambio significativo en el valor de las tres últimas constantes cinéticas. En el Cuadro XXIII el cambio más pronunciado en los parámetros propios de la segunda porción del secado se halla con el menor enriquecimiento aunque también al añadir más SUPA HUMUS dichas constantes en general disminuyen con mayor sutileza.

La materia orgánica en un suelo (cuantificada en este caso a modo de C total) es capaz de ligarse a una cantidad de agua superior a su propio peso. Muchos suelos orgánicos poseen capacidades de campo mayores al 100% o 150% y que pueden llegar hasta un 600% de su propia masa por la naturaleza y cantidad de materia orgánica. Especialmente en suelos arenosos, el aumento de un 1% en la materia orgánica tal como ácidos húmicos y fúlvicos es capaz de ampliar hasta en un 10% a 20% la capacidad de retención de agua.^{10,52-54} Debido a esto es que los valores de grado crítico de secado disminuyen al dotar a los suelos de un mayor contenido de C orgánico.

Se ha realizado varios estudios con el fin de determinar las razones directas y la fenomenología del aumento de la retención de agua provocado por la añadidura de materia orgánica. Por ejemplo, el añadir ácido poligalacturónico (APG) y materia orgánica disuelta y extraída directamente de un suelo (MOD) ocasiona la oclusión de los poros de una variedad de bohemita (AlOOH) poco cristalina (se adsorbe el doble de MOD que de APG). Los análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran que el mineral no cambia al añadir ambas sustancias. No obstante, el área superficial específica determinada por isothermas de adsorción de N₂ de la bohemita decrece en un 15% al añadir MOD y un 36% para el APG.⁵⁵

La pérdida del área superficial específica (ASE) de mesoporos (poros de 2 nm a 50 nm de diámetro equivalente) de dicho mineral por la presencia de MOD fue de cerca del 26% mientras que el APG redujo cerca del 27% de su porosidad volumétrica. El análisis por RMN-H¹ de AlOOH con ambas sustancias reveló que no solo ocluye los microporos (menores a 2 nm) y mesoporos, sino que impide la movilidad de N₂ y de agua en estos.⁵⁵

Otro estudio realizado en goethita (α -FeOOH) acerca de la adsorción de APG, taninos y MOD extraída de paja de trigo mostró una la reducción del ASE de 6%, 9% y 26% respectivamente evidenciada por el análisis de adsorción de N₂. En este caso resulta importante destacar que solamente la adición de MOD provocó la aglomeración del mineral. Debido a esto las partículas de gohetita aumentaron de 0,75 μ m a 3,86 μ m como tamaños promedio. No solo los grupos ácidos carboxílicos y fenólicos del extracto de paja de trigo no son los responsables de causar dicha agregación, sino además el tamaño molecular y la polifuncionalidad de sus variadas estructuras.⁵⁶

Otros estudios similares también señalan una estabilización de los agregados minerales al enriquecer estos con sustancias orgánicas. En general, es posible establecer que la materia orgánica se adhiere en forma de película a las partículas minerales creando una capa de apariencia gelatinosa y de naturaleza coloidal con lo cual dicha estructura supramolecular dota al suelo de mayor capacidad de retención de agua (ver Figura 16). Así, el agua que queda en la interfase materia orgánica-minerales requiere de mayor energía para poder ser extraída por evaporación que agua que no esté entre ambas sustancias. Además, en especial los ácidos húmicos y fúlvicos poseen macroestructuras en las cuales se enrollan sobre sí mismos y esto les permite atrapar moléculas de agua.^{8,53,57-59}

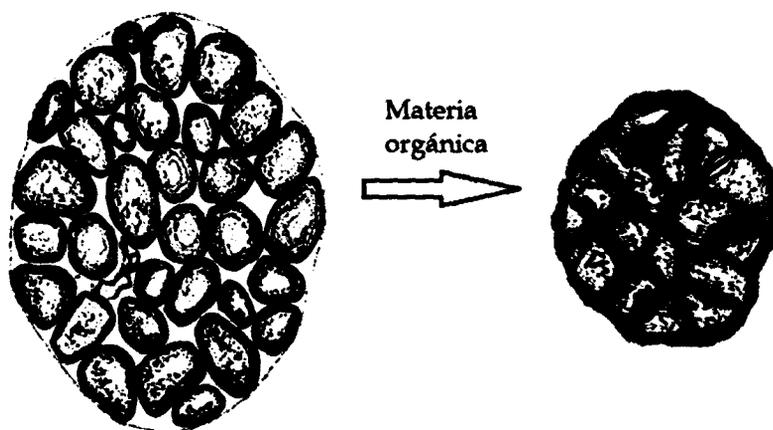


Figura 16. Formación de estructuras supramoleculares coloidales entre la fracción mineral del suelo y los ácidos húmicos y fúlvicos.

Al dotar a los suelos con ácidos húmicos y fúlvicos, estos se unen a los minerales y ocluyen los poros del suelo. Con esto el agua es atrapada en medio de ambos y para poder escapar a la superficie por evaporación primeramente debe romper sus enlaces tipo puente de H con dichos ácidos y las interacciones ion-dipolo con los minerales. Luego, el agua debe atravesar el material coloidal descrito que ofrece poca permeabilidad y una alta tortuosidad en comparación con el suelo en su estado original.^{8,53,54}

En general los suelos con texturas gruesas no retienen bien el agua y permiten su escorrentía y una alta difusibilidad. No obstante, según lo citado anteriormente, para los suelos arenosos con poros grandes el efecto en la oclusión de los poros por la adición de materia orgánica es mucho más marcado que para suelos arcillosos (con poros muy pequeños). En estos últimos, la influencia de la materia orgánica es menor debido a que, probablemente, la materia orgánica se encuentra íntimamente asociada a las arcillas y por ende una misma película de agua recubre a ambas.^{10,52-54}

Es por esta razón que para el suelo HU (con solo un 4,4% de arcillas) el valor de x_c decrece en alrededor de un 30% con los enriquecimientos de SUPA HUMUS. Para el suelo AP también se observa una disminución en su grado crítico de secado en casi un 15% pero su contenido de arcillas es más elevado (43,4%). Por otro lado los suelos TH y OH solo muestran diferencias muy pequeñas en x_c al dosificarlos con un 200% de su contenido de C total, lo cual confirma lo estipulado en el párrafo trasanterior. En los suelos más arcillosos no se observa una disminución grande tal y como las de HU y AP por las mismas razones expuestas. Sin embargo los ácidos húmicos añadidos logran hacer que la porosidad dinámica de todos los suelos decaiga, o bien, que la difusibilidad del agua disminuya (lo cual se refleja en los valores de k_1).

Asimismo, la disminución de la rapidez característica de la segunda porción del secado es más marcada en el orden TH, OH, AP y por último HU como el suelo con mayor cambio en k_1 . Esto se debe a que los suelos, al ser enriquecidos, se ocluyen con los ácidos húmicos. Esto aumenta la tortuosidad, y el ascenso del agua a la superficie durante el secado del sólido es dificultado. Debe mencionarse nuevamente que el

grado de oclusión es inversamente proporcional al contenido de arcillas, lo cual explica el orden en que disminuye k_1 . Asimismo, es posible observar que la constante de afinidad decrece para todos los suelos en función del aumento en el contenido de C total. La extensión de la disminución de A_{M-H_2O} obedece el mismo ordenamiento que k_1 debido a la oclusión de los poros.

Así, es posible retener la hipótesis planteada por cuanto el contenido de materia orgánica para un suelo influye en la porosidad dinámica de éste de forma inversamente proporcional. Con esto, la difusibilidad del agua también se aminora en función de un contenido creciente de C orgánico, o bien, ácidos húmicos y fúlvicos. La existencia de la correlación propuesta queda entonces aprobada.

Conclusiones

En el secado de disoluciones acuosas salinas, independientemente de la naturaleza del catión, su densidad de carga, la concentración de la especie salina o incluso de solutos orgánicos como glucosa y sacarosa, la evaporación sigue el mismo comportamiento de la evaporación de agua pura. La presencia de solutos como los evaluados no determina diferencias significativas en la evaporación de agua.

El hinchamiento de sólidos porosos al hidratarse, junto a la energía de hidratación de los grupos iónicos inmovilizados y el tamaño de los contraiones hidratados, determina el tamaño promedio del poro. Lo anterior resulta importante ya a mayores tamaños de poro, se encuentra una mayor difusibilidad de agua. Por otro lado, la presencia de sales libres en los sólidos porosos no afecta la rapidez de la evaporación ni la porosidad dinámica de los sólidos durante el secado. Sin embargo, para grupos iónicos inmovilizados es posible hallar una correlación directa entre el tamaño del contraion en su estado hidratado y el hinchamiento del sólido.

El hinchamiento del sólido, como expresión de su supramolecularidad, reside entonces en una propiedad molecular como lo es la energía de hidratación de los iones contenidos en este y el tamaño de sus contraiones hidratados. Debe aclararse que el método propuesto no fue capaz de revelar diferencias en los parámetros de la curva de secado en función de diferencias de tamaño de contraiones muy sutiles. No obstante, para diferencias como las de los radios hidratados del Li^+ y el H^+ , las diferencias resultaron evidentes; esto se debe al gran tamaño del protón en su forma hidratada en disolución acuosa.

Con respecto a los suelos estudiados es posible concluir que la cristalinidad como propiedad molecular, junto al contenido de arcillas (en especial de filosilicatos y tectosilicatos por su alta ASE) y textura en general como propiedades macromoleculares, determinan su capacidad de retención de agua. Para mayores contenidos de arcillas y mayor cristalinidad, los suelos presentan menos porosidad dinámica. Esto determina una menor movilidad del agua para suelos muy meteorizados. Los suelos el TH, el OH y el AP son más tortuosos y menos permeables

que el HU por su alto contenido de arcillas y su mayor capacidad de retención de agua. Esto provee a los primeros 3 de una menor difusibilidad y movilidad de agua.

Los experimentos de enriquecimientos de suelos con ácidos húmicos permitieron delimitar la existencia de correlación entre el contenido de materia orgánica de un suelo y la movilidad del agua. Con esto la evaporación de agua proveniente de dichos suelos, al ser enriquecidos con materia orgánica, se ve aminorada. Dicha correlación resultó inversa entre ambas propiedades debido a la formación de agregados supramoleculares de naturaleza coloidal que ocluyen los poros de los suelos y atrapan agua por su estructura macromolecular.

La obstrucción de los poros con su subsecuente disminución de los parámetros cinéticos de la segunda porción del secado resulta ser más drástica en suelos arenosos que en suelos de alto contenido de arcillas. Por esto el suelo HU, con menos de un 5% de arcillas, presentó una mayor disminución en su porosidad dinámica que los otros suelos, seguido por el AP, luego el OH y finalmente el TH. La formación de agregados estables supramoleculares por recubrimiento de las partículas minerales con sustancias húmicas y fúlvicas y la disminución consecuente del ASE constituye es el fenómeno responsable de la disminución de la porosidad dinámica de los suelos. Esto a su vez reduce la movilidad del agua para suelos enriquecidos en su contenido de C total. La disposición y arreglo espacial macromolecular de los ácidos húmicos y fúlvicos, aunado a lo anterior, genera una alta capacidad de retención de agua en suelos.

Bibliografía

1. Henríquez, C.; Cabalceta, G. *Guía Práctica para el Estudio Introdutorio de los Suelos con un Enfoque Agrícola*. ACCS: San José, 1999, pp. 7, 11-15, 102-105.
2. Raeburn, J. R. *Agricultura: Bases, Principios y Desarrollos*. Reverté: Barcelona, 1987, pp. 3-10.
3. González-Viñas, W.; Mancini, H. *Ciencia de los Materiales*. Ariel: Barcelona, 2003, pp. 3-8.
4. Narula, G.; Narula, K.; Gupta, V. *Materials Science*. McGraw-Hill: Delhi, 2007, pp. 1-4.
5. Suárez, F. *Conservación de Suelos*, 2a ed. IICA: San José, 1979, pp. 3-6.
6. Solís, J. *Fundamentos de Edafología*, 2a ed. EUNED: San José, 2000, pp. 13-18.
7. Navarro, S.; Navarro, G. *Química Agrícola*, 2a ed.; Mundiprensa: Madrid, 2003, pp. 22-27, 53-55, 58-62, 65-66, 69-72, 74, 76-79.
8. Fassbender, H. W.; Bornemisza, E. *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*, 2a ed. IICA: San José, 1987, capítulos 1, 2, 3 y 12.
9. Manahan, S. *Introducción a la Química Ambiental*. Reverté: Barcelona, 2007, pp. 88, 90-91, 312, 315.
10. Thompson, L. M.; Troeh, F. R. *Los suelos y su fertilidad*, 4a ed. Reverté: Barcelona, 1988, pp. 3-4, 6, 9-10, 124-128, 135-138, 151-152, 155-158.
11. Kass, D. *Fertilidad de suelos*. EUNED: San José, 1996, pp. 95-99.
12. Sánchez, P. *Suelos del Trópico: características y manejo*. IICA: San José, 1981, pp. 167-182.
13. Schulten, H. R.; Schnitzer, M. *Naturwissenschaften*. **1993**, 80, 29.
14. Davies, G.; Ghabbour, E. A.; Steelink, C. *J. Chem. Educ.* **2001**, 78(12), 1609.
15. Sein, L. T.; Varnum, J. M.; Jansen, S. A. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 546.
16. Albers, C. N.; Hansen, P. E. *OMRJ*. **2010**, 3, 96.
17. Arias, A. *Suelos Tropicales*. EUNED: San José, 2007, pp. 49-52.
18. El concepto que engloba dicho término fue desarrollado por el Dr. Julio F. Mata Segreda, del Laboratorio de Biomásas de la Escuela de Química, UCR. El mismo no se

halla en textos ni artículos científicos por el momento, pero fue divulgado por su autor en el Primer Congreso Nacional sobre Fuentes Alternativas de Energía y Materiales, llevado a cabo del 21 al 23 de setiembre del 2011.

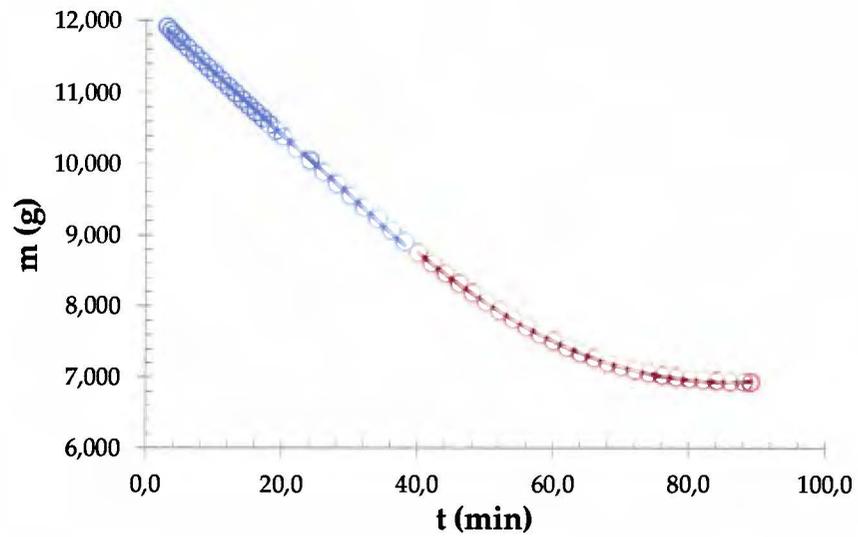
19. Mata-Segreda, J. F. *Comunicación Personal*. 2010-2012.
20. Lahlou, M.; Harms, H.; Springael, D.; Ortega-Calvo, J. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3649.
21. Liping, E.; Fest, J. F.; Temminghoff, E.; Van Riemsdijk, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1699.
22. Christl, I.; Metzger, A.; Heidmann, I.; Kretzschmar. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5319.
23. Lenhart, J. J.; Saiers, J. E. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 120.
24. Ma, J.; Jiang, J.; Pang, S.; Guo, J. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4959.
25. Niederer, C.; Schwarzenbach, R.; Kai-Uwe, G. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 6711.
26. Wang, P.; Shan, Q.; Luo, L.; Zhang, Z.; Wen, B. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 3548.
27. Murano, H.; Otani, T.; Furubayashi, A.; Yamamura, K.; Kobayashi, K.; Hiradate, S. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 1350.
28. Van Zomeren, A.; Costa, A.; Pinheiro, J. P.; Comans, R. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1393.
29. Chin, Y.; Aiken, G. R.; Danielsen, K. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1630.
30. Abate, G.; Penteado, J. C.; Cuzzi, J. D.; Vitti, G. C.; Lichtig, J.; Masini, J. C. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 6747.
31. Méndez, V. H. *Costa Rica: Historia Natural*. EUNED: San José, 2007, pp. 57-59.
32. IUSS Grupo de Trabajo WRB. 2007. Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO, Roma.
33. McDaniel, P. *The Twelve Soil Orders*.
<http://www.cals.uidaho.edu/soilorders/index.htm>. Universidad de Idaho. Fecha de actualización: 8/12. Vistada el 10/12/12.
34. Chen, D.; Zhang, Y.; Zhu, X. *Energy Fuels*. **2012**, *26*, 4189.

35. Rahimi, P.; Charles, W. *Int. J. Thermodynamics*. **2005**, *8* (1), 1.
36. Geankopolis, C. J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 3a ed. CECSA: México D.F., 1998, capítulos 6, 7, 8 y 9.
37. McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5a ed. McGraw-Hill: Singapur, 1993, capítulos 21, 22 y 24.
38. Herman, M. A.; Richter, W.; Sitter, H. *Physical Principles and Technical Implementation*. Springer: Berlin, 2004, pp. 84-86.
39. Costa, J. M. *Diccionario de Química Física*. Publicacions I Edicions Universitat de Barcelona: Barcelona, 2005, p. 158
40. Adamson, A. W. *Química Física*. Reverté: Barcelona, 1979, pp. 370-371.
41. Rojas, M. L. *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*. Universidad Nacional de Educación a Distancia: Madrid, 2012, pp. 143-146.
42. Sata, T. *Ion Exchange Membranes: Preparation, characterization, modification and application*. The Royal Society of Chemistry: Londres, 2004, pp.114-115,117-120.
43. Alfaro, A. *Cienc. Tecnol.* **2007**, *25*, 83.
44. Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 8a ed. Oxford University Press: Londres, 2006, pp. 764-766, 1001.
45. Franks, F. *Water Science Reviews*. Cambridge University Press: Nueva York, 1988, pp. 56-58.
46. Ganguly, A. *Fundamentals of Inorganic Chemistry*, 2a ed. Pearson Education: Nueva Delhi, 2012, p. 2.5.
47. Wulfsberg, G. *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*. University Science Books: California, 1991, p. 67.
48. Halls, J. E.; Wadhawan, J. D. *Electrochemistry*. **2013**, *11*, 198.
49. Besoain, E. *Mineralogía de arcillas de suelos*. IICA: San José, 1985, pp. 13-20, 200-202, 225-226, 239-351, 264-271, 571-572.
50. Xu, R.; Pang, W.; Huo, Q. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier: Amsterdam, 2011, pp. 340-343.

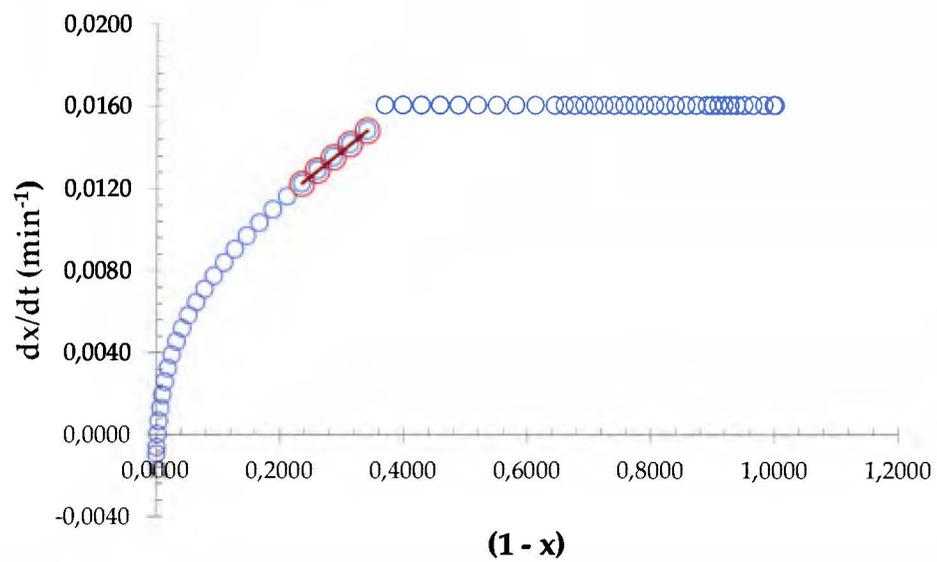
51. The Geological Society of London. *Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*, 2a. ed. Alden Press: Oxford, pp. 690-691, 694-696.
52. Parra, M.; Fernández-Escobar, R.; Navarro, C.; Arquero, O. *Los suelos y la fertilización del olivar cultivado en zonas calcáreas*. Mundi-Prensa: Madrid, 2002, pp. 19-22, 27-29.
53. Prieto, C. *El agua: sus formas, efectos, abastecimientos, usos, daños, control y conservación*, 2a. ed. Ecoe Ediciones: Bogotá, 2004, pp. 19-22.
54. Sposito, G. *The Chemistry of Soils*, 2a. ed. Oxford University Press: Nueva York, 2008, capítulos 1, 2, 3, 8, 10.
55. Mikutta, C.; Lang, F.; Kaupenjohann, M. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2004**, *68*, 1853.
56. Mödl, C.; Wörmann, H.; Amelung, W. *Geoderma*. **2007**, *141*, 167.
57. Zhuang, J.; Mccarthy, J.; Perfect, E.; Mayer, L.; Jastrow, J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008**, *72(1)*, 212.
58. Mikutta, R.; Mikutta, C. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2006**, *70*, 2049.
59. Chenu, C.; Le Bissonnais, Y.; Arrouays, D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, *64*, 1479.

ANEXOS

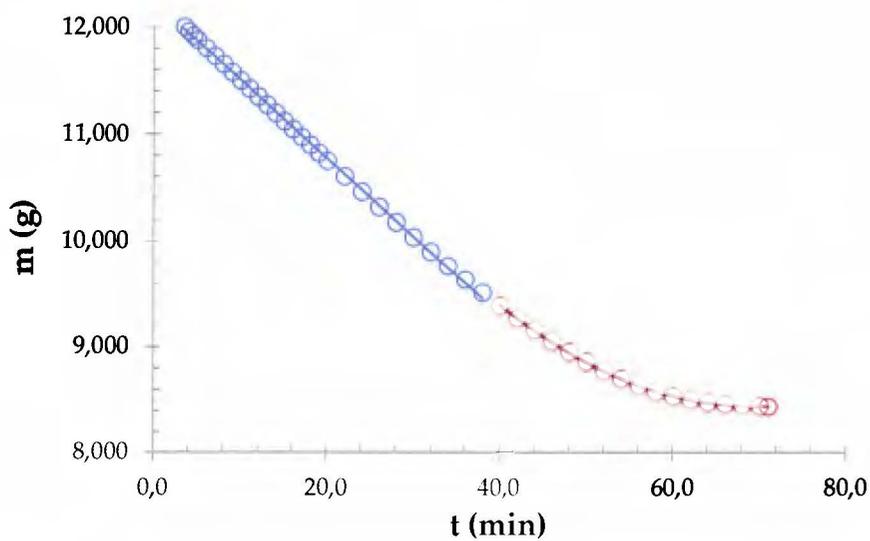
Anexo 1. Curvas de secado y perfiles cinéticos del secado de los suelos estudiados, determinadas a 50°C.



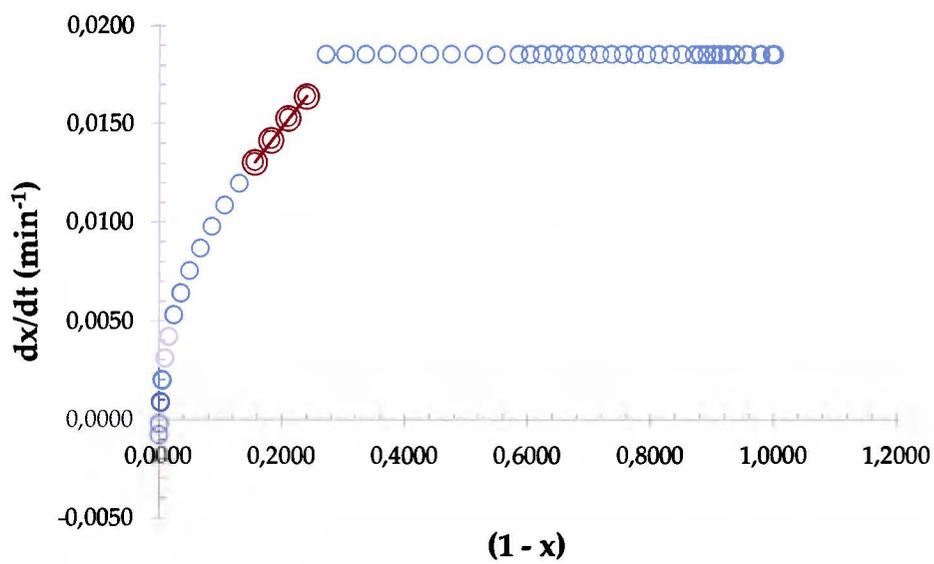
Curva de secado de *Typic Haplustert* hidratado hasta su ESSS.



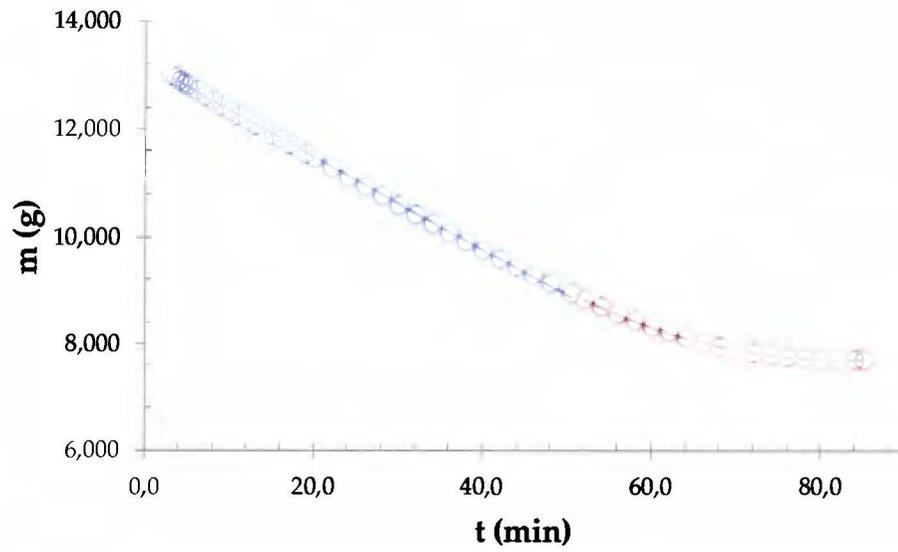
Perfil cinético de secado de *Typic Haplustert* hidratado hasta su ESSS.



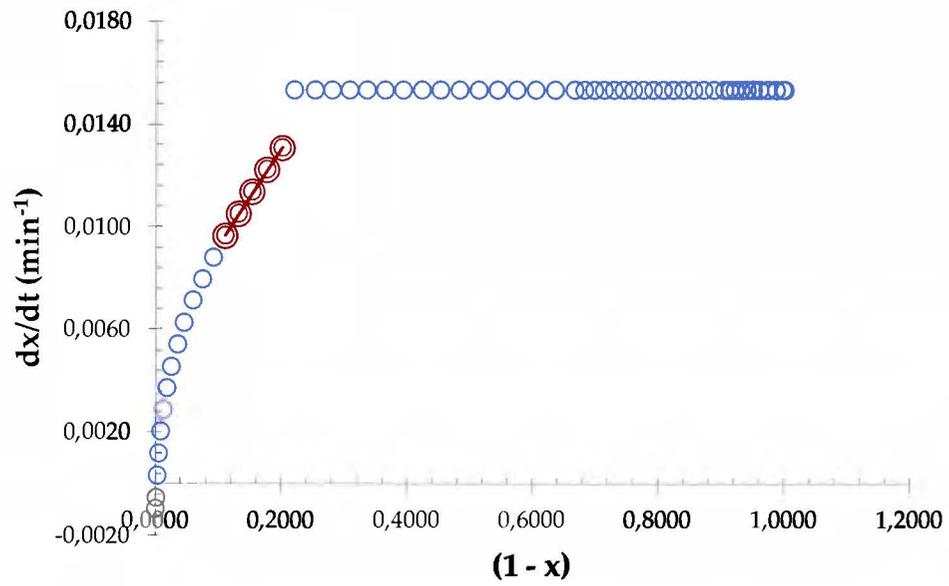
Curva de secado de *Oxyaquic Haplohumults* hidratado hasta su ESSS.



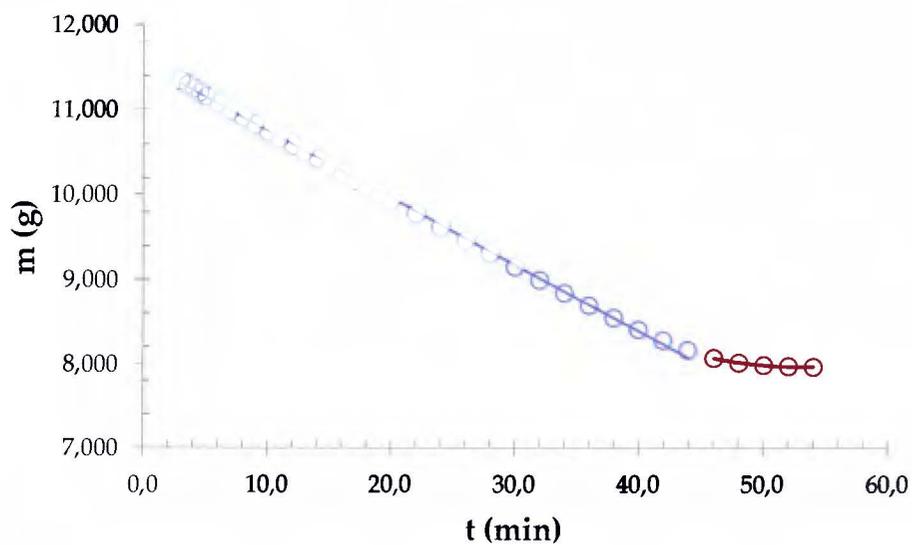
Perfil cinético de secado de *Oxyaquic Haplohumults* hidratado hasta su ESSS.



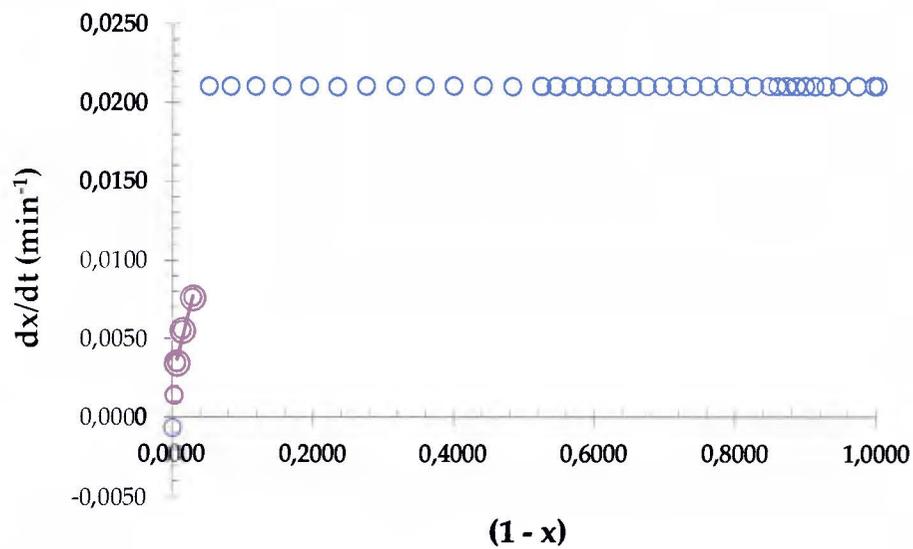
Curva de secado de *Andic Palehumults* hidratado hasta su ESSS.



Perfil cinético de secado de *Andic Palehumults* hidratado hasta su ESSS.



Curva de secado de *Humic Udivitrاند* hidratado hasta su ESSS.



Perfil cinético de secado de *Humic Udivitrاند* hidratado hasta su ESSS.