

PUESTA A PUNTO DE UN METODO PARA MEDIR SUPERFICIE ESPECIFICA DE SUELOS

G.O. Sarli; A. Piro ⁽¹⁾ y R.R. Filgueira ⁽²⁾

Area Física Biológica - Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales.
Universidad Nacional de La Plata. Calles 60 y 119, C.C. 31, 1900 La Plata
⁽¹⁾ Universidad Nacional de Luján - ⁽²⁾ Investigador del CONICET.

INTRODUCCION

El uso del fenómeno de adsorción física para la determinación de superficies de sólidos porosos ha tenido una importante difusión. Con esta técnica se han estudiado diversos materiales, entre ellos arcillas (van Olphen y Fripiat, 1979) y suelos (Carter et al., 1986). Estos últimos; varían ampliamente entre sí, debido a sus diferentes composiciones mineralógicas y orgánicas. Los procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los suelos están relacionados, en mayor o menor grado, con la superficie específica que presentan (superficie total del sólido por cada gramo del mismo; $m^2 g^{-1}$). El movimiento y la retención de agua en el suelo, la capacidad de intercambio catiónico, la adsorción de pesticidas y fertilizantes, son algunas de las propiedades relacionadas con esta superficie.

La adsorción física de vapores sobre superficies sólidas se debe a fuerzas de interacción no específicas; el fenómeno es reversible y tiene lugar rápidamente. La cantidad de gas adsorbido aumenta con la presión de equilibrio y con el descenso de la temperatura. Si se conoce el volumen de gas en condiciones normales para formar una monocapa de moléculas adsorbidas (V_m), y la sección (s) de cada molécula adsorbida, se puede determinar la superficie total del sólido sobre la cual se adsorbe el gas. Se conoce una cantidad de moléculas adecuadas para estas medidas, las cuales se emplean dentro de un intervalo grande de temperaturas de trabajos, presentando una variedad de secciones moleculares. El fenómeno de adsorción se describe, en general, en términos de una isoterma que vincula la presión del adsorbato (gas o vapor) con la cantidad de gas adsorbido a temperatura constante. Las isotermas se pueden describir matemáticamente según distintos modelos de adsorción; uno de los

más usados; es el modelo BET (Brunauer et al. 1938).

Este método ha sido aplicado al estudio de suelos con diversos adsorbatos (nitrógeno, argón, agua, éter, etc.) lo cual ha traído confusión y contradicciones (Quirk, 1955; Heilman et al. 1965; Carter et al. 1986; Grismer, 1987).

Los suelos contienen habitualmente arcilla, algunas de las cuales son mucho más expansibles que otras. Esto hace que cambien la estructura a medida que pierden agua, ya sea por medios naturales (sequías) o artificiales (calor y vacío). Como consecuencia, la superficie específica de las muestras a estudiar variará debido al tratamiento de limpieza, que no sólo quitará gases y contaminantes orgánicos, sino también agua de hidratación, y en casos extremos, agua de constitución molecular.

El objetivo del estudio fue observar el comportamiento de la superficie específica de muestras de suelos de la zona de La Plata, sometidas a distintas temperaturas y tiempos de vacío. Para ello se construyó y se puso a punto un equipo para medir este parámetro físico.

Brunauer et al. (1938) obtuvieron, partiendo de ciertos supuestos, una expresión matemática que es la base del método para medir superficies específicas. A pesar que ciertos postulados han sido cuestionados, los resultados obtenidos experimentalmente son ampliamente satisfactorios, por lo que es más usado para este fin.

La ecuación empleada es:

$$\frac{p/p_o}{v(1-p/p_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_o} \quad (1)$$

donde:

V : volumen de gas adsorbido a presión p .

V_m : volumen de gas en condiciones normales para formar una monocapa.

C : constante que incluye la energía de adsorción.
 p_o : presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la isoterma.

Si se representa en un gráfico el volumen (v) en función de la presión relativa (p/p_o), se obtiene generalmente una curva en forma de S alargada. Si se indica en ordenadas el primer miembro de la ecuación (1) versus (p/p_o), se obtiene una recta. De la pendiente y de su intersección se puede obtener el valor de V_m y, a partir de V_m , se puede calcular la superficie específica del sólido con la siguiente relación:

$$S = \frac{\sigma N V_m}{W V_o} \quad (2)$$

donde:

σ : área de la sección; de cada molécula adsorbida.

N : número de Avogadro.

W : masa de la muestra.

V_o : volumen de un mol de gas ideal en condiciones normales: 22,4 L mol⁻¹.

La ecuación [1], en general, se satisface dentro del intervalo comprendido entre $p/p_o = 0,05$ a $0,35$. Más detalles se pueden encontrar en Gregg y Sing (1967) y Ross y Olivier (1964).

Para calcular la superficie específica de un sólido poroso es necesario medir la cantidad de gas adsorbido por él. Los métodos principales para esta medida son: (a) gravimétrico, en el cual se pesa la cantidad de gas adsorbido; (b) volumétrico, donde la cantidad de gas adsorbido se determina por medio de la medida de presiones, usando la ecuación de los gases ideales para la fase gaseosa.

MATERIALES Y METODOS

En este trabajo se usó el método volumétrico, empleando un equipo convencional construido en el Laboratorio del Área Física Biológica de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP (Fig. 1). La ampolla con la muestra se sumergió en un baño refrigerante a temperatura T (en nuestro caso unos 80 K). La cantidad de gas adsorbido se determinó por medio de las medidas de las presiones de equilibrio antes y después de la admisión del gas que ha de adsorberse. En nuestro caso se usó nitrógeno, cuya área molecular en la adsorción es de 0,162 nm². La cantidad de gas remanente, no adsorbido en la ampolla de muestra, se calculó determinando previamente el "volumen muerto" por expansiones sucesivas de helio, a la temperatura T . Se puede encontrar una descripción detallada del equipo, las técnicas experimentales y

los cálculos en Ross y Olivier (1964), y Gregg y Sing (1967). El equipo utilizado fue calibrado utilizando carbón activado (Merck) de superficie específica conocida. Previamente a la medida de adsorción, se limpió la superficie, eliminando al máximo posible el aire adsorbido físicamente y contaminantes orgánicos. Tal como se recomienda, este primer degasado se realizó por limpieza de vacío. Se utilizó un equipo de vacío convencional consistente en una bomba mecánica rotativa y bomba difusora de aceite, con el cual se logran presiones del orden de 10⁻⁴ mmHg (0,0133 Pa). Se conoce que la desorción de los contaminantes es más efectiva a temperatura elevada, con mayor tiempo de bombeo y el mejor vacío posible. Las muestras de suelo, correspondientes a un epipedón Mólico de la zona de La Plata, se secaron a temperatura ambiente, para luego desmenuzarse. Por último, se tamizaron un tamiz de 2 mm. La textura (análisis granulométrico) fue determinada por el método de Bouyoucos. Para el degasado se utilizaron tiempos de vacío variables y temperaturas de 20°C y 40°C (Tabla 1). Se utilizaron estas temperaturas ya que son valores razonables para un suelo expuesto al sol. Para interpretar los datos experimentales se usó el modelo BET (Brunauer et al, 1938).

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis granulométrico de las muestras dió el siguiente resultado: arena 27,8%; limo 46%; arcilla 26,2%. Para conocer la composición de la fracción arcilla, se realizó un estudio semicuantitativo de rayos X, el cual dió el siguiente resultado: esmectita 29%; illita 68%; caolinita <3%.

Las muestras de suelo se sometieron a tratamiento de vacío y temperatura, midiéndose en cada caso, al cabo del mismo, la superficie específica. En la Tabla 1 se pueden ver los valores obtenidos. En la Fig. 2 se puede ver una isoterma típica de adsorción de nitrógeno sobre una de las muestras de suelo. En la Fig. 3 su forma rectificada.

En el caso de calentamiento a 40°C se utilizó el vacío hasta que la superficie específica medida resultó constante en el tiempo (Tabla 1). De esta tabla se puede inferir que con un tratamiento de degasado de la muestra inferior a 5 horas, a la temperatura de 40°C, se logra extraer el agua intersticial y los gases residuales adsorbidos, ya que las variaciones de superficie específica observadas para tiempos de limpieza mayores de 5 horas no son significativas, de acuerdo con los errores del método. Es decir que, para esta temperatura, llega un momento en que la superficie específica no aumenta con el tiempo de degasado.

Hacer una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo con otros de la bibliografía es complejo, debido a que los suelos varían ampliamente en su textura y superficie específica. Aún en el caso de las arcillas, la variación es notable. Experimentos llevados a cabo en varios laboratorios del mundo con caolinita y montmorillonita (van Olphen y Fripiat, 1979), con la

Tabla 1: Superficies específicas para distintas temperaturas y tiempos de vacío

Tiempo de vacío (min)	Temperatura (C)	Sup. específica ^(*) (m ² g ⁻¹)
30	20	7,1±0,3
300	20	10,3±0,6
600	20	11,4±0,5
1.200	20	12,0±0,6
30	40	8,7±0,4
300	40	11,6±0,5
600	40	12,3±0,7
1.200	40	12,4±0,6

^(*)Medias de tres medidas independientes.

finalidad de tomarlos como patrones, han dado resultados diversos. Para la caolinita bien cristalizada, la superficie específica fue 10 m²/g, mientras que para la parcialmente cristalizada fue 23,5 m²g⁻¹. Trabajando con montmorillonita de Wyoming se obtuvo 31,82 m²g⁻¹, con montmorillonita de Texas 83,79 m²g⁻¹ y con montmorillonita de Arizona 97,42 m²g⁻¹.

Estas superficies específicas fueron medidas usando el método BET, con nitrógeno como adsorbato, calentamiento de la muestra (generalmente a más de 105°C) y limpieza con vacío (más detalles en van Olphen y Fripiat, 1979). Si el adsorbato a utilizar fuera agua, u otra molécula polar, la superficie específica estimada podría llegar a los 800 m² g⁻¹ (Carter et al, 1986).

No obstante, teniendo en cuenta los porcentajes de las distintas arcillas presentes en las muestras de suelo analizadas por nosotros, podemos hacer una estimación de la superficie específica. Tomando los valores mencionados en la bibliografía (van Olphen y Fripiat, 1979) para la montmorillonita, illita y caolinita y despreciando el aporte de la arena y el limo, tendremos que la superficie estimada en nuestro caso sería alrededor de 20 m²g⁻¹. Este valor está dentro del orden de los valores obtenidos en este trabajo (12 m² g⁻¹), a pesar de que los tratamientos de limpieza de las muestras mencionadas en la bibliografía difieren de los empleados por nosotros.

Estimamos que con la aplicación de esta metodología se ampliará el conocimiento de las propiedades físicas de los suelos de nuestro medio y de sus componentes puros, acerca de los cuales no hay demasiada información.

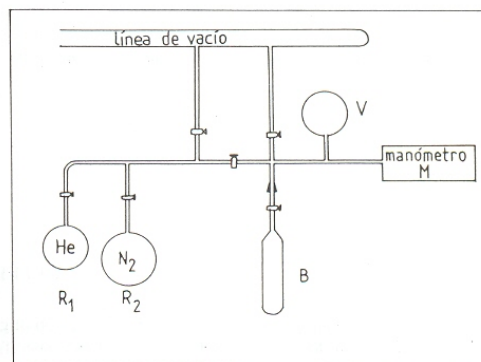


Fig. 1: Diagrama del aparato de adsorción usado en las experiencias; V: bureta para gases; B: ampolla porta muestra; M: dispositivo manométrico; R¹ y R²: reservorios para gases.

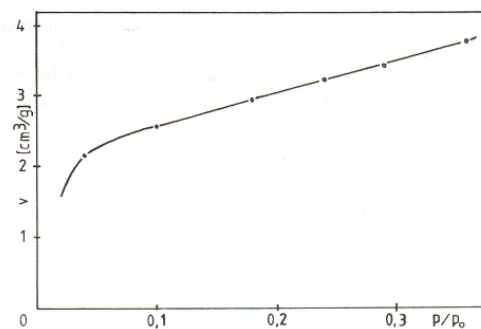


Fig. 2: Isotherma de adsorción de nitrógeno sobre una muestra de suelo. Temperatura de la isoterma: 79,3 K. El tratamiento de limpieza a que se sometió esta muestra fue de 5 horas de vacío a una temperatura de 313 K.

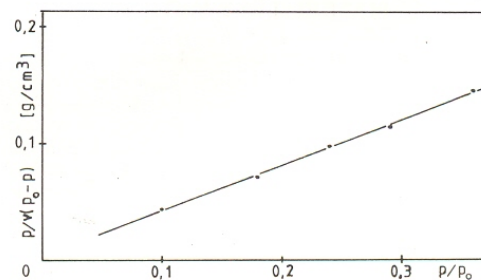


Fig. 3: Representación rectificada de la isoterma de la Fig. 2.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Cecilia Camilión, Facultad de Ciencias Naturales, UNLP, por los resultados del análisis de

rayos X. También se agradece la colaboración y el asesoramiento brindados por el Dr. E. Bottani, del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas. UNLP, durante la construcción del instrumento usado en este trabajo.

REFERENCIAS

- Brunauer, S.P.H. Emmett y E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309-319.
- Carter, D.L.; M.M. Mortland y W.D. Kemper. 1986. Specific Surface. En Klute A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods-Agronomy Monograph No. 9* (2nd. edition): 413-423. ASA. SSSA, Madison, Wisconsin.
- Gregg, S.J. y K.S.W. Sing. 1967. *Adsorption surface area and porosity*. Academic Press. New York.
- Grismer, M.E. 1987. Kinetics of water vapor adsorption on soils. *Soil Sci.* 143: 367-371.
- Heilman, M.D.; D.L. Carter y C.L. González. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Sci.* 100: 409-413.
- Quirk, J.P. 1955. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T. equation. *Soil. Sci.* 80: 423-429.
- Ross, S. y J. Olivier. 1964. *On physical adsorption*. Interscience. New York.
- Van Olphen H. y J.J. Fripiat (Eds.) 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Pergamon Press, London.