

Estudio de los diferentes estados energéticos del agua del suelo en función de los fenómenos de relajación dieléctrica

F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, G. García-Belmonte, J. Bisquert e I. Morell

Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, 12080 Castelló, España.

RESUMEN. El análisis de los distintos fenómenos de relajación dieléctrica que ocurren en el sistema agua-suelo se muestra como un efectivo método para reconocer los diferentes estados energéticos del agua en el suelo. Mientras que el agua libre mantiene un comportamiento de libre dispersión hasta el dominio de los GHz, el agua adsorbida muestra unos picos de pérdida a frecuencias relativamente bajas. La necesidad de caracterizar el sistema agua-suelo en la banda de frecuencias de 10kHz - 10MHz se pone de manifiesto, especialmente en el caso de suelos de textura fina o en medios áridos en los que el agua libre sea escasa.

Pérdidas dieléctricas en una frecuencia característica de relajación de 2 MHz han sido observadas en dos tipos de suelos. La intensidad del pico de pérdida se correlaciona con el contenido de agua de la muestra.

ABSTRACT. The properties of dielectric relaxation phenomena in the water-soil system have been discussed. The analysis of distinct relaxation phenomena occurring in the soil-water system appears as a prospectively effective means to recognize the various states of water in soil. While free water maintains a dispersion-free behaviour up to the GHz domain, bounded or adsorbed water exhibits a loss peak at relatively lower frequencies. The need to characterize the soil-water system in the frequency band of 10 kHz-10 MHz is pointed out, especially in the case of fine textured soils or arid environments where free water in soil is scarce. Frequency-resolved measurements on various types of soil are reported. Dielectric losses with a characteristic relaxation frequency of 2 MHz were observed. The intensity of the loss peak is correlated with the water content in the sample.

1.- Introducción.

La humedad del suelo es un parámetro básico en agronomía de manera que su determinación debería ser uno de los indicadores en la evaluación de la necesidad de aplicar agua para el riego. Probablemente, una de las causas del excesivo consumo de agua en actividades agrícolas, y consecuentemente de la sobreexplotación de acuíferos en algunos casos, sea la extendida costumbre del riego por turno y no de acuerdo a la demanda que, sin duda, requiere

mayor control de la humedad del suelo y específicamente, de algunos de sus valores más característicos, como la capacidad de campo, el punto de marchitamiento o el punto higroscópico.

Desde el punto de vista hidrológico, sólo es posible establecer balances de agua en el suelo si se tiene información fiable de la variación de la humedad y, por tanto, de la variación del almacenamiento en el perfil considerado. Por otra parte, esta información es imprescindible si se quiere obtener valores experimentales de la tasa de evapotranspiración (Tuñón et al., 1999).

Desde el punto de vista hidrogeológico, la determinación de la variación de la humedad es necesaria para el cálculo de la recarga y del flujo tanto saturado como no saturado a través del suelo y la zona no saturada. Además, esta caracterización hídrica permite conocer los mecanismos principales de transporte de solutos.

Con estas consideraciones, resulta obvio que es necesario hacer esfuerzos en la determinación fiable de la humedad y sus variaciones así como en la respuesta de estas variaciones a diferentes condiciones de contorno. Existen diversas metodologías para la determinación de la humedad. De entre ellas, las más clásicas son sin duda las gravimétricas y la sonda de neutrones; la primera de ellas es operacionalmente sencilla pero es destructiva, de manera que no es posible determinar la variación de la humedad en un mismo punto, mientras que la sonda de neutrones presenta problemas de calibración (realmente habría que calibrarla para cada nivel de suelo) y de manejo.

En los últimos años se ha avanzado notablemente en la puesta a punto de sensores basados en técnicas de capacitancia (FD: frequency devices) o en el dominio del tiempo (TDR: time domain reflectometry), es decir, basados en la medida de la constante dieléctrica del conjunto suelo-aire-agua. A partir de la medida de polarizabilidad eléctrica del sistema, se puede inferir el contenido relativo de agua. Este tipo de medida proporciona un medio rápido, estable y razonablemente fiable del grado de humedad en el suelo. Sin embargo, en general las técnicas FD y TDR están enfocadas a la detección de agua libre. Un aspecto generalmente ignorado en la aplicación de estas técnicas es la posible existencia de agua fuertemente adsorbida o ligada al medio mineral, cuyas propiedades dieléctricas difieren considerablemente de las del agua libre. Este problema adquiere particular importancia en suelos de textura fina y en climas áridos, donde el agua

En un sistema complejo como el sistema suelo-agua o cualquier material poroso coexisten diversos mecanismos de polarización. Por lo tanto, la constante dieléctrica estática, introducida anteriormente, contiene en realidad una descripción de la composición de varios mecanismos de polarización.

Para separar los diversos mecanismos, y así conocer el sistema y obtener información sobre sus características a partir de medidas eléctricas, hay que recurrir a las características dinámicas de los fenómenos de polarización. Cada mecanismo tiene su propio tiempo característico de relajación, y estos tiempos cubren una enorme escala de órdenes de magnitud. La polarización electrónica intratómica se cumple en tiempos de 10^{-15} s, mientras que la relajación de muchos vidrios a temperatura ambiente ocurre en un tiempo de decenas de miles de años.

El estudio de los fenómenos de relajación en un material se puede efectuar por dos medios básicos: el dominio de tiempo y el dominio de frecuencia. En resolución temporal lo que se hace es perturbar el sistema y observar su evolución al nuevo estado de equilibrio (Figura 1). En cambio, en dominio de frecuencia se mantiene una perturbación sinusoidal estacionaria de pequeña amplitud, y se observa la respuesta del sistema. Para todo sistema lineal, la respuesta a una señal sinusoidal es también sinusoidal; en virtud de este hecho, el comportamiento del sistema en dominio de frecuencia se puede analizar con la magnitud impedancia, que es la relación input/output. En el caso de medidas dieléctricas, se prefiere describir el comportamiento en frecuencia mediante la permitividad compleja $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, que expresa la misma información física que la impedancia. La constante dieléctrica estática (citada más arriba) coincide con el valor de la parte real de la permitividad compleja ϵ' cuando la frecuencia se hace muy baja, $\omega \rightarrow 0$. Sin embargo, en contraste con el caso estático, el análisis en frecuencia de la permitividad permite estudiar separadamente los fenómenos de relajación en el material.

Las medidas temporales y frecuenciales analizan los mismos fenómenos y de hecho es posible transportar los resultados de un dominio a otro mediante la operación matemática de transformada de Fourier o de Laplace. En términos vagos, se puede ver un tiempo de medida como el inverso de la frecuencia de medida, por tanto una resolución experimental en una ventana de tiempos cortos corresponde a una medida con frecuencias altas, y viceversa, tiempos largos corresponden a bajas frecuencias (Entendemos por ventana de tiempos el intervalo de medida, definido por el mínimo de tiempo medible, según la rapidez de detección del sistema, y el máximo de tiempo que vamos a mantener la medición.) Sin embargo, los métodos de análisis de resultados son diferentes en cada dominio. Cuando se trata de separar diversos fenómenos de relajación presentes en el sistema para analizar sus características individuales, el estudio en dominio de frecuencia es indudablemente muy superior.

En la Figura 2 se muestran las principales características de la permitividad compleja, en función de la frecuencia,

cuando existe un único proceso de relajación. Se aprecian los comportamientos diferentes de la parte real ϵ' y la parte imaginaria ϵ'' de la permitividad. La propiedad central de la relajación es la existencia de una frecuencia de relajación (en el ejemplo $f_r = 9\text{GHz}$) en la cual ϵ'' presenta un pico, denominado “de pérdidas”. Esta frecuencia de relajación es el valor inverso del tiempo característico de relajación introducido más arriba. Por otra parte la magnitud ϵ' efectúa una transición entre el valor de baja frecuencia $\epsilon(0)$ y el valor de alta frecuencia $\epsilon(\infty)$. La característica más notable, universalmente observada en los fenómenos de relajación, es que el decrecimiento de la parte real de la permitividad ϵ' , ocurre en la región donde el pico de pérdidas toma valores apreciables, en un intervalo de unas 3 décadas de frecuencia para una relajación ideal según el modelo de Debye, que es el mostrado en la Fig. 1. El pico de pérdidas señala la existencia de la relajación. Si medimos en un intervalo de frecuencias superiores a la frecuencia característica de relajación del mecanismo f_r , dicho mecanismo ya no contribuye a la parte real de la permitividad. Físicamente, ocurre que la frecuencia del estímulo de medición es demasiado alta como para que los dipolos puedan seguir las oscilaciones del campo eléctrico aplicado, y por lo tanto dichos dipolos no participan en la polarización del sistema.

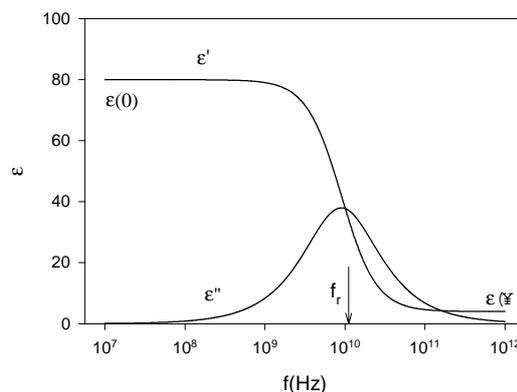


Fig. 2. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas del agua pura, en función de la frecuencia.

De las consideraciones anteriores se deduce como conclusión principal que el resultado obtenido en una medida de permitividad depende drásticamente de la frecuencia utilizada, o, equivalentemente, de la ventana de tiempos de medición en el caso de operar en dominio de tiempo. La permitividad disminuye, según se aumenta la frecuencia, desde el valor estático $\epsilon(0)$, hasta el valor $\epsilon(\infty)$, el cual incluye todos aquellos mecanismos de polarización que se relajan muy por encima de la máxima frecuencia de medida.

En definitiva, todos los sistemas presentan una dispersión en frecuencia, ya que los mecanismos de relajación tienen frecuencias características finitas. Este es un hecho inevitable que hay que conocer y controlar cuando se efectúan medidas eléctricas en cualquier aplicación.

3.- Propiedades dieléctricas del suelo húmedo.

El suelo húmedo consta de materia sólida (materia mineral y orgánica), aire y agua. Las moléculas de agua pueden encontrarse en diversos estados según el grado de interacción con su entorno inmediato, como vimos más arriba. El agua libre tiene una alta permitividad relativa (80), a causa de su momento dipolar permanente. En cambio la materia mineral sólida tiene una constante dieléctrica baja (<5). La diferencia de valores entre las constantes dieléctricas de las componentes del suelo húmedo permite estimar el contenido de agua libre a partir de la medida de permitividad.

El mecanismo de relajación principal del agua es el desplazamiento de los puentes de hidrógeno que las moléculas de agua forman entre sí en el estado líquido (Hasted, 1973). La frecuencia de relajación del agua libre tiene el valor $f_r = 9\text{GHz}(0^\circ\text{C})$. A frecuencias más bajas que 10 MHz, ocurren otros fenómenos de relajación asociados al agua en el suelo que serán comentados después. Por lo tanto existe una ventana de medición entre 10 MHz y 1 GHz libre de pérdidas dieléctricas, en la cual la parte real de la permitividad es prácticamente constante y además es debida enteramente al agua libre. Esta es la ventana de medición donde operan las sondas TDR, y también los sensores capacitivos (típicamente a 20 MHz). Así pues, la respuesta al instrumento de medición, en estos métodos de detección (FD y TDR), corresponde al agua libre.

Es de esperar que el agua de retención presente un comportamiento dieléctrico muy diferente, ya que la presencia de la superficie mineral afecta notablemente el estado energético de las moléculas de agua en contacto y cercanas a la superficie. Existen varios factores que pueden determinar las propiedades de la capa de agua adsorbida en la superficie mineral: fuerzas de van der Waals por incremento de presión; campos eléctricos locales asociados a la formación de doble capa eléctrica; cambios de densidad; cambios de potencial químico por la presencia de iones (Iwata *et al.*, 1995). Asimismo, las moléculas de agua en la primera capa forman enlaces con la materia sólida. Como consecuencia, las moléculas de agua adsorbidas en la superficie mineral se pueden ordenar formando capas unimoleculares con estructura bidimensional, con lo que la constante dieléctrica efectiva puede tomar valores cercanos a la del hielo (Cownie and Palmer, 1951). En estos casos, las moléculas de la primera capa pueden considerarse totalmente ordenadas, mientras que en capas sucesivas el orden se reduce hasta que finalmente la influencia de la superficie se hace insignificante, con lo que el agua restante toma la estructura tridimensional del agua libre.

El valor de la frecuencia característica de relajación de las capas cercanas a la superficie depende de las fuerzas de ligadura que obstaculizan la rotación de los dipolos en respuesta al campo eléctrico alterno; el valor de esta frecuencia se reduce conforme se incrementa la magnitud de las fuerzas de ligadura. El máximo del pico de pérdidas depende del número de dipolos capaces de absorber el estímulo alterno.

Las medidas publicadas de relajación de agua adsorbida no son abundantes, pero una revisión de las observaciones

existentes (Hilhorst, 1998) indica que la frecuencia de relajación del agua ligada se encuentra en el intervalo $10\text{ MHz} > f_r > 10\text{ kHz}$.

De acuerdo con estas indicaciones, se pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo medidas resueltas en frecuencia en el intervalo 10 kHz-10 MHz, cuando se sospecha que el agua ligada o adsorbida puede jugar un papel importante en los procesos de interés.

4.- Parte experimental.

4.1.- Materiales y métodos.

Se prepararon muestras en forma de pastilla (1.3 cm de diámetro, 0.4 cm de grosor, aproximadamente) con dos tipos de suelo: suelo agrícola con una composición mineralógica de Illita 75%, Esmectitas 19% y Caolinita 6%, de porosidad total 58.3% y de porosidad eficaz 7%; y arena de playa procedente del litoral castellanense cuyas características texturales y mineralógicas no se han determinado. Estas muestras serán denominadas respectivamente IEC y APC en lo sucesivo. Se midió la respuesta dieléctrica de estas muestras en el intervalo de frecuencias 100 Hz-10 MHz con un analizador de impedancia HP4192. Se determinó el contenido de agua inicial de la muestra, y posteriormente se colocó cada muestra en una cámara estanca con nivel de humedad relativa controlada, con el fin de relacionar los fenómenos de relajación con la pérdida progresiva de agua.

El principal aspecto a tener en cuenta en la medición de permitividad compleja en la configuración indicada (pastillas) es el tipo de electrodo a emplear, puesto que si existe conductividad cc la respuesta capacitiva no es observable, mientras que si se usan electrodos bloqueantes la propia capacidad de los electrodos (en serie) enmascara la relajación del volumen de la muestra. Estos problemas son bien conocidos en la bibliografía (Scott *et al.*, 1967). En nuestro caso estos problemas se resolvieron empleando una capa delgada de polímero con cierta porosidad, consiguiendo que los electrodos sean parcialmente conductores, con *baja* conductividad (para no oscurecer la respuesta capacitiva), y con una capacidad tal que el fenómeno de relajación de los electrodos ocurre a una frecuencia mucho más baja que el rango de interés. Esta metodología se ha detallado en otro artículo (Fabregat-Santiago *et al.*, trabajo en preparación).

4.2.- Resultados.

La Figura 3 ilustra los resultados obtenidos con la muestra de suelo agrícola. En las tres medidas presentadas aparece un pico de pérdidas con un valor de frecuencia de relajación de aproximadamente 2 MHz. Asimismo aparece otro proceso de relajación a baja frecuencia que está relacionado con el efecto de los electrodos y por lo tanto no presenta interés en el presente contexto. Se aprecia claramente en la Figura 3 que la intensidad del pico de pérdidas (ϵ'') a 2

MHz disminuye según decrece el contenido de agua de la muestra.

La Figura 4 ilustra los resultados de medida de la permitividad compleja en la muestra de arena. Cuando la muestra contiene un 23% de agua (Figura 4a), aparece un pico de pérdidas en el extremo superior del intervalo de medidas, con un valor de frecuencia característica de aproximadamente 10 MHz. Al desecar la muestra (Figura 4b), ocurren dos efectos bien marcados. En primer lugar la capacidad (curva ϵ') decrece dos órdenes de magnitud respecto del caso anterior. En segundo lugar el pico de pérdidas se localiza ahora cerca de 20 kHz, es decir, 3 órdenes de magnitud por debajo, en el intervalo de frecuencia, respecto del caso anterior.

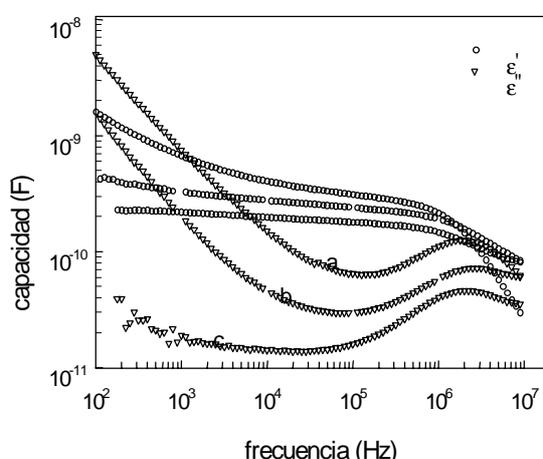


Fig. 3. Respuesta dieléctrica de la muestra IEC (Illita 75%, Esmectitas 19% y Caolinita 6%) con diferentes contenidos de humedad. a) Muestra preparada con 23% de contenido de agua. b) Después de 14 h en atmósfera al 6% de humedad relativa. c) Después de 48 h en atmósfera al 2% de humedad relativa.

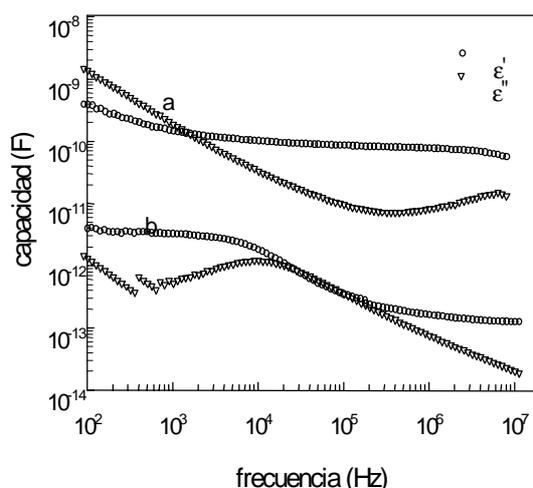


Fig. 4. Respuesta dieléctrica de una muestra de arena con diferentes contenidos de humedad. a) Muestra preparada con 23% de contenido de agua. b) Muestra desecada durante 24 h en atmósfera de 2% de humedad relativa.

4.3.- Discusión.

Un análisis detallado de las medidas de permitividad en las muestras en forma de pastilla en comparación con el comportamiento dieléctrico del material empleado como electrodo indica que el fenómeno de relajación observado en el intervalo de alta frecuencia (dentro de la ventana de medida) debe atribuirse al interior de la muestra en cada caso. Para ello, se comprueba que la variación de las condiciones de humedad y grosor de las pastillas no afectan la relajación de baja frecuencia observada, con lo que la respuesta del electrodo semi-bloqueante queda restringida al dominio de más baja frecuencia del intervalo de medida (Fabregat-Santiago *et al.*, trabajo en preparación).

Para la muestra IEC, la relajación observada alrededor de 2 MHz no podría corresponder al agua libre, la cual se relaja a una frecuencia característica que es tres órdenes de magnitud superior. Por otra parte esta relajación está evidentemente relacionada con el agua contenida en el interior de la muestra, ya que la magnitud del pico de pérdidas decrece progresivamente según desaparece el agua. El pico de pérdidas observado a 2 MHz se interpreta por tanto como la relajación del agua adsorbida en la superficie de los granos minerales. Hay que resaltar el hecho de que la frecuencia característica de relajación permanece prácticamente constante según cambia el contenido de humedad de la muestra.

En el caso de la muestra APC, se observa también una variación del pico de pérdidas en función del contenido de humedad. Por tanto el pico de pérdidas se interpreta como la relajación del agua adsorbida en los granos sólidos. El cambio de contenido de humedad ha provocado en este caso un acusado cambio de la permitividad relativa, y el pico de pérdidas se desplaza a frecuencias mucho más bajas.

De estos resultados se puede inferir que el estado energético del agua y su distribución en el interior del medio sólido es muy diferente en los dos tipos de suelo analizados. Hay que tener en cuenta que la frecuencia característica de relajación está directamente relacionada con la energía de ligadura del agua con su entorno inmediato. Así pues, en caso del suelo agrícola, los resultados son compatibles con la existencia de una gran superficie interna capaz de mantener el agua adsorbida en un estado uniforme desde el punto de vista energético, y así al eliminar agua el pico de pérdidas disminuye progresivamente de intensidad, pero el fenómeno de relajación no se modifica. En cambio, en caso de la arena la desecación elimina primeramente el agua menos ligada, con lo que la medida después de desecar corresponde únicamente a las moléculas más fuertemente adsorbidas en la superficie de los granos (agua irreductible), que responden con mucha mayor lentitud, relativamente.

5.- Conclusiones.

Las medidas de permitividad compleja en configuración de pastilla con dos electrodos en el intervalo de frecuencia

10 kHz-10 MHz, permiten correlacionar la respuesta dieléctrica con el contenido de agua de las muestras, y por lo tanto es posible detectar el agua de retención, más o menos ligada a las partículas minerales. La respuesta dieléctrica de dicha agua depende drásticamente del tipo de suelo. Se determinó que el agua ligada en las muestras de tierra muestra un comportamiento dieléctrico uniforme, asociado a la existencia de una gran superficie interna que puede adsorber gran parte del agua en una pocas capas moleculares. En cambio se concluyó que el estado energético del agua contenida en la arena varía acusadamente en función del contenido de agua, de manera que al desecar la muestra solo sobrevive el agua fuertemente ligada, con frecuencia característica de relajación de unos 20 kHz.

Referencias.

- Böttcher, C.J.F. and Bordewijk, P., 1978. Theory of Electric Polarization, II. Elsevier, Amsterdam.
- Cownie, A. and Palmer, L.S., 1951. The effect of moisture on the electrical properties of soil. *Proceedings of the Physical Society B*, 63: 295.
- Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N.S., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J. and Morell, I., trabajo en preparación. .
- Frölich, H., 1958. Theory of Dielectrics. Oxford U. P., Oxford.
- Hasted, J.B., 1973. Aqueous Dielectrics. Chapman and Hall, London.
- Hilhorst, M.A., 1998. Dielectric Characterisation of Soil, *Thesis*, Wagenigen Agricultural University, Wagenigen.
- Iwata, S., Tabuchi, T. and Warkentin, B.P., 1995. Soil-Water Interactions: Mechanisms and Applications. Dekker, New York.
- Scott, J.H., Carroll, R.D. and Cunningham, D.R., 1967. Dielectric constant and electrical conductivity measurements of moist rock: a new laboratory method. *Journal of Geophysical Research*, 72: 5101-5115.
- Tuñón, J., Morell, I. and Ferriols, N.S., 1999. Observaciones prácticas sobre el cálculo del balance de agua en el suelo, IV Jornadas sobre Investigación en la Zona no Saturada del Suelo.