

# Físico-Química del Suelo

## **Contenido:**

- **El suelo como sistema disperso**
- **El sistema coloidal del suelo**
- **Intercambio iónico**
- **Capacidad de intercambio de cationes**
- **Adsorción de aniones**
- **Reacción química del suelo**
- **Bibliografía**



**Cátedra de Edafología**  
**Facultad de Agronomía y Zootecnia**  
**Universidad Nacional de Tucumán**

[www.edafologia.com.ar](http://www.edafologia.com.ar)



# FÍSICO-QUÍMICA DEL SUELO

Dra. Nélica Cristina Molina  
Ing. Agr. Dorkas Andina Guevara  
Ing. Agr. Juan Fernández de Ullivarri

## EL SUELO COMO SISTEMA DISPERSO

Todo horizonte del suelo está compuesto por una parte sólida, una líquida y una gaseosa. Si bien no es rigurosamente correcto, podemos decir que el suelo es un sistema disperso constituido por tres fases: una líquida, una sólida y una gaseosa.

La menor o mayor aptitud de un suelo como medio y soporte para el crecimiento vegetal depende, por una parte, de la relación (volumétrica) entre las tres fases y por otra, de la interacción entre las mismas que produce reacciones de solubilización y adsorción.

La relación entre las fases, es decir el % de volumen total que ocupa cada una de ellas, determina la disponibilidad de agua y aire para las raíces. Este y otros aspectos relacionados se estudiarán en física de suelos.

Las reacciones de solubilización que se producen por el contacto entre las fases sólidas, líquida y gaseosa, determinan en gran medida la disponibilidad de nutrientes para las plantas, esto será visto en química de suelos.

Las reacciones de adsorción que serán objeto de estudio en este módulo, influyen tanto sobre las condiciones físicas del suelo como sobre la capacidad del mismo para proporcionar nutrientes a las plantas.

## LAS FASES DEL SUELO

Las partículas minerales de distinto tamaño (fracciones granulométricas) unidas más o menos íntimamente a la fracción orgánica se "empaquetan" formando unidades mayores (agregados). Esta disposición de la fase sólida determina que entre partículas individuales y entre agregados queden espacios vacíos de diferentes tamaños, los que constituyen en conjunto la porosidad del suelo.

La porosidad del suelo está ocupada por las fases líquidas y gaseosas en proporciones variables, pero siempre la suma de los volúmenes ocupados por ambas, es igual a la porosidad total.

### LA FASE SÓLIDA

Respecto a su composición, podemos establecer una división entre componentes minerales y orgánicos.

### Fracción mineral

Comprende diversos minerales y la composición varía de un suelo a otro, por lo que resulta imposible establecer una composición general, válida para todos los suelos. No obstante se puede decir que en los suelos existen, en general, los siguientes minerales – clasificados por su **composición química** (Tabla 1).

En general, los silicatos, óxidos, sulfuros y fosfatos son de muy baja solubilidad. Los carbonatos de Ca y Mg

Tabla 1: Clasificación de los minerales por su composición química.

Silicatos	Tectosilicatos: Feldespatos (ortoclasas, plagioclasas)
	Silicatos laminares: Micas - Arcillas
	Inosilicatos: Piroxenos - Anfíboles
	Sorosilicatos: epidoto
	Nesosilicatos: olivino, circón
Óxidos	Sílice
	Óxidos e hidróxidos de Fe
	Óxidos e hidróxidos de Al
Carbonatos	De sodio
	Calcita (de calcio)
	Dolomita (de calcio y magnesio)
Fosfatos	Apatitas (de calcio)
	Fosfatos de Fe y Al (vivianita, strengita)
Cloruros	De sodio
	De potasio
	De calcio
Sulfuros	Pirita (de Fe)
Sulfatos	Yeso (de calcio)
	De sodio
Nitratos	De calcio
	De sodio

y el sulfato de Ca son de mediana solubilidad. Los restantes compuestos, nitratos y cloruros de Na, K, y Mg, sulfatos de Mg, Na y K y carbonatos de Na y K, son de alta solubilidad.

Esta **clasificación por solubilidad** esta hecha considerando el suelo como medio para crecimiento vegetal; así los **compuestos de alta solubilidad** son aquellos que en solución saturada inhiben el crecimiento vegetal

por efecto osmótico. Estos compuestos no se encuentran en fase sólida en los suelos normales, sólo pueden encontrarse en cantidades significativas en los suelos salinos con contenidos de humedad bajos (eflorescencias)

Las soluciones saturadas de los **compuestos medianamente solubles** (carbonato y sulfato de Ca) no inhiben el crecimiento vegetal, pero su solubilidad es lo suficientemente elevada para determinar la magnitud de la concentración de la fase líquida. En algunos suelos existen cantidades apreciables de ellos en la fase sólida (suelos calcáreos y yesosos)

Entre los compuestos de **muy baja solubilidad**, los óxidos pueden considerarse el producto final de la alteración de los minerales que dieron origen al suelo – a pesar de que la sílice (óxido de silicio) puede ser también de origen primario. Si se presentan como partículas grandes (limo y arena) son inertes desde los puntos de vista químico y físico-químico y constituyen el esqueleto del suelo, pero si se presentan en forma de pequeños cristales o como recubrimientos (amorfo o cristalinos) en la superficie de otras partículas, interfieren en los fenómenos coloidales.

Los silicatos, sulfuros y fosfatos son también compuestos de muy baja solubilidad, pueden ser de origen primario (presente en el material original) o secundario (formados en el suelo como producto intermedio de la alteración o formados por cristalización a partir de iones producidos postalteración de otros minerales). Cuando se presentan como partículas gruesas (limo y arena), son parte del esqueleto del suelo, no obstante, por reacciones de solubilización, hidrólisis y oxidación son responsables de la liberación de nutrientes a la fase líquida (P, Ca, Mg, S, B, Fe, etc)

Otro aspecto, además de la solubilidad, que determina la menor o mayor actividad de los compuestos es la **superficie específica**, entendiéndose por tal la relación existente entre la superficie de las partículas y su masa.

Las reacciones de adsorción y otras propiedades coloidales son producto de la interacción entre las fases en contacto (en el suelo sólida-líquida) y para que sean significativas deben producirse en una gran superficie.

Superficies específicas grandes se asocian a partículas de tamaño pequeño; esto implica que las partículas con gran superficie específica deben estar constituidas por minerales de muy baja solubilidad (de otro modo se disolverían muy fácilmente en la solución del suelo). Otro factor que influye sobre la magnitud de la superficie específica es la forma; a igualdad de masa las formas laminares exponen mayor superficie que las poliédricas y las formas filiformes exponen aún mayor superficie que las laminares

Entre los minerales comúnmente presentes en los suelos, los que reúnen estas condiciones de tamaño y/o forma son principalmente las *arcillas silicatadas* y los

*óxidos e hidróxidos de Fe y Al.*

### Fracción orgánica

Su porcentaje en peso de la fase sólida es muy variable, desde menos de 1% a 90% o más en algunos suelos orgánicos (turba). En general podemos dividir a esta fracción como se muestra en la Figura 1.

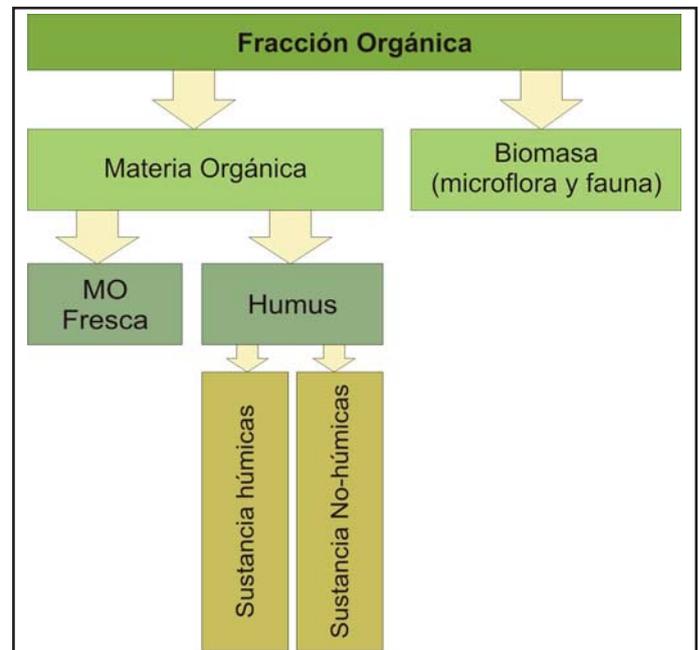


Figura 1: División de la fracción orgánica del suelo.

La **biomasa** es la responsable de la transformación de toda sustancia orgánica en el suelo. Por otra parte determina la concentración de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de la fase gaseosa, que a su vez influye en las condiciones de equilibrio entre fase sólida y líquida que determinan las reacciones de disolución, hidrólisis y óxido-reducción que producen la alteración química de los minerales que libera nutrientes.

La **materia orgánica fresca** es la "materia prima" a partir de la cual se producen las demás sustancias orgánicas, por acción de la biomasa<sup>1</sup>. También libera nutrientes, esto se verá en bioquímica del suelo. Desde el punto de vista químico y físico-químico no tiene importancia directa, pero si cumple funciones en la protección del suelo (mulching) y también influye en los regímenes hídrico y térmico del suelo, como se verá en otros títulos de la asignatura.

El **humus** es toda materia orgánica no viviente transformada por la biomasa. Prácticamente influye sobre todas las propiedades del suelo (físicas, químicas y biológicas). Aunque el humus comprende también otras sustancias, desde el punto de vista de los fenómenos de superficie, nos interesan las *sustancias húmicas*, que son polímeros de alto peso molecular. Estructuralmente son macromoléculas ramificadas que poseen gru-

1 Siendo rigurosos, debemos considerar que hay organismos del suelo autótrofos que por quimio-síntesis o fotosíntesis sintetizan compuestos orgánicos. (ejemplo: nitrificadores)

pos funcionales activos (carboxilos, oxidrilos fenólicos, etc.) que se disocian según la acidez del medio. Su estructura puede considerarse filiforme por lo que presentan una superficie específica muy alta y tienen comportamiento coloidal.

### LA FASE LÍQUIDA

Frecuentemente llamada *agua del suelo*, es realmente una solución diluida de sales de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Además de estos iones, cuyas cantidades en la solución realmente son significativas, existen otros en muy pequeñas cantidades, tanto orgánicos como inorgánicos y también formas no iónicas en solución, que se encuentran en equilibrio con su correspondiente fase sólida.

Si durante un cierto tiempo no se adicionara ni quitara agua del suelo, la composición de la solución sería tal que satisfaría los productos de solubilidad de todos los sólidos presentes; además estaría en equilibrio con los iones adsorbidos. Pero en realidad este equilibrio no se alcanza o se alcanza por un tiempo muy breve ya que continuamente se adiciona y/o se pierde agua del suelo (lluvia, riego, evapotranspiración, etc.) y también los solutos están sujetos a cambios continuos (absorción de nutrientes, abonado, etc.)

A pesar de lo anterior, como una aproximación general se puede decir que en los suelos "normales", en capacidad de campo, la solución del suelo tiene una concentración de 0,01 N, y en punto de marchitamiento, la concentración sube a 0,1 N. En suelos salinos la concentración en capacidad de campo es 0,1 N o superior.

### LA FASE GASEOSA

También llamada *atmósfera del suelo*. Su composición cualitativa es similar a la atmosférica. En lo que difiere es en las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Como consecuencia de la respiración de las raíces y de los microorganismos contiene más  $\text{CO}_2$  y menos  $\text{O}_2$  que la atmósfera y además está prácticamente saturada de vapor de agua. Esta composición no es estática, sino que varía, y las variaciones influyen sobre el equilibrio entre las fases sólida y líquida (ejemplo: el aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta la solubilidad de  $\text{CaCO}_3$ )

## EL SISTEMA COLOIDAL DEL SUELO

Recordemos que un sistema coloidal consiste en una fase homogénea dispersante y una fase dispersa, constituida por partículas pequeñas, pero de tamaño grande con respecto al tamaño de las moléculas de la fase dispersante.

Aunque existen otros sistemas coloidales, los que nos interesan son los soles y suspensiones, que son los que existen en el suelo. En nuestra discusión no haremos dis-

tinción entre ambos<sup>2</sup>. En el suelo, la fase dispersante es líquida y la dispersa es sólida.

## CARACTERÍSTICAS DE LAS SUSPENSIONES

### ESTADO DEL SISTEMA

Básicamente reconocemos dos estados:

- **Estable, disperso o peptizado:** cuando las partículas de tamaño coloidal se distribuyen homogéneamente en todo el líquido dispersante y se encuentran separadas unas de otras. (Figura 2a)
- **Floculado o coagulado:** cuando las partículas se encuentran unidas entre sí formando "flóculos". (Figura 2b)

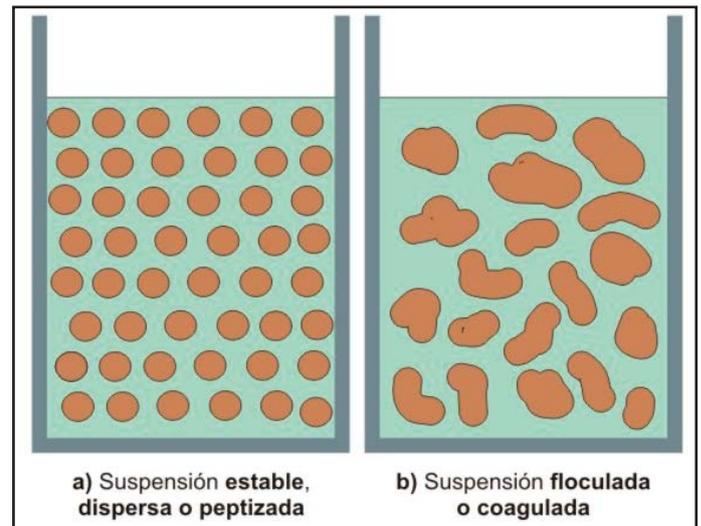


Figura 2: suspensiones dispersa y floculada.

Que una suspensión se encuentre peptizada o floculada influye sobre la velocidad de sedimentación de las partículas y sobre la naturaleza del sedimento que se forma, la velocidad de sedimentación depende del tamaño y forma de las partículas (además de su densidad y de la viscosidad del líquido) Fácil es imaginar que los flóculos sedimentarán más rápido que las partículas individuales. Desde el punto de vista del suelo, lo que más nos interesa es la naturaleza del sedimento, ya que realmente el suelo se presenta como un sedimento o suspensión "muy concentrada".

Supongamos que a las suspensiones (a) y (b) las filtramos, los residuos sólidos del filtrado en ambos casos, tendrán una estructura similar a la de los respectivos sedimentos (Figura 3)

La permeabilidad del residuo (a) será mucho más lenta que la del residuo (b), debido a las diferentes porosidades y tamaño de poros.

Desde el punto de vista del funcionamiento del suelo, resulta evidente que si su fracción coloidal se encuentra floculada, la permeabilidad y aireación serán más favorables que si se encuentran dispersas. Además de la per-

2 La diferencia entre soles y suspensiones se basa en el tamaño de las partículas dispersas (menores a  $1 \mu$  son soles y mayores son suspensiones).

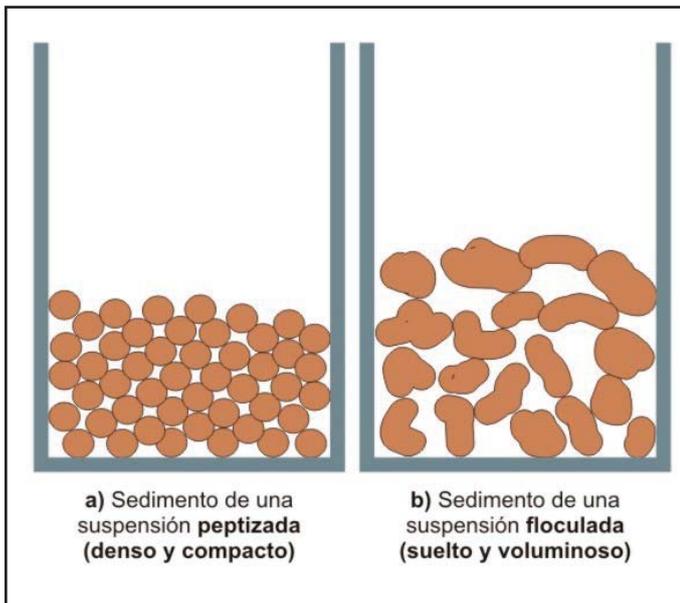


Figura 3: Sedimentos de las suspensiones.

meabilidad otras propiedades físicas del suelo dependen del estado en que se encuentre la fracción coloidal<sup>3</sup>. En general una buena fertilidad física del suelo se asocia con el estado floculado.

### CARGA ELECTRICA SUPERFICIAL DE LAS PARTÍCULAS COLOIDALES

Cuando se somete a un campo eléctrico una suspensión de arcilla, observando con ultramicroscopio se ve que las partículas se desplazan hacia el ánodo, lo que indica que se encuentran cargadas negativamente<sup>4</sup>. A este fenómeno se lo llama electroforesis.

La carga superficial es la responsable de que las partículas puedan formar una suspensión y de ella se derivan una serie de propiedades del sistema, que en los suelos son de capital importancia en la capacidad de los mismos para sustentar vegetación.

### MATERIALES COLOIDALES DEL SUELO

Los fenómenos coloidales se manifiestan cuando las partículas del sólido presentan superficie específica elevada (la que se asocia a tamaño pequeño y a ciertas formas). Como ya se dijo, entre los minerales comúnmente presentes en los suelos, los que tienen estas características son: los óxidos e hidróxidos de Fe y Al y las arcillas, y también ciertos "minerales" amorfos de origen volcánico. Además, dentro de la fracción orgánica, las sustancias húmicas también tiene elevada superficie específica.

## COLOIDES INORGÁNICOS

Se encuentran en la fracción granulométrica "arcilla". Desde el punto de vista minearológico, esta fracción granulométrica está constituida por óxidos e hidróxidos de Fe y Al, filosilicatos cristalinos y otros silicatos no cristalinos.

### ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS Y OXI-HIDRÓXIDOS

Estos compuestos son comunes en los suelos, tanto en estado cristalino como no-cristalino. Generalmente se forman por alteración de minerales silicatados y en los suelos bien aireados se cuentan entre los compuestos más estables.

Responden a las siguientes composiciones químicas generales, donde M representa un metal:

- Óxidos:  $[MO_x]$
- Hidróxidos:  $[M(HO)_x]$
- Oxi-hidróxidos:  $[MO_xOH_y]$

En los suelos los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos más importantes son los de Al y Fe; para abreviar, nos referiremos colectivamente a ellos como óxidos.

Estructuralmente son empaquetamientos densos de iones O y/u OH que se mantienen unidos por el catión metálico que los coordina. Según cuales sean las condiciones del suelo en las que se forman pueden ser desde amorfos hasta perfectamente cristalinos y, más aún, si son cristalinos pueden presentarse en distintas formas polimorfas (diferente estructura cristalina con igual composición).

La unidad estructural básica de estos compuestos está constituida por 6 iones O y/u OH que se disponen formando un octaedro en el que cada uno de ellos ocupa un vértice; en el hueco que queda entre los 6 O y/u OH se aloja el catión metálico que los coordina (Figura 4). Esta disposición de los iones viene dada fundamentalmente por la relación de tamaños entre el ión metálico y el de O<sup>5</sup>. Si consideramos el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  (gibbsite), para que la estructura resultante de la unión de estas unidades sea eléctricamente neutra cada OH debe ser compartido por dos Al, lo que se consigue ordenando en un plano horizontal los octaedros individuales de modo que cada vértice (OH) sea compartido por dos Al; pero en la red cristalina resultante de este arreglo, de cada 3 octaedros que quedan delimitados, sólo 2 están con el centro ocupado por aluminio. A esta estructura mineralógica se la denomina **dioctaédrica**. El desarrollo del cristal en dirección vertical se produce por uniones H o de Van der Waals, relativamente débiles, entre capas oc-

3 Un ejemplo es la consistencia en mojado, la plasticidad será mayor en un suelo disperso, ya que al no estar las partículas unidas unas con otras, si se aplica una fuerza tangencial, se deslizarán unas sobre otras lubricadas por las películas de agua que las rodean. Si están floculadas la sensación al tacto será de "grumosa", menos plástica.

4 En otras suspensiones las partículas se mueven hacia el cátodo, por ejemplo en una suspensión ácida de  $Al(OH)_3$ , en este caso tienen carga positiva.

5 Los iones oxígeno son mucho más grandes que los de Al, Fe y Mn.

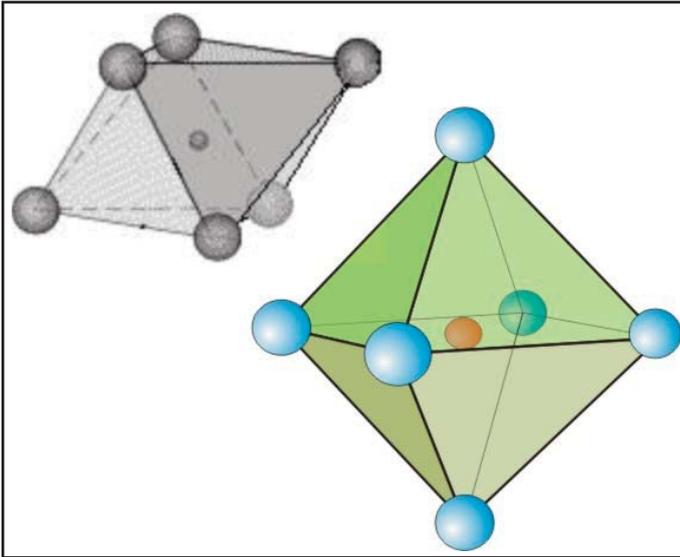


Figura 4: Octaedros coordinados por el ión metálico.

taédricas eléctricamente neutras.

Si consideramos el óxido de  $\text{Fe}^{+3}$ , también es un mineral *dioctaédrico*, pero las uniones entre capas son fuertes (covalentes) y se verifican de modo tal que cada oxígeno está compartido entre 4  $\text{Fe}^{+3}$ , dos de una capa y dos de la siguiente, con lo que el cristal se desarrolla en dirección vertical y es eléctricamente neutro.

Si bien pueden presentarse en otras formas, desde el punto de vista de los fenómenos coloidales las que interesan son aquellas en que exhiben alta superficie específica. Los óxidos de hierro suelen presentarse como cristales muy finos que forman parte de la fracción granulométrica arcilla o como películas que recubren los granos de limo y arena. Entre los óxidos de Al el más abundante y frecuente es el hidróxido de Al [gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], que en los suelos suele presentarse como recubrimiento de la superficie de minerales primarios en formas amorfas o con estructura cristalina de rango limitado; esto se debe a que su cristalización es un proceso muy lento.

Si bien como ya se dijo, los óxidos de Fe y Al del suelo son los más abundantes, y también los mejor estudiados, los óxidos de Mn, aunque suelen presentarse en cantidades muy reducidas, pueden revestir importancia en la retención de metales pesados y algunos aniones; esto se debe a que por su hábito cristalino, que presenta cavidades y túneles en los que penetran el agua y los iones disueltos suelen tener altas superficies específicas.

### LAS ARCILLAS SILICATADAS CRISTALINAS

Son silicatos laminares cristalinos. Por su hábito de cristalización laminar, pueden presentar gran superficie específica y, por ende, gran actividad coloidal.

Un cristal aislado de estos minerales es una lámina constituida por 2 o 3 capas de iones ordenados en una

red regular.

Los cristales están constituidos básicamente por capas octaédricas como las descritas para la estructura de los óxidos y capas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Las capas octaédricas pueden ser dioctaédricas (coordinadas por  $\text{Al}^{+3}$ ) o trioctaédricas (coordinadas por  $\text{Mg}^{+2}$ ) (Figura 5).

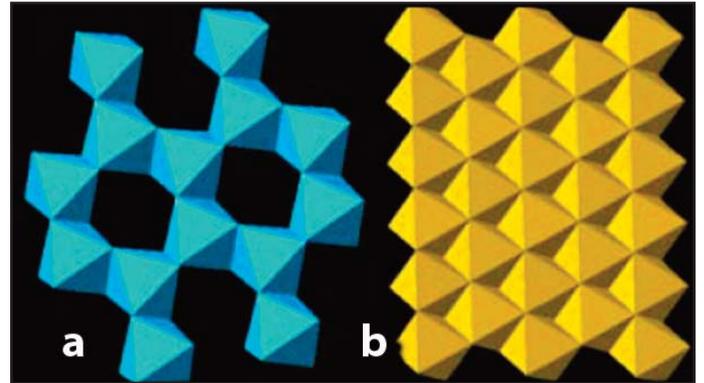


Figura 5: Capas dioctaédricas (a) y trioctaédricas (b).

La unidad estructural de la capa de sílice es un tetraedro formado por 4 iones O (Figura 6) que se mantienen unidos por un ión Si alojado en el hueco central que los coordina<sup>6</sup>; Se debe tener presente que en toda estructura cristalográfica los átomos o iones se aproximan al máximo. Las unidades tetraédricas de Si se polimerizan en el plano horizontal formando una capa a la que se denomina también capa tetraédrica; en esta estructura los tres oxígenos basales de cada tetraedro son compartidos con otro tetraedro adyacente del modo que se esquematiza en la Figura 7; la prolongación de esta red forma la capa.

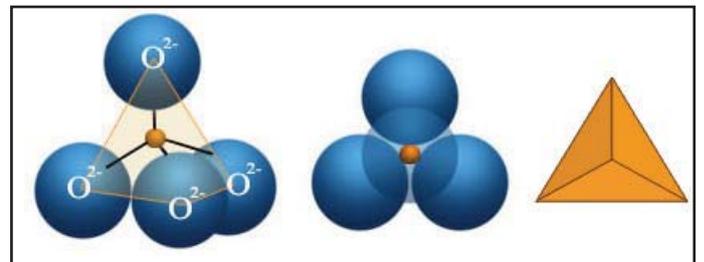


Figura 6: Tetraedro de coordinado por el ion silicio.

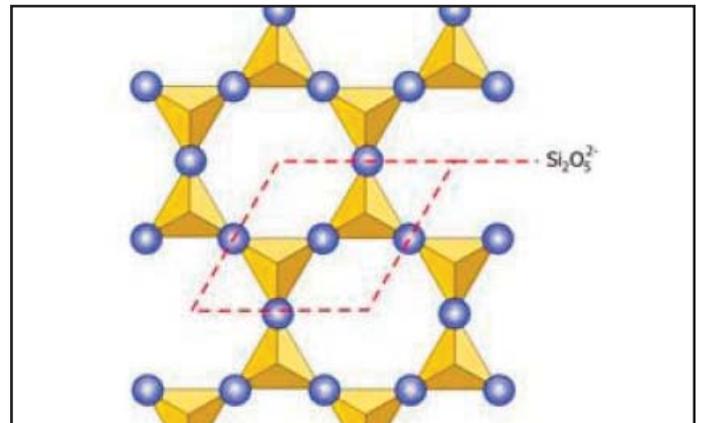


Figura 7: Capa tetraédrica o de sílice (vista en planta).

<sup>6</sup> En toda estructura cristalina la coordinación (tetraédrica hexaédrica, etc) de iones está determinada mayormente por la relación de tamaño entre los iones.

Esta capa no es eléctricamente neutra, ya que los oxígenos apicales de todos los tetraedros tienen una carga no compensada. Desde el punto de vista del balance eléctrico, cada oxígeno satisface una carga del Si, por lo que dispone de una carga para unirse a otras unidades estructurales.

**Arcillas 1:1**

Un cristal aislado de estas arcillas resulta de la unión de una capa tetraédrica y una octaédrica. Ambas capas se unen entre sí por la pérdida de dos de cada tres grupos oxidrilos de la capa octaédrica, que son reemplazados por iones oxígeno de la capa de sílice (ambas capas comparten estos iones O, lo que produce la unión). La estructura resultante es eléctricamente neutra y cuando la capa octaédrica es de Al, corresponde al modelo estructural de las arcillas del grupo de la **caolinita** o arcillas 1:1 (Figuras 8 y 9)

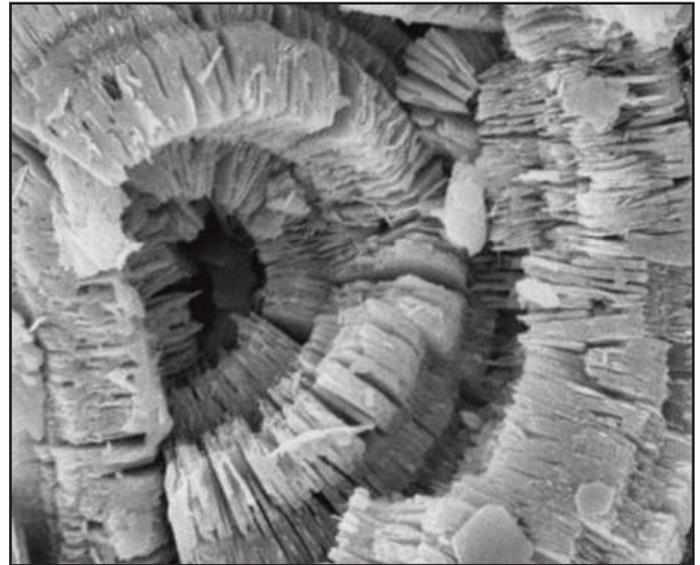


Figura 9: Empaquetamiento de las capas de caolinita a través del microscópio electrónico.

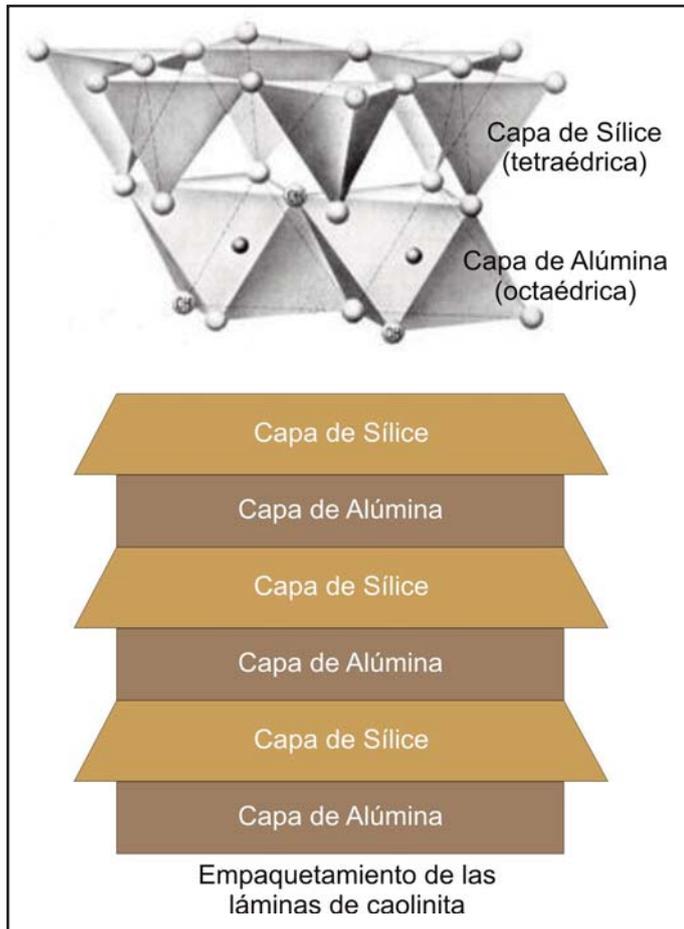


Figura 8: Estructura de la caolinita.

**Arcillas 2:1**

En una lámina de estas arcillas los dos planos (superior e inferior) de grupos oxidrilos de la lámina octaédrica se hallan reemplazados parcialmente por los iones oxígeno de dos capas tetraédricas (Figura 10) La estructura resultante es eléctricamente neutra y similar a un sándwich.

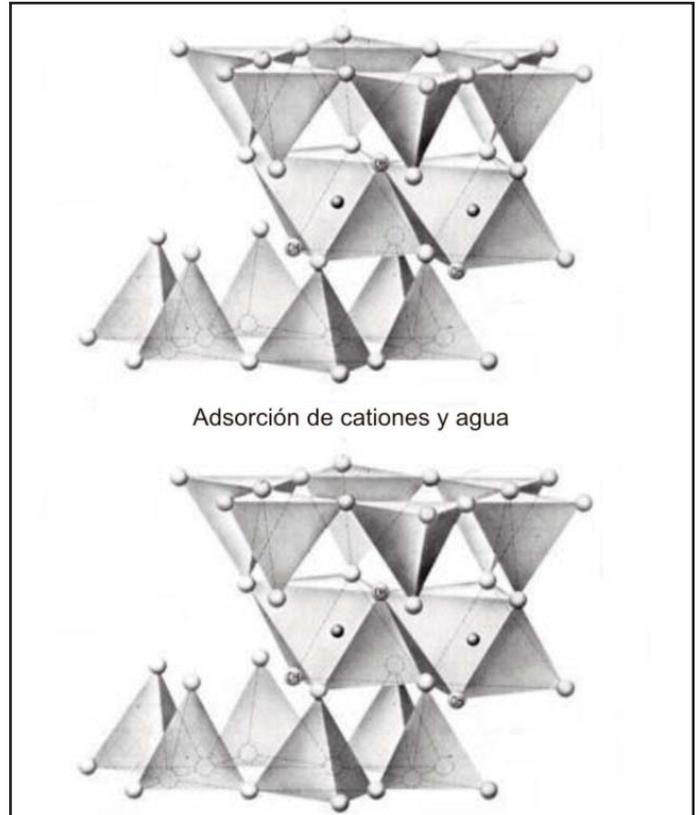


Figura 10: Estructura de las arcillas 2:1.

La descripción esquemática dada corresponde a minerales que son poco frecuentes en los suelos (el talco y la pirofilita). En las arcillas 2:1 del suelo las láminas cristalinas no son eléctricamente neutras; las cargas positivas y negativas no están balanceadas. Esto se debe a que cuando se forman estos minerales no siempre los iones  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$ , o  $Si^{4+}$  y  $Mg^{2+}$  presentes en el medio de cristalización se hallan en la relación exacta necesaria; en consecuencia, parte de los iones  $Si^{4+}$  puede ser reemplazada por  $Al^{3+}$  en la capa tetraédrica o bien, los iones  $Al^{3+}$  o  $Mg^{2+}$  pueden reemplazarse entre sí en la capa octaédrica o ser reemplazados por otros muchos cationes ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,

$Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Cr^{3+}$ ). Sin embargo, para que la estructura no se altere, el catión reemplazante debe "caber" razonablemente en el hueco que queda entre los aniones (en este caso  $O^{2-}$  u  $OH^-$ ) y a la sustitución se la llama **sustitución isomórfica** porque no altera el ordenamiento geométrico de la red cristalina.

Cuando se producen reemplazos entre iones de diferente valencia se generan cargas que son fijas o permanentes en el cristal. No obstante, la carga se balancea en distancias cortas dentro de la estructura; algunas veces, sin mayores consecuencias, con otra sustitución que genera carga de signo opuesto, pero en otras con la adsorción de **contra-iones** (iones de signo contrario al del exceso de carga) en la superficie de la lámina.

La cuantía de la carga fija de la lámina y donde se encuentra localizada (capa tetraédrica u octaédrica) influye notablemente sobre el hábito de polimerización de las láminas individuales, y éste a su vez y sobre las propiedades del mineral y del suelo que lo contiene. Por ejemplo, en las arcillas 1:1 (caolinita) las sustituciones isomórficas son muy escasas o nulas, por lo que una lámina cristalina se une a otra vecina por puentes hidrógeno formando cristales grandes, de superficie específica relativamente baja (empaquetamientos), que en algunos casos pueden no presentar comportamiento coloidal (Figuras 8 y 9).

En la Tabla 2 se muestran los principales grupos filosilicatos 2:1 de importancia edafológica clasificados por tipo de capa octaédrica y carga media de la lámina.

#### Arcillas 2:1 no expansibles:

**Micas coloidales finamente divididas e Illitas:** las micas se presentan como macrocristales en los que las láminas individuales se encuentran firmemente unidas por iones potasio deshidratados que compensan el gran déficit de carga y forman parte de la estructura cristalina; por su tamaño el K ajusta bien en los huecos hexagonales que dejan los iones oxígeno basales (tetraédricos) de dos láminas contiguas. Son minerales que se forman por cristalización del magma o por metamorfismo y, en consecuencia, son heredados del material original. No obstante, las micas de la fracción arcilla, además de

estar finamente divididas, suelen presentar cierto grado de alteración que afecta a los bordes de las partículas, en los que las láminas se han comenzado a abrir con pérdida de K y entrada de agua y otros cationes. Como el agua no penetra entre las láminas (excepto en forma muy limitada en los bordes alterados de las partículas) su capacidad de expandirse cuando se humedecen y de contraerse cuando se secan (expansibilidad) es muy baja; por otra parte el K interlaminar (deshidratado) **no es intercambiable** por otros cationes presentes en la solución que rodea a las partículas (Figura 11).

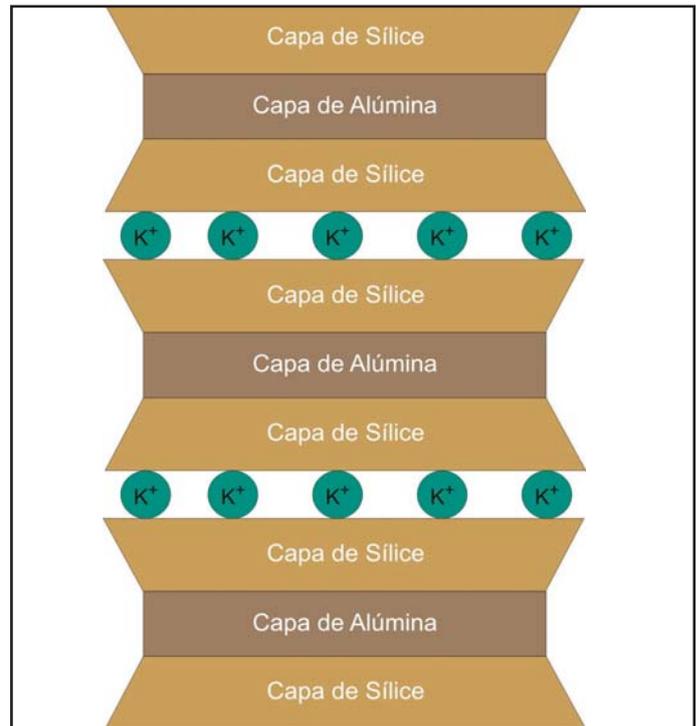


Figura 11: Estructura de la illita.

Un aspecto sumamente importante, que se deriva de lo anterior, es que las superficies interlaminares no intervienen en los fenómenos coloidales, por lo que la superficie específica y la actividad coloidal, aunque

Tabla 2: Principales grupos filosilicatos de importancia edafológica.

Grupo	Tipo	Carga de media celda unitaria de lámina <sup>3</sup>	Tipo de capa octaédrica	Minerales comunes
Esmectita	2:1 Expansible	0,2 - 0,6	Trioctaédrica	Saponita
			Diocetaédrica	Montmorillonita, Beidellita
Vermiculita	2:1 Expansible	0,6 - 0,9	De ambas	Vermiculita
Mica	2:1 No expansible	> 0,9	Triocetaédrica	Biotita
			Diocetaédrica	Muscovita

7 La celda unitaria de la lámina es la mínima porción de la misma que contiene o da la información de composición, simetría, etc que la caracteriza; su repetición en el plano horizontal reproduce la lámina.

mayores que las de la caolinita, son moderadas. Generalmente las micas son abundantes en suelos desarrollados a partir de rocas ácidas.

### Arcillas 2:1 expansibles

**Vermiculitas:** debido al menor déficit de carga, en las vermiculitas la unión entre láminas es más débil que en las micas y se produce por iones compensadores hidratados, generalmente Ca y Mg. Estas arcillas se forman por alteración de las micas; se puede decir que son producto de un estado más avanzado de alteración que el de las illitas; esta alteración se produce en medio ácido por lo que el mecanismo más aceptado para explicar la disminución de carga de las láminas es la hidroxilación de los oxígenos tetraédricos basales ( $O = \text{carga } 2$ ;  $OH = \text{carga } 1$ ); las láminas se abren, penetra el agua y sale K interlaminaar que es reemplazado por otros cationes compensadores hidratados. Como el agua penetra entre las láminas su expansibilidad es muy alta; por otra parte los cationes compensadores **son intercambiables** por otros cationes presentes en la solución que rodea a las partículas. Como consecuencia las superficies interlaminares participan en los fenómenos coloidales, por lo que la superficie específica total y la actividad coloidal son muy grandes. Suelen presentarse en partículas formadas sólo por vermiculita y también en partículas formadas por capas intercaladas de mica y vermiculita; otra característica destacable es su gran capacidad para fijar el K que se aplica como fertilizante.

**Esmectitas:** Estas arcillas se forman por alteración de vermiculitas o por cristalización a partir de los productos de alteración de otros minerales silicatados. Como la carga de las láminas es muy limitada la unión que producen los cationes compensadores es muy débil y no son "rígidas", es decir las láminas contiguas no están "alineadas"; el agua penetra entre las mismas con gran facilidad por lo que su expansibilidad es muy alta y los cationes compensadores interlaminares son intercambiables. La formación de esmectitas se ve favorecida por condiciones de drenaje restringido y materiales originales ricos en bases (Figura 12).

### COLOIDES ORGÁNICOS

Como ya se dijo los constituyen las sustancias húmicas a las que designaremos, para abreviar, humus. No tienen una composición química bien definida pero siempre son compuestos amorfos, de elevado peso molecular con estructura ramificada y flexible. Esta estructura determina que tengan una superficie específica muy grande. Otra característica es que poseen grupos funcionales activos (sobre todo OH, tanto fenólicos como carboxílicos) que pueden disociarse en medio acuoso generando cargas superficiales.

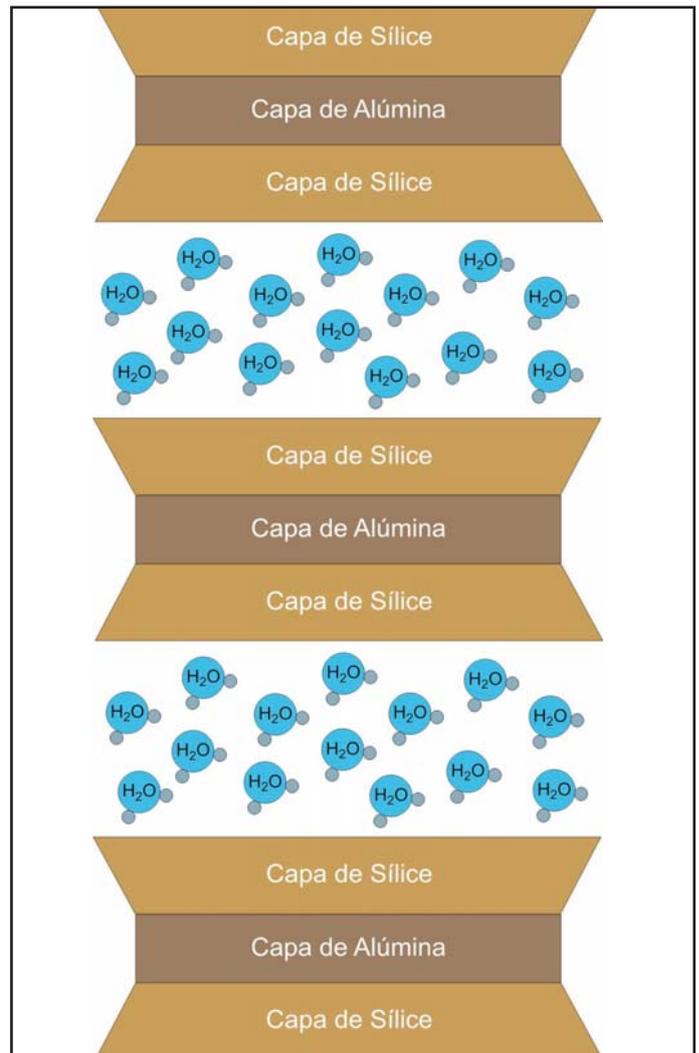


Figura 12: Estructura de la montmorillonita.

### CARGA ELÉCTRICA SUPERFICIAL DE LOS COLOIDES DEL SUELO.

#### ORIGEN

Cuando se pone en contacto con agua una muestra de arcilla, los cationes compensadores de las cargas generadas por sustitución isomórfica, que no forman parte de la red cristalina<sup>8</sup>, se disocian completamente, lo que determina que las partículas adquieran una **carga superficial** de magnitud fija e igual a la magnitud de las sustituciones isomórficas.

En los óxidos e hidróxidos se presenta una situación distinta. En el interior de la red la electroneutralidad se cumple porque las cargas del ión coordinador ( $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ ) se encuentran compensadas por la de los oxígenos (que comparten entre dos iones metálicos). Pero en la superficie de la partícula, donde se interrumpe la red cristalina aparecen cargas sin compensar. En medio anhidro, la electroneutralidad se verifica porque a los oxígenos "terminales" se unen protones. Cuando el cristal se encuen-

<sup>8</sup> El K deshidratado interlaminaar de las micas, aunque compensa cargas originadas por sustituciones isomórficas, no interviene en estos fenómenos, que son propios de la interfase sólido-líquido.

tra en contacto con el agua, estos protones pueden disociarse pero, a diferencia de los cationes que neutralizan las cargas de sustituciones isomórficas, su unión a la red es más fuerte, ya que en realidad forman parte de la misma. Por esta razón el grado de disociación depende de las condiciones del medio, sobre todo del pH. Por lo anterior la **carga superficial** de los óxidos e hidróxidos es **variable y depende del pH** del medio y en menor medida de otras condiciones (concentración del medio dispersante y naturaleza de los iones compensadores)

Una situación similar a la de los óxidos se presenta en los "bordes" de las arcillas; donde se interrumpe la lámina hay oxígenos no compensados que neutralizan su carga del mismo modo. En consecuencia la magnitud de la carga de los bordes de las arcillas es variable y depende del pH y de otras condiciones del medio. Este tipo de carga de borde es preponderante en la caolinita.

En el humus la existencia de cargas se debe a la disociación de protones de oxidrilos fenólicos y carboxílicos. La disociación de estos protones depende del pH del medio y aumenta al aumentar el pH. La magnitud de la **carga superficial del humus es variable y dependiente del pH**.

### CARGAS POSITIVAS Y NEGATIVAS

Las cargas originadas por **sustituciones isomórficas son negativas**<sup>9</sup>.

Las cargas de óxidos e hidróxidos y de los bordes de las arcillas presentan una situación diferente. Habíamos dicho que en la superficie de los cristales, donde la red se interrumpe, la electroneutralidad se cumple por la unión de protones al punto deficiente. En medio acuoso estos protones pueden disociarse, de acuerdo a las condiciones del medio, sobre todo pH, originando cargas negativas. Pero si la concentración de protones de la solución dispersante es suficientemente elevada, estos puntos pueden tomar más protones de los necesarios para alcanzar la electroneutralidad. Resumiendo: en medio acuoso las superficies de los óxidos y los "bordes" de las arcillas, pueden estar neutralizados o con carga (positiva o negativa) según la concentración de  $H^+$  del medio (pH)

El pH en el cual la carga es cero se denomina **punto isoeléctrico**, a pH mayor, la carga es negativa, y a pH inferior es positiva. El punto isoeléctrico depende del ión coordinador ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.) y del número de oxígenos coordinados. Así ciertos grupos con  $Al^{3+}$  pueden tener carga positiva a pH 7; los unidos a  $Si^{4+}$  siempre tienen carga negativa, por lo menos dentro de los rangos de pH comunes en los suelos.

Si consideramos un cristal de arcilla, por lo precedente, a un pH dado pueden coexistir cargas superficiales positivas y negativas.

### CARGA NETA

La carga neta de un material es el resultado del ba-

lance entre cargas negativas y positivas.

La caolinita debe la mayor parte de sus cargas a los grupos de bordes, razón por la que a pH bajo presenta carga neta positiva. Lo mismo sucede con los óxidos e hidróxidos de Fe y Al (carácter anfótero)

En el caso de la illitas, vermiculitas y esmectitas la carga neta es siempre negativa ya que la mayor parte de las cargas son debidas a sustituciones isomórficas (que son siempre negativas y permanentes); no obstante, al bajar el pH en los bordes disminuyen las cargas negativas y tienden a aparecer las positivas.

En el humus, aunque existen grupos activos que pueden originar carga positiva, en el rango de pH habitual de los suelos, los OH carboxílicos y fenólicos son siempre mayoritarios por lo que la carga neta es siempre negativa, pero la magnitud de la misma varía mucho con las variaciones de pH.

En los suelos lo normal es que haya más de un material coloidal; por ejemplo que la arcilla predominante sea del tipo 2:1 no expansible, con cantidades menores de arcillas expansibles y de óxidos y un cierto porcentaje de humus. Esta heterogeneidad de material coloidal determina que, aunque predominen los coloides de carga permanente, el suelo presente ciertas propiedades y comportamiento que se deben a la presencia de cargas variables.

## INTERACCIÓN ENTRE LAS FASES SÓLIDA Y LÍQUIDA

### DOBLE CAPA ELÉCTRICA

En un medio acuoso la disociación de iones de la superficie de las partículas de arcilla determina que las mismas adquieren carga eléctrica. Esto se debe a que, a diferencia de las soluciones verdaderas, los "iones negativos" formados por esta disociación no pueden reordenarse en el seno del líquido de modo tal de alejarse lo más posible unos de otros ya que se hallan unidos a la red cristalina. Los campos eléctricos de cada carga interactúan con los de otras vecinas dando origen a un campo eléctrico combinado que se sitúa en la capa de líquido adyacente a la superficie cargada. La consecuencia de esto es que los iones positivos disociados tampoco se distribuyen homogéneamente en el seno del líquido.

Así, en una suspensión coloidal se puede distinguir:

- a) Partículas cuya superficie está cargada (por ejemplo negativamente), llamadas micelas.
- b) Una capa líquida adyacente a las mismas donde se concentran iones de signo contrario (positivo) atraídos por el campo eléctrico de la partícula, llamada solución micelar o solución de interfase.
- c) El seno del líquido dispersante donde la composición iónica no está influenciada por el campo eléctrico de la partícula, llamada solución intermicelar o simplemente solución.

9 Hay sustituciones que generan cargas positivas pero normalmente el balance favorece a las negativas.

En el sistema, la atracción electrostática que ejerce la partícula sobre los iones del signo contrario no es la única fuerza que actúa sobre los mismos. Además, los iones tienden a difundir hacia el seno del líquido donde la concentración de los mismos es inferior. Resumiendo: existen dos fuerzas, por una parte la adsorción a la partícula (electrostática) y por otra, la de difusión hacia puntos de menor concentración.

La distribución de los iones en la capa del líquido adyacente a la partícula es el resultado de una situación de equilibrio entre estas dos fuerzas. La distribución es similar a la de las moléculas gaseosas en la atmósfera terrestre, la concentración de iones positivos disminuye en función de la distancia a la superficie de la partícula cargada (Figura 13).

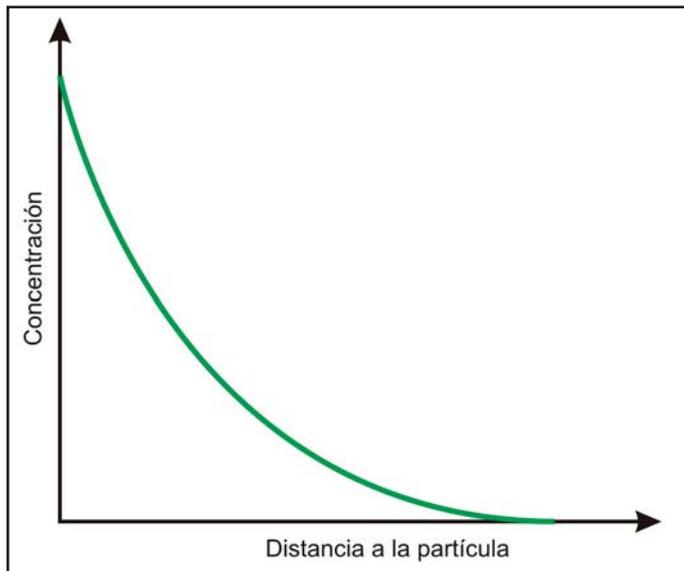


Figura 13: Concentración de contraiones vs. distancia a la partícula coloidal.

Al conjunto formado por la **superficie cargada y la "nube" de contraiones se lo denomina doble capa eléctrica difusa**. En la Figura 13 se representa una situación teórica que no se presenta en los suelos. En el suelo las partículas no están suspendidas en agua pura sino en una solución de sales, por lo que el gráfico de concentración de iones vs. distancia a la partícula es el que se presenta en la Figura 14.

En la fase líquida dispersante distinguimos dos zonas:

- a) **La solución intermicelar:** donde la concentración de cationes y aniones es igual debido a que en ella no ejerce efecto el campo eléctrico de la micela (partícula coloidal).
- b) **La solución micelar o solución de interfase:** donde la concentración de contraiones<sup>10</sup> decrece desde la partícula hacia la solución intermicelar y la de coiones decrece desde la solución intermicelar hacia la partícula (adsorción negativa) Esta porción del líquido donde se localiza un exceso de contraiones de igual magnitud que la de la carga

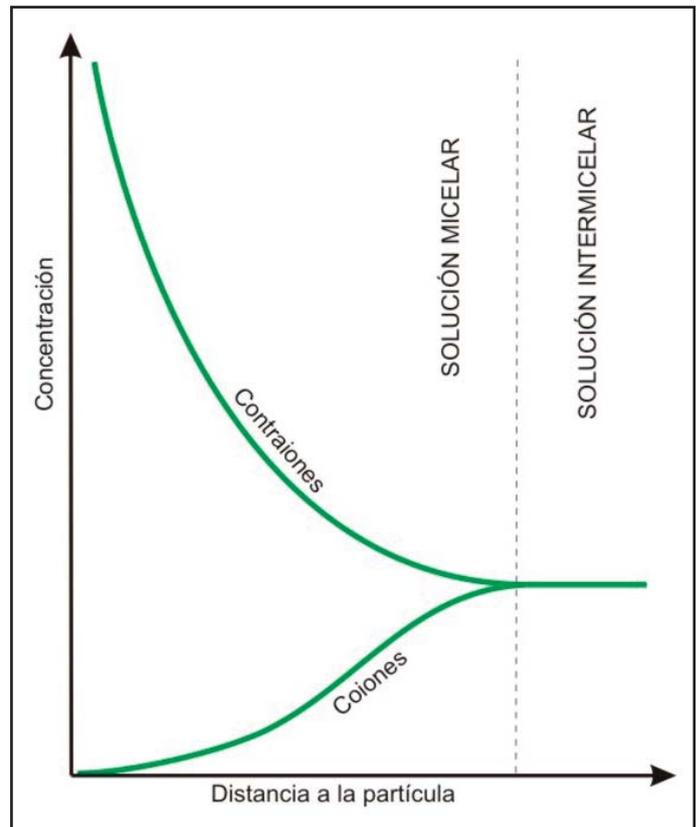


Figura 14: Concentración de contraiones y coiones.

de la superficie, constituye una de las "capas" de la doble capa eléctrica. La otra "capa" está dada por la superficie cargada del sólido.

### FACTORES QUE AFECTAN LA CONFIGURACIÓN DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La electroneutralidad del sistema coloidal exige que el conjunto de contraiones en exceso represente una cantidad de carga igual a la carga de la superficie de la partícula; pero este conjunto de contraiones puede ocupar una porción del líquido circundante mayor o menor, lo que lleva a que la solución de interfase – y por ende la doble capa eléctrica – sea más ancha o más delgada. Del espesor de la doble capa eléctrica dependen otras propiedades del suelo, tanto físicas como químicas.

Hay una serie de factores que determina como se distribuye el exceso de contraiones en la proximidad de las partículas:

#### Concentración

Si la concentración de la solución intermicelar aumenta (por ejemplo, pérdida de agua por evaporación, agregado de electrolitos) la tendencia de los iones de difundir desde la cercanía de la partícula hacia la solución dispersante disminuye (menor gradiente de concentración); si recordamos que los contraiones están sometidos a dos fuerzas opuestas: la fuerza de

<sup>10</sup> Contra-iones: carga de signo contrario a la de la partícula; co-iones carga de igual signo a la de la partícula.

difusión y la atracción electrostática de la superficie cargada de las partículas, esta alteración de la concentración rompe el equilibrio entre ambas fuerzas, los contraiones se aproximan más a la superficie y, en consecuencia, el espesor de la doble capa eléctrica disminuye (Figura 15).

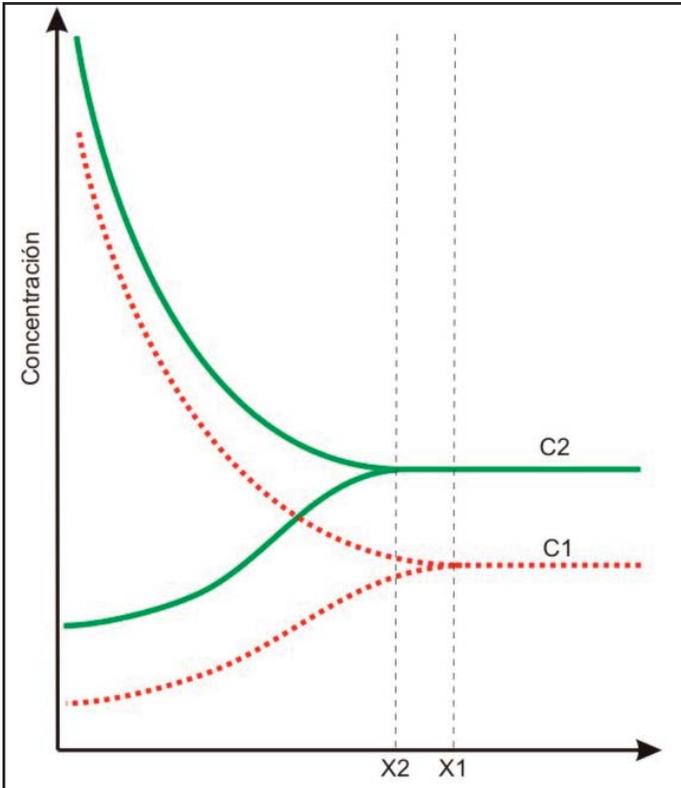


Figura 15: Espesor de la doble capa para dos concentraciones diferentes de la solución intermicelar.

### Valencia de los contraiones

Cuando mayor sea la valencia de los contraiones, mayor será la atracción electrostática que ejerce la partícula ( $F \sim q \times q$  – Ley de Coulomb). Por lo tanto a igualdad de concentración de la solución intermicelar, el espesor de la doble capa es menor cuando la valencia de los contraiones es mayor (Figura 16).

### Radio hidratado de los contraiones<sup>11</sup>

Cuanto menor sea la "distancia de máxima aproximación" de un contraión a la superficie cargada, mayor será la fuerza eléctrica ( $F \sim 1/d^2$  ley de Coulomb) y por ende disminuirá el espesor de la doble capa. Así tenemos que: En la serie de contraiones monovalentes:

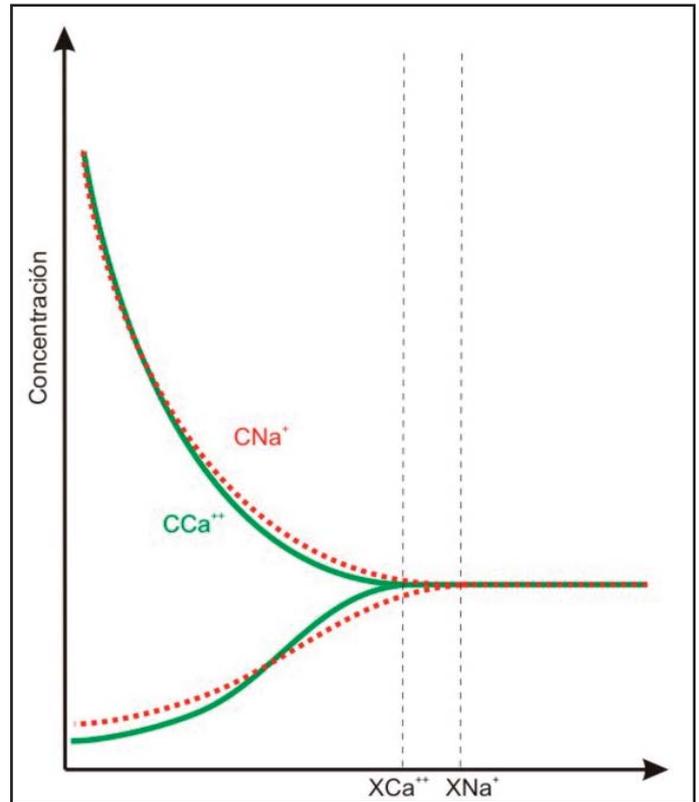
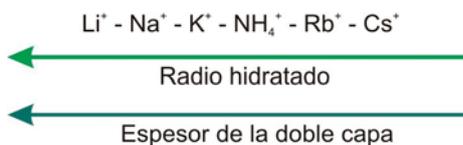
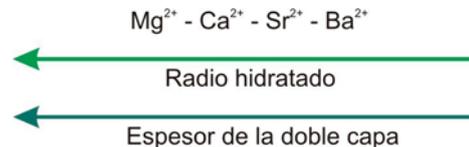


Figura 16: Espesor de la doble capa a igual concentración para iones con distinta valencia.

El radio hidratado y los espesores de las doble capa que generan crecen del Cs al Li.

En la serie de contraiones bivalentes:



El radio hidratado y los espesores de las doble capa que generan crecen del Ba al Mg.

En todos los casos, si bien el espesor de la doble capa varía, la cantidad de contraiones en exceso por unidad de superficie permanece constante y es igual a la densidad de carga de la partícula. En cualquiera de las situaciones de las Figuras 15 y 16 la superficie comprendida entre las líneas de contra y coiones representa la densidad de carga del coloide.

### TEORÍA DE LA ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

Si se observa con un ultramicroscopio una suspensión coloidal estable o peptizada diluida<sup>12</sup> se ve que las partículas sólidas se mueven erráticamente. Este movimiento, llamado movimiento Browniano, se debe a la agitación térmica de las moléculas del líquido que chocan contra ellas imprimiéndoles movimiento. En esta situación de suspensión estable

11 Se considera el radio hidratado porque en medio acuoso los iones se solvatan – atraen moléculas de agua. A igualdad de carga de una serie de iones, el radio hidratado es mayor cuanto más pequeño es el radio iónico del ión anhidro.

12 Ya dijimos que el suelo es una suspensión muy concentrada, pero los fenómenos coloidales se estudian en suspensiones diluidas.

o peptizada las partículas sólidas chocan entre sí, pero los choques son elásticos y después del choque se separan. Si se agrega una cierta cantidad de electrolitos a la suspensión, los choques entre partículas comienzan a ser plásticos y las partículas se unen entre sí formando flóculos.

La teoría actual de la estabilidad coloidal explica estos hechos analizando las fuerzas a que están sometidas las partículas en el sistema.

### Fuerzas de repulsión

Con bajas concentraciones de electrolitos en la fase dispersante, el sistema es estable; cuando dos partículas se aproximan se genera una fuerza de repulsión, ya que ambas se hallan rodeadas de una atmósfera de cationes (de igual signo – positivo) que impide que se acerquen entre sí.

Como se vio, cuando la concentración de electrolitos del líquido dispersante es baja la doble capa eléctrica es ancha, está expandida. Cuando la concentración aumenta, la doble capa se comprime, en este caso se forman flóculos y el sistema comienza a perder estabilidad.

En la Figura 17 se esquematiza la configuración de las dobles capas de dos partículas y la distancia entre las mismas y de sus nubes en dos situaciones de concentración.

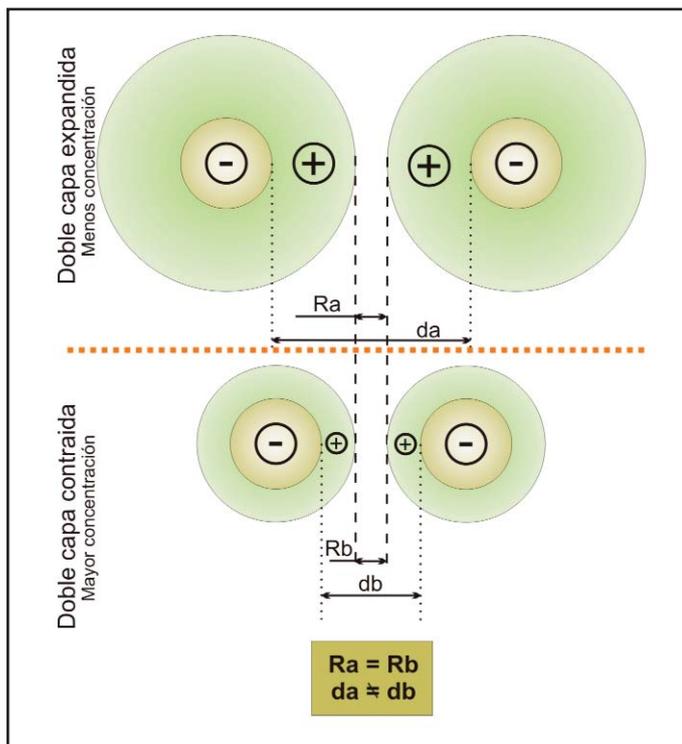


Figura 17: Distancia de las partículas con la doble capa eléctrica expandida y contraída.

Si consideramos que al aproximarse las partículas las nubes catiónicas no se deforman y que las cargas que generan la fuerza repulsiva se sitúan en la superficie de las respectivas nubes catiónicas, en los dos casos esquematizados la fuerza repulsiva es de igual magnitud, pero no lo es la distancia entre las partículas;

en la situación (b), con mayor concentración, las dos partículas están más próximas.

En la Figura 18, se grafica la energía de repulsión (debida a la fuerza de repulsión) vs. la distancia entre partículas en las dos situaciones de concentración.

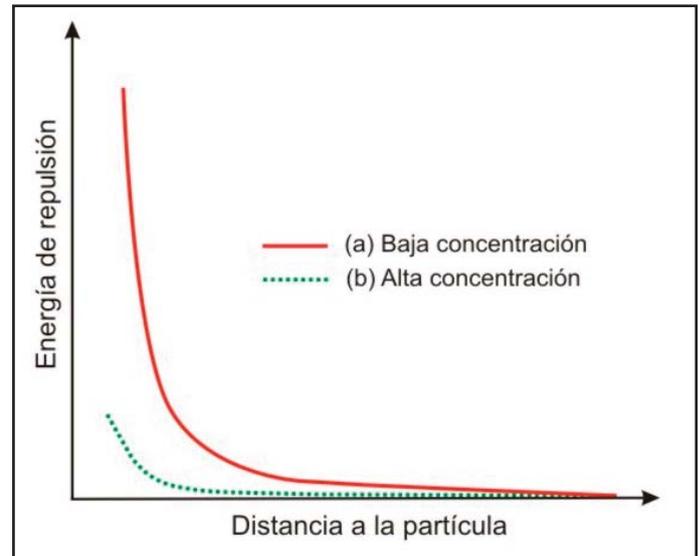


Figura 18: Energía de repulsión vs. distancia a la partícula.

Cuando la concentración de electrolitos es baja (doble capa expandida) la energía de repulsión es significativa a distancia interparticulares grandes e impide que las partículas se aproximen mucho durante el choque. Cuando la concentración es alta, las partículas pueden aproximarse mucho entre sí antes de que la energía de repulsión sea significativa. La energía eléctrica de repulsión está en función inversa al cuadrado de la distancia (Ley de Coulomb) entre las respectivas "nubes" de cationes.

### Fuerzas de atracción

Si las partículas se unen (floculan) cuando la concentración es alta, deben existir fuerzas de atracción, de lo contrario la única diferencia entre la situación (a) y la (b) sería un acercamiento mayor o menor, pero las partículas se separarían después de la colisión en ambas situaciones.

Estas fuerzas de atracción son las de *Van der Waals* y son significativas cuando dos partículas se encuentran muy próximas, ya que su magnitud está en relación inversa a la tercera potencia de la distancia que las separa (cuando se consideran partículas de tamaño coloidal) Esta energía es prácticamente independiente de la concentración de electrolitos, y de la configuración de la doble capa (Figura 19).

Superponiendo las Figuras 18 y 19 se obtienen las energías netas para la situación (a) baja concentración y (b) alta concentración (Figuras 20 y 21).

En la situación de la Figura 20, las partículas **no floculan** porque la energía de repulsión es alta cuando las partículas se encuentran poco próximas y las obliga a separarse antes de alcanzar la aproximación

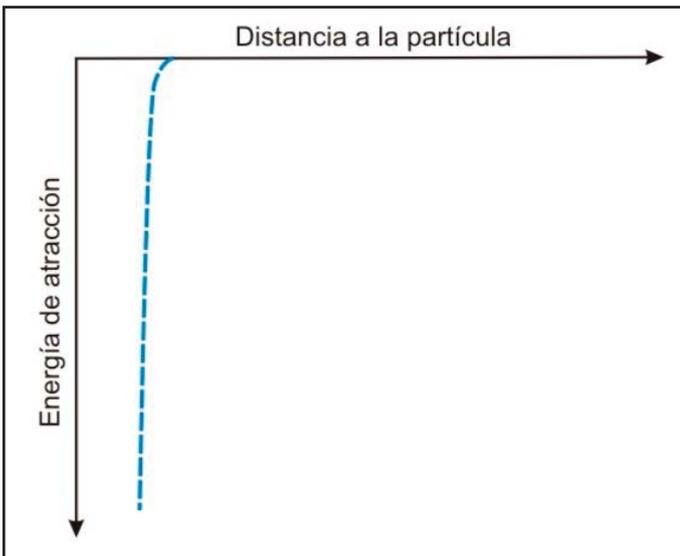


Figura 19: Fuerza de atracción vs. distancia a la partícula.

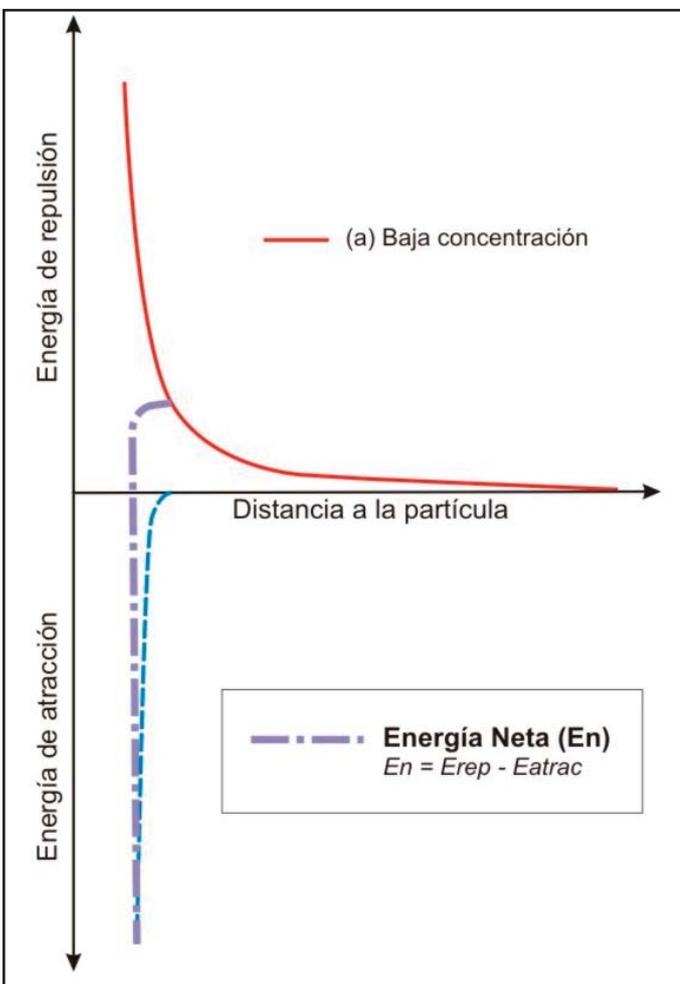


Figura 20: Energía de repulsión, atracción y neta para el caso de baja concentración de electrolitos en la solución intermicelar.

suficiente para que la energía de atracción sea dominante, la suspensión se mantiene estable.

En la situación de la Figura 21, al acercarse las partículas la energía de atracción se manifiesta antes que la de repulsión y las partículas se unen, **la suspensión flocula**.

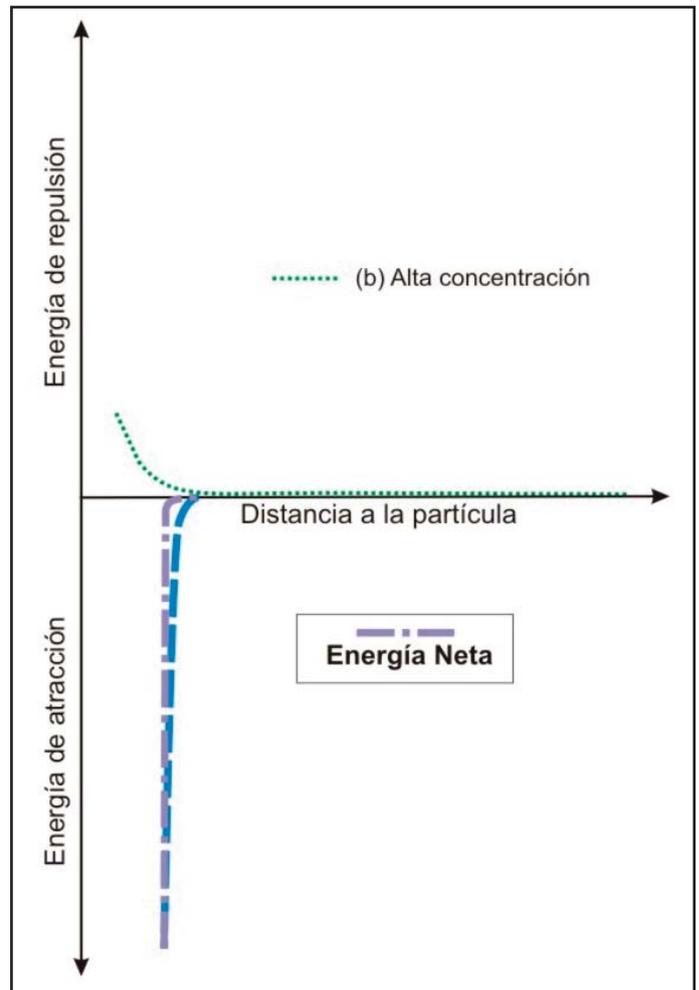


Figura 21: Energía de repulsión, atracción y neta para el caso de alta concentración de electrolitos en la solución intermicelar.

Realmente en el primer caso algunas partículas (muy pocas) alcanzarán a aproximarse lo suficiente como para que sea efectiva la energía de atracción. Esto se debe a que en el sistema hay un tercer tipo de energía que es la energía cinética que tienen las partículas debido a la agitación térmica de las moléculas del líquido.

La energía cinética es función de la velocidad. Las moléculas del líquido chocan con las partículas dispersas; en un momento dado un cierto número de moléculas de agua chocan contra una partícula pero la distribución de los choques no es homogénea en toda la superficie. La dirección, sentido y velocidad de movimiento de la partícula estará determinada por la distribución de los choques de las moléculas del líquido. La velocidad resultante de alguna de las partículas será lo suficientemente alta como para que su energía cinética supere la energía de repulsión permitiendo un acercamiento dentro del rango de energía neta de atracción (Figura 22)

En realidad, el fenómeno de floculación por agregado de electrolitos es gradual, a medida que aumenta la concentración aumenta el número de choques entre partículas que producen flóculos.

Salvo condiciones excepcionales (encharcamiento y

batido por lluvia) el sistema coloidal del suelo se presenta como una suspensión muy concentrada, en la que la fase dispersa (partícula) se encuentra rodeada por una película de líquido de espesor variable según el contenido hídrico del suelo. En el líquido que rodea a la partícula, una porción corresponde a la solución micelar – agua adsorbida – y el resto corresponde a la solución intermicelar. En esta condición la energía que tiende a acercar las partículas no se origina en la energía cinética producto del movimiento browniano, sino en las fuerzas capilares propias de suelos insaturados de agua. Las fuerzas de repulsión y atracción operantes entre partículas son las mismas que las analizadas para una suspensión diluida.

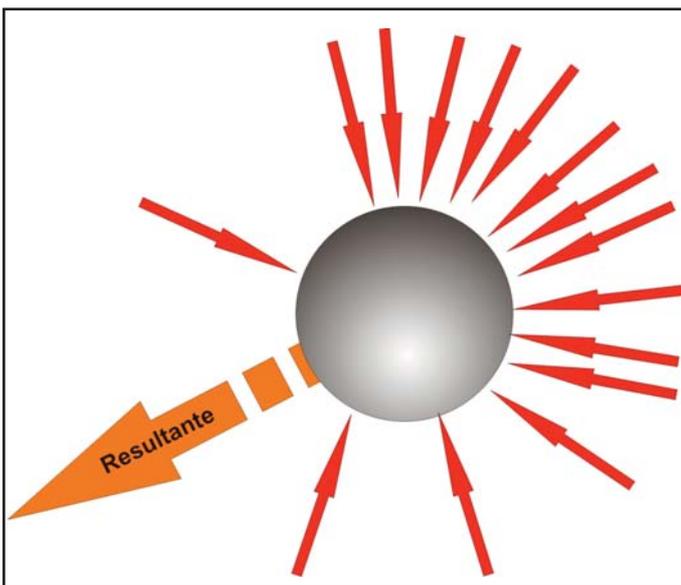


Figura 22: Esquema de los choques que ocurren entre las moléculas de líquido y la partícula dispersa.

## FACTORES QUE PRODUCEN FLOCULACIÓN

### Concentración de electrolitos

En el punto anterior se explicó por qué este factor produce floculación. Resta agregar que el efecto del agregado de electrolitos puede conseguirse de dos formas:

- a) El electrolito agregado contiene iones iguales a los contraiones, por ejemplo *arcilla sódica* +  $\text{NaCl}$
- b) El electrolito agregado contiene electrolitos distintos a los contraiones, por ejemplo *arcilla sódica* +  $\text{CaCl}_2$

En el caso (a) la floculación se debe al aumento de concentración, y en el caso (b) la floculación se debe a dos efectos concurrentes (ambos contribuyen a la contracción de la doble capa), Estos son:

- b1)** Un aumento de la concentración.
- b2)** Un reemplazo parcial de los contraiones originales por una cantidad equivalente de contraiones de mayor valencia del electrolito agregado.

Este segundo efecto (b2) permite enunciar una regla respecto al poder floculante de los electrolitos: "el poder floculante de un electrolito está determinado por la valencia de su ión de signo contrario al de la carga de las partículas coloidales".

Otra regla que se puede enunciar es la siguiente "si se compara el poder floculante de dos iones de igual valencia, es mayor el del ión de menor radio hidratado" (comprime más la doble capa).

El poder floculante se mide por el "valor de floculación" que es la cantidad o concentración mínima necesaria de un electrolito para producir floculación visible en un tiempo dado.

Las dos reglas anteriores son válidas cuando el contraión agregado es "indiferente o inerte"<sup>13</sup>. Entre los cationes que se apartan de ellas en el suelo tenemos:

**El cobre y otros cationes polivalentes:** que en concentraciones muy bajas floculan las suspensiones de humus porque reaccionan con varios grupos cargados negativamente de las macromoléculas húmicas formando complejos órgano-metálicos (tipo quelato). En este caso además de disminuir la carga superficial la forma de la partícula se altera.

**El hidrogenión:** a pesar de que su carga es +1 tiene un poder floculante similar al de un catión trivalente. Este comportamiento anormal se explica por lo siguiente: en los bordes de arcillas, óxidos coloidales y en el humus el protón ( $\text{H}^+$ ) es el "ión determinante del potencial", su concentración determina que los sitios superficiales de los óxidos y de los bordes de las arcillas tengan carga positiva, neutra o negativa y que los grupos oxidrilo de las moléculas húmicas estén disociados (cargados negativamente) o no disociados (carga neutra).

Se debe tener presente que el comportamiento coloidal sólo se presenta cuando hay cargas superficiales. Por ejemplo, en sistemas coloidales simples, constituidos por un solo tipo de sólido anfótero como la gibsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  la concentración de hidrogeniones de la fase dispersante (líquida) condiciona la existencia de la suspensión, además del signo de la carga de las partículas dispersas (Figura 23)

Además, en las arcillas o en las mezclas de distintos materiales coloidales (como en el suelo), el incremento de la concentración de  $\text{H}^+$  tiende a incrementar el efecto de floculación mutua.

### Floculación mutua

Cuando se mezclan dos suspensiones que contienen partículas de signos opuestos, se produce floculación por la atracción de partículas positivas y negativas.

Las arcillas pueden tener en una misma partícula cargas positivas y negativas. Al aumentar la concentración de protones, por agregado de un ácido, aumentan los sitios de borde (cargas variables) cargados positivamente, que se unen a las superficies

13 Un ión es inerte o indiferente cuando la atracción que ejerce sobre él el sólido es meramente electrostática.

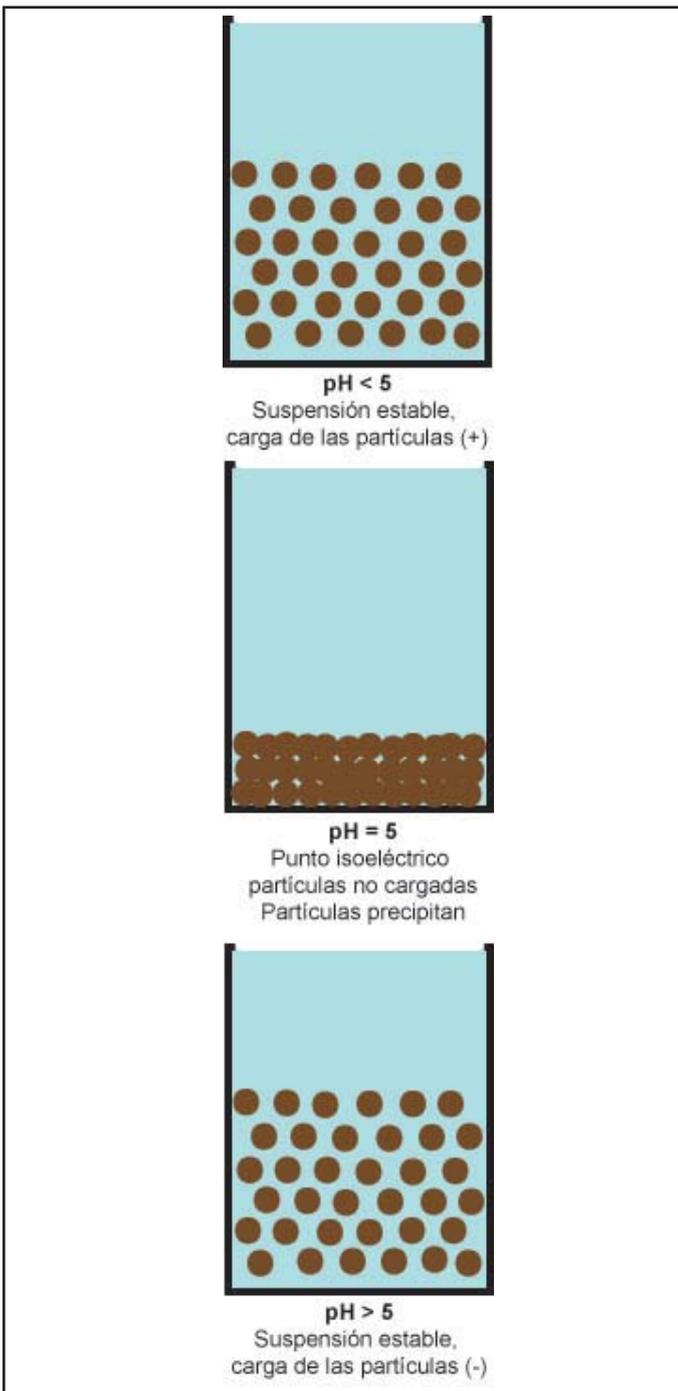


Figura 23: comportamiento de un sólido anfotero ante cambios de pH.

planas cargadas negativamente (cargas permanentes por sustitución isomórfica) formando flóculos (Figura 24); este es un caso particular de floculación mutua, que se produce por uniones cara-borde.

El efecto contrario al agregado de ácidos, la alcalinización del medio, anula la floculación mutua.

- En los suelos sódicos alcalinos la fracción coloidal se encuentra dispersa por dos efectos concurrentes:
  - a) El predominio del catión  $\text{Na}^+$  como contraión

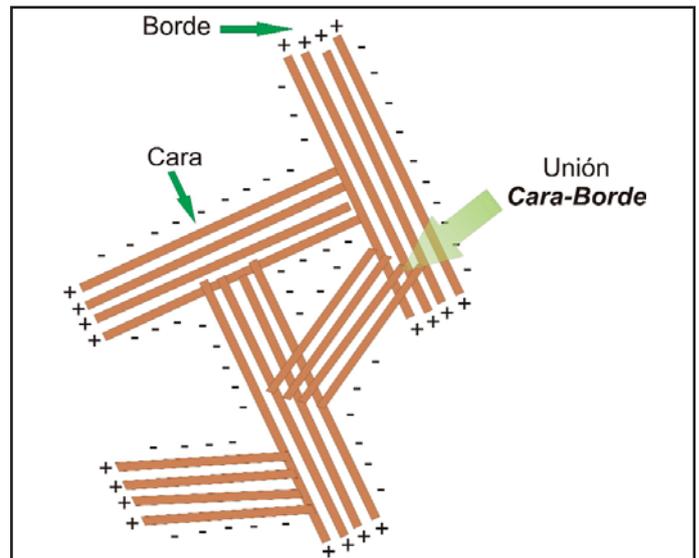


Figura 24: unión cara-borde de las arcillas.

(monovalente) que expande la doble capa impidiendo la floculación por fuerzas de van der Waals.

- b) La fuerte alcalinidad del suelo (pH alto) determina que los bordes de las arcillas estén cargados negativamente, lo que impide la floculación mutua.

- En los laboratorios de análisis de suelos los mismos efectos de la alcalinidad y del sodio se aplican para determinar la composición granulométrica. El último paso previo a la separación de las distintas fracciones consiste en la agitación de la muestra de suelo en una solución de un compuesto de sodio fuertemente alcalino (por ejm. hexametáfosfato de sodio<sup>14</sup>)

## INTERCAMBIO IÓNICO

La doble capa eléctrica formada por la partícula cargada y los iones compensadores es en conjunto eléctricamente neutra. Esto implica que los contraiones adsorbidos no se pueden quitar pero sí reemplazar por otros presentes en la solución intermicelar, siempre que el intercambio sea equivalente (para mantener la electroneutralidad), por ejemplo intercambiar dos iones  $\text{Na}^+$  por un ión<sup>15</sup>  $\text{Ca}^{2+}$ .

El fenómeno de intercambio iónico es de mucha importancia en el suelo, citamos algunos ejemplos:

- Los cationes metálicos adsorbidos pueden pasar a la solución y ser tomados por las plantas al intercambiarse por  $\text{H}^+$  liberados por las raíces.
- Nutrientes catiónicos, como el K, aplicados en fertilizantes pueden almacenarse en el suelo (reemplazando a otros adsorbidos), para luego ser tomados por las plantas en la forma explicada en el ejemplo anterior.

14 Cuando se usa este compuesto, hay un tercer factor que favorece la dispersión de las partículas: el ión fosfato que reacciona con las cargas positivas de los bordes formando complejos de nivel interno que revierten el signo de la carga; posteriormente volveremos a considerar este proceso.

15 En el caso de los suelos, a menos que se especifique lo contrario consideraremos intercambio iónico = intercambio de cationes.

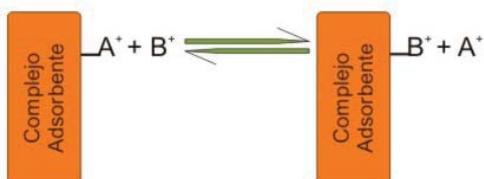
- La adición de agua de riego con mucho sodio en solución, puede llegar a "sodificar" el suelo por acumulación del mismo en la doble capa. En este caso el intercambio es desfavorable ya que como vimos, el sodio tiende a dispersar las partículas confiriendo propiedades físicas poco favorables.

## VELOCIDAD DE INTERCAMBIO

En suspensiones diluidas, como las que se consiguen en laboratorio, la velocidad de intercambio es muy alta y el equilibrio entre la fase adsorbida y la fase en solución se alcanza en pocos minutos, ya que la superficie de las partículas está accesible a toda la solución intermicelar. Pero en condiciones de campo esta situación no se presenta debido, por una parte, a que los iones agregados al suelo en un punto dado (por ejemplo un gránulo de un fertilizante) deben trasladarse a través de finas películas de líquido para llegar a la superficie de las partículas coloidales; además este transporte no es una difusión libre y sencilla, sino que se produce "a saltos": los iones se mueven hacia puntos donde su concentración es menor pero van intercambiando y estableciendo equilibrio con las superficies intercambiadoras que encuentran a su paso a medida que avanzan, por lo que la situación de equilibrio o cuasi equilibrio demora en alcanzarse. Por otra parte, la unión entre partículas (floculación) dificulta el avance. En general, cuanto mayor sea el contenido hídrico del suelo, más rápidamente se tenderá al equilibrio y a la homogeneización de condiciones.

## EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO

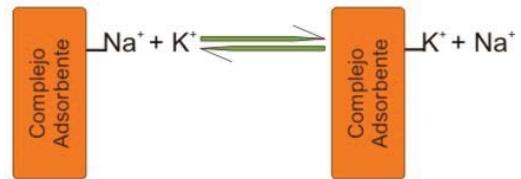
Si cuando se agrega un electrolito a la solución intermicelar el sistema responde intercambiando parte de los cationes que están retenidos por el complejo adsorbente<sup>16</sup> por una parte de los cationes agregados, debe existir una relación de equilibrio entre la composición de la solución intermicelar y la solución micelar. Esta relación se puede esquematizar de la siguiente forma.



Con frecuencia al referirnos a este fenómeno lo llamamos reacción de intercambio, aunque el proceso no es una reacción, al menos en el sentido químico.

Para poder predecir qué cambios se producirán en el suelo como resultado de ciertas prácticas agronómicas, como ser la aplicación de fertilizantes o de agua de riego, resulta conveniente y útil establecer ecuaciones que definen esta relación de equilibrio entre la fase adsorbida y la fase en solución.

En el siguiente ejemplo consideramos una situación donde se intercambian iones de igual valencia:



Si medimos las cantidades adsorbidas ( $\gamma$  en  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) y las que están en solución ( $C$  en  $\text{cmol}/\text{litró}$ ) y establecemos relación entre ellas encontraremos:

$$\frac{\gamma_{\text{Na}}}{\gamma_{\text{K}}} \sim \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{K}}}$$

$\sim$ : proporcional

Si el complejo de intercambio del suelo no tuviera ninguna preferencia por uno u otro ión, el intercambio sería totalmente reversible, la constante de proporcionalidad sería igual a 1 y el fenómeno estaría representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\gamma_{\text{Na}}}{\gamma_{\text{K}}} = \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{K}}}$$

Normalmente en los suelos no se da esta situación, ya que por la "geometría" exterior de los cristales de arcilla suele haber una cierta preferencia o selectividad por el K; en consecuencia la constante es algo menor que 1; es decir que si tenemos en solución igual concentración de iones Na que de iones K, en el complejo de cambio tendremos más cantidad de iones K que de iones Na. En otros casos la selectividad se debe a afinidad química u otras causas. Pero, en general: *Cuanto más se aleja la constante del valor 1, tanto más irreversible es el intercambio, o lo que es lo mismo, tanto mayor es la selectividad o preferencia del complejo de cambio por uno de los iones que intervienen en el proceso.*

Estas **constantes de reversibilidad o selectividad** no son universales, varían entre suelos, por lo que lo más correcto es determinarlas empíricamente para cada tipo de suelo.

En los intercambios en que intervienen iones de distinta valencia, influyen otros factores además de la relación de concentraciones de los iones en la solución.

Un ejemplo es el valor RAS (relación de adsorción de sodio) que se basa en la ecuación de Gapón que establece la relación existente entre iones mono y divalentes en solución y en la fase adsorbida (intercambiable)

El RAS se usa para juzgar la calidad del agua de riego; la calificación del agua se basa en el pronóstico de la relación entre iones mono y di valentes intercambiables que tendría el suelo cuando la composición de la solución sea

<sup>16</sup> Se denomina complejo adsorbente o complejo de intercambio al conjunto de materiales de la fase sólida capaz de adsorber e intercambiar cationes.

igual a la del agua de riego<sup>17</sup>.

Otra aplicación del RAS es la estimación del porcentaje de Na intercambiable del suelo a partir de la composición de la solución del suelo<sup>18</sup>.

### INTERCAMBIOS IRREVERSIBLES Y COMPLEJOS DE SUPERFICIE EN NIVEL INTERNO E EXTERNO

Como vimos el grado de reversibilidad de las reacciones de adsorción de cationes depende de la selectividad que tenga el complejo adsorbente por determinado ión. Cuando la selectividad es elevada y un determinado ión es adsorbido en forma irreversible deja de ser intercambiable.

Si analizamos la ecuación para dos iones, uno de los cuales ha reemplazado irreversiblemente al otro:

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_r} = \frac{10^n C_i}{C_r}$$

donde:

- g = Cantidad adsorbida
- C = Cantidad en solución.
- r = Ión reemplazado.
- i = Ión adsorbido irreversiblemente.
- $10^n$  = Constante de selectividad por el ión "i" (adsorbido irreversiblemente), siendo "n" un número grande.

vemos que:

- 1º) Del total de iones "i" del sistema (suelo), la mayor parte está adsorbida, y una pequeñísima parte queda en solución.
- 2º) Del total de iones "r" del sistema (suelo), la mayor parte está en solución y una ínfima parte está adsorbida.

La explicación de este fenómeno reside en la naturaleza y energía de las uniones entre las cargas superficiales y los iones.

- **Cuando un ión está adsorbido en forma completamente reversible respecto a otro (constante,  $10^n = 1$ ) ambos iones hidratados están retenidos por atracción electrostática con igual y muy baja energía y son absolutamente intercambiables uno por otro.**
- **Cuando un ión A está retenido muy selectivamente, en forma casi absolutamente irreversible respecto a otro B, la constante será  $1 \ll \dots \ll \ll \ll 10^n$  ó  $10^n \gg \dots \gg \gg \gg 1$ .**  
**El ión A deshidratado está retenido, porque comparte electrones con la superficie del sólido, con**

**muy alta energía de unión; en cambio el ión B hidratado está retenido por atracción electrostática con muy baja energía de unión. El ión A es casi absolutamente no intercambiable por el ión B.**

**El ión A prácticamente forma parte de la superficie del sólido integrando un complejo de superficie en nivel interno, en cambio el ión B está en la solución de interfase integrando un complejo de superficie en nivel externo**

Los procesos de adsorción irreversible tienen mucha importancia para:

#### La nutrición de las plantas

- **Fijación de Potasio por Illitas abiertas :** en algunos suelos de antigua historia agrícola, a causa de la continua extracción de los cultivos, el K (**deshidratado**) interlaminar que formaba parte del cristal de las illitas y otras micas coloidales fue liberándose; en los bordes de los paquetes arcillosos las laminas se separaron permitiendo el acceso de agua y otros cationes compensadores **hidratados**. En estas condiciones el nivel de concentración de K en la solución del suelo es insuficiente para producir niveles aceptables de rendimientos en un sistema agrícola tecnificado. Cuando se pretende elevar los rendimientos por fertilización potásica, no hay respuesta de los cultivos. Esto se debe a que en contacto con una solución de alta concentración de K, la arcilla tiende a recuperar el K perdido, a la vez que las láminas vuelven a cerrarse con expulsión de agua. Los iones K deshidratados recuperados (interlaminares) están adsorbidos irreversiblemente, lo que determina que la concentración de K en la solución del suelo sea muy baja (muy baja disponibilidad)
- **Formación de complejos organo-metálicos (tipo quelato) por el humus:** Recordemos que las plantas necesitan distintas cantidades de los diferentes nutrientes, de algunos requieren mucho (macronutrientes) y de otros requieren poco (micronutrientes); también requieren que las relaciones de concentración entre todos ellos sea adecuada, de lo contrario se producen antagonismos y deficiencias inducidas. La capacidad de los grupos ácidos de las macromoléculas de sustancias húmicas para formar complejos (tipo quelato) con cationes metálicos polivalentes, en los que el catión está muy fuertemente unido "agarrado" a la molécula orgánica contribuye (otros fenómenos también lo hacen) a la satisfacción de estos requerimientos. En general todos los micronutrientes ca-

17 Si continuamente se adiciona la misma agua de riego, llega un momento en que la composición de la solución del suelo (cuando se encuentra saturado de agua) es igual a la del agua de riego.

18 El análisis de la composición de la solución es más simple y menos oneroso que la capacidad de intercambio y el sodio intercambiable que veremos con posterioridad.

tiónicos (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, etc.) intervienen en reacciones de este tipo.

La formación de complejos órgano-metálicos puede tanto aumentar la disponibilidad, como reducirla; en última instancia los factores determinantes para que se produzca uno u otro efecto es el tamaño de la molécula orgánica y la estabilidad del complejo formado por un catión dado respecto a la estabilidad de los complejos de otro u otros cationes. Daremos algunos ejemplos:

- **Aumento de disponibilidad de Fe fertilizante en suelos calcáreos:** La deficiencia de Fe – “*clorosis férrica*” – es común en estos suelos, sobre todo en especies vegetales sensibles. En realidad, el problema no radica en la falta de Fe disponible en el suelo, sino que la alcalinidad de la savia de la planta impide el transporte y metabolismo del Fe; es más, las hojas cloróticas suelen tener concentraciones totales de Fe más elevadas que las normales. Uno de los recursos para solucionar el problema consiste en la aplicación al suelo (o foliar) de EDTA-Fe, que es un quelato comercial soluble de bajo peso molecular; esta práctica no aumenta la concentración de Fe en la solución del suelo, sino que la planta absorbe el complejo completo (de molécula pequeña) y lo transporta hacia los puntos donde el Fe es requerido. Otro posible recurso es la aplicación de enmiendas orgánicas que al descomponerse generan sustancias orgánicas naturales de bajo peso molecular capaces de “complejar” el Fe ya presente en el suelo<sup>19</sup>.
- **Control natural de la toxicidad de Fe y Mn en suelos orgánicos ácidos:** en los suelos orgánicos estas toxicidades son poco frecuentes, debido a la formación de complejos entre el catión potencialmente tóxico y sustancias húmicas de alto peso molecular. (Estos complejos de molécula grande no son tomados por las raíces).
- **Deficiencia de Fe inducida por exceso de Cu en suelos arenosos:** en huertos frutales establecidos en suelos arenosos desprovistos de materia orgánica, el uso continuo de fungicidas cúpricos (caldo bordelés) puede originar deficiencia de Fe inducida por el exceso de Cu. El problema puede solucionarse o prevenirse con la incorporación de enmiendas orgánicas: la estabilidad de los complejos humus-Cu es mayor que la de los complejos humus-Fe, lo que produce secuestro de Cu con el correspondiente abatimiento relativo de su concentración en solución.

## La calidad ambiental

- Las complejas actividades humanas incorporan al suelo elementos que amenazan la calidad ambiental. Estas adiciones pueden ser la consecuencia de prácticas agrícolas (uso de pesticidas, abonos orgánicos elaborados con residuos contaminados municipales, de ganadería industrial u otras industrias, etc) o de vaciado de residuos y aguas o de lluvia y/o polvo atmosférico contaminados. Cuando los elementos contaminantes son cationes metálicos que pueden formar complejos como los descritos precedentemente, el suelo tiene una cierta capacidad de secuestrarlos, evitando su transmisión a los vegetales y a las aguas subterráneas y superficiales. Los problemas sobrevienen cuando se sobrepasa la capacidad del suelo de retenerlos, o bien cuando las vías de transmisión evaden este mecanismo (transmisión a la cadena trófica por ingestión de suelo por lombrices y otros animales - incluido el hombre<sup>20</sup>)

## CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES

### CONCEPTO

Dijimos que el fenómeno de intercambio de cationes permite que los nutrientes catiónicos que están adsorbidos en forma intercambiable sean remplazados por otros, saliendo a la solución para ser tomados por las plantas; también que los cationes contenidos en los fertilizantes pueden ser almacenados en el suelo por este fenómeno de intercambio. Pero también nos interesa conocer qué cantidad de cationes puede retener el suelo y otros materiales coloidales. Para eso necesitamos definir la **capacidad de intercambio de cationes (CIC)**

La capacidad de intercambio de cationes (CIC) es la cantidad total de cationes adsorbidos en forma intercambiable por unidad de masa (o peso) que retiene un suelo

$$\text{CIC [cmol}_c\text{/kg]}^{21} = S \cdot \sigma$$

o cualquier otro material intercambiador.

Si consideramos un gramo arcilla la capacidad de intercambio de cationes de esa masa estará dada por el producto de la superficie específica “S” [m<sup>2</sup>/g] por la cantidad de carga por unidad de superficie – densidad de carga “σ” [meq/m<sup>2</sup>]:

En la tabla 3 se dan los valores de S y σ para algunos materiales comúnmente presentes en los suelos

19 En este caso hay un efecto coadyuvante, dado por la disminución de pH que provoca el aumento de presión parcial de CO<sub>2</sub> – efecto que analizaremos posteriormente.

20 En áreas de suelos contaminados con Pb una de las principales vías por la que llega el tóxico a los seres humanos es por ingestión directa de suelo; generalmente se produce en niños con manos sucias que van a la boca. En esas áreas una de las recomendaciones preventivas es mantener los suelos encesados o pavimentados para evitar su voladura y deposición sobre muebles, etc.

21 Las unidades empleadas son: cmol<sub>c</sub>/kg y anteriormente meq/100g. Ambas unidades son interconvertibles (1meq/100 g = 1 cmol<sub>c</sub>/kg).

Tabla 3: Valores de superficie específica y densidad de carga.

Material	Tamaño	S (m <sup>2</sup> /g)	$\sigma$ (meq/m <sup>2</sup> )
Caolinita	2 $\mu$	1 – 40	2x10 <sup>-7</sup>
Illita	2 $\mu$	50 – 200	3x10 <sup>-7</sup>
Montmorillonita	2 $\mu$	400 – 800	1x10 <sup>-7</sup>
Humus	coloidales	800	1 a 3x10 <sup>-7</sup>

Como vemos, para todos ellos la densidad de carga es del mismo orden de magnitud, no así la superficie específica. Del análisis se desprende que la superficie específica es el factor determinante de que un material tenga mayor o menor CIC.

La Tabla 4 muestra la CIC de los materiales coloidales de interés es:

Tabla 4: CIC de algunos materiales coloidales del suelo..

Material	CIC (cmol <sub>e</sub> /kg)
Óxidos coloidales	1 – 5
Caolinita	10
Illita	20 – 40
Montmorillonita	80 - 120
Humus	200 - 400

## CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO DE LOS SUELOS

El suelo es una "mezcla" de partículas de diferentes naturalezas y tamaños. No todas las partículas de la fase sólida tienen capacidad de intercambiar cationes. Los componentes que contribuyen a la CIC son los que forman el complejo coloidal o complejo de intercambio del suelo, que está constituido por arcillas<sup>22</sup>, óxidos coloidales y humus.

Entonces, el valor de la CIC de un suelo estará dado por:

- **La cantidad de coloides:**
    - El contenido de arcilla (que se refleja en la textura)
    - El contenido de materia orgánica.
- Pero, como acabamos de ver, los coloides inorgánicos difieren en su CIC; así un suelo con un 20%

de arcilla en el que predominen las esmectitas (tipo al que pertenecen las monmorillonitas) tendrá una CIC mucho más alta que otro suelo, cuyo contenido de arcilla sea también 20 % pero que tenga predominio de óxidos coloidales y caolinitas.

Entonces sobre la magnitud de la CIC, también influirá:

- **El tipo de coloides inorgánicos que tenga**

Además, si repasamos lo que vimos sobre la *carga eléctrica superficial de los coloides del suelo* respecto a la naturaleza de las cargas superficiales de la arcilla, concluiremos que la magnitud de la CIC varía con:

- **El pH del suelo<sup>23</sup>**

Esto se debe a que a medida que aumenta el pH, las cargas variables de los coloides van disociando gradualmente protones, lo que las activa para retener e intercambiar cationes.

En la Figura 25 se grafica la CIC vs. pH para distintos suelos. Si bien en todos los casos el incremento total de la CIC para todo el rango de pH es de similar magnitud, el aumento relativo es distinto. Es más significativo en el suelo con óxido y caolinita (a pH por debajo de 5,8 la

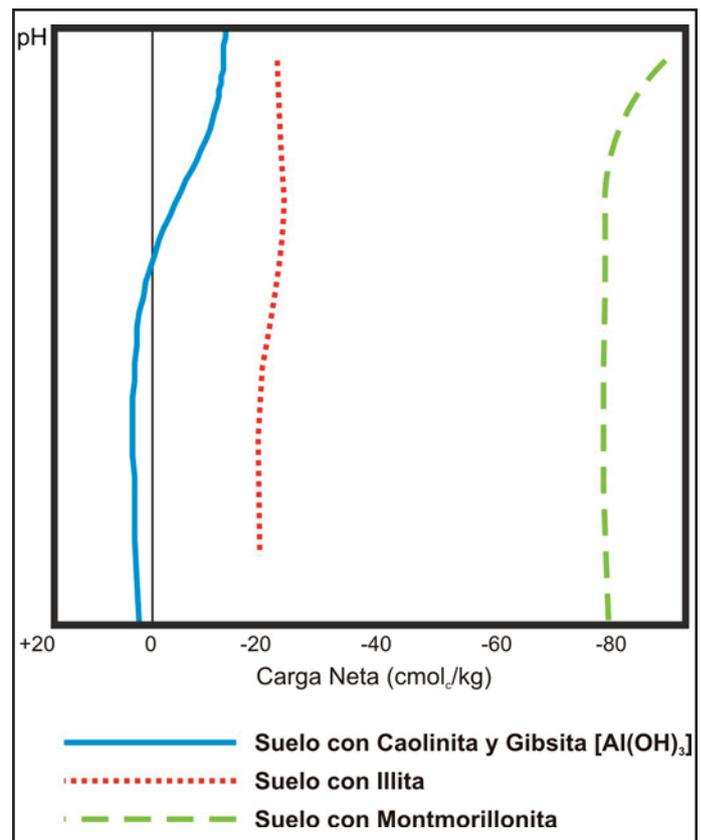


Figura 25: CIC vs. pH para distintos tipos de suelos.

22 En suelos con alto contenido de la fracción granulométrica limo – como los suelos de las llanuras argentinas – una parte considerable de la CIC total proviene del limo. No debemos olvidar que el límite de tamaño entre las fracciones granulométricas es tajante y arbitrario mientras que los tamaños de partícula varían gradualmente. En consecuencia, la fracción limo – o parte de ella – presenta comportamiento coloidal y si bien su CIC es sensiblemente menor que la de la fracción arcilla, cuando constituye el grueso de la masa mineral del suelo (algunas veces más del 70%) su incidencia es muy significativa.

23 En realidad también cambia con las variaciones de concentración de la solución del suelo y con la naturaleza de los cationes adsorbidos, pero estos factores son de menor importancia que el pH

carga neta es positiva). Le sigue el del suelo illítico y finalmente el montmorillonítico.

Analizando la Figura 25, también comprobamos que todos los suelos (y en los distintos tipos de coloides inorgánicos en estado puro ocurre lo mismo), aunque tengan predominio de cargas permanentes, tienen una cierta cantidad de cargas variables. Respecto al humus, que no se muestra en la Figura 25, su CIC varía continuamente con el pH y si lo incluyéramos en el gráfico daría una curva de muy baja pendiente, ya que la totalidad de sus cargas son de naturaleza variable.

### CAPACIDAD POTENCIAL DE INTERCAMBIO DE CATIONES Y CAPACIDAD EFECTIVA DE INTERCAMBIO DE CATIONES

Si resumimos lo inmediatamente precedente podemos decir que de los factores que determinan la magnitud de la CIC de un suelo dado

- Dos son **prácticamente inalterables** en el corto plazo
  - **La cantidad de coloides** (contenido de arcilla y de materia orgánica<sup>24</sup>)
  - **El tipo de coloide inorgánico**
- Uno está **sujeto a variaciones** en el corto plazo (principalmente producidas por el uso y manejo del suelo – fertilización, riego, encalado, etc.)
  - **El pH**

#### Capacidad potencial de intercambio de cationes.

**CIC<sub>P</sub>**: Entonces, si fijamos una condición estándar de pH para medir la CIC, obtendremos una constante que, además de ser útil para otros propósitos, sirve para caracterizar ese suelo. Usualmente la condición estándar se fija en pH 7 u 8,2. A estos valores de pH la mayoría de las cargas superficiales susceptibles de disociar protones y participar en el proceso de adsorción e intercambio de cationes están activas. A esta constante se la llama tradicionalmente **capacidad de intercambio de cationes (CIC)**, pero actualmente en la bibliografía especializada se la denomina capacidad potencial de intercambio de cationes. CIC<sub>P</sub>, para diferenciarla de la

#### Capacidad efectiva de intercambio de cationes (CIC<sub>E</sub>):

Que es la capacidad de retener cationes que real y efectivamente "está funcionando" en el suelo tal cual se lo encuentra en el terreno. Esta variable es útil para fines agronómicos en suelos ácidos, sobre todo para el manejo de la fertilización potásica. Desde

luego, si el suelo que consideramos tiene un pH cercano a 7 o superior, ambas variables adquieren valores similares<sup>25</sup>.

### ESTIMACIÓN DE LA CIC DEL SUELO

En lo que sigue, **cuando hablemos de CIC nos estaremos refiriendo, por abreviar, a la CIC<sub>P</sub>**

Conociendo el tipo de arcilla y materia orgánica de los suelos de una región, se puede estimar aproximadamente la CIC de un suelo. Esta estimación se hace con los datos de contenido de arcilla y materia orgánica del mismo. También se puede hacer el procedimiento inverso, es decir, conociendo la CIC y los contenidos de arcilla y materia orgánica, estimar el tipo de coloide mineral del suelo.

En ambos casos se debe tener presente que los cálculos dan valores estimativos.

En la Tabla 5 se presentan los valores medidos y calculados (en base a la CIC de los constituyentes) de mezcla de materiales coloidales:

tabla 5: CIC calculada y CIV medida.

Composición de la mezcla	CIC calculada (cmolc/kg)	CIC medida (cmolc/kg)
24% humus + 76% Montmorillonita	114	87
14% humus + 86% Caolinita	58	23
31% humus + 69% Caolinita	141	76

La CIC medida en todos los casos es menor que la calculada debido a la formación de **complejos arcillo-húmicos** (por adsorción de moléculas de humus sobre la superficie de las partículas minerales) que bloquea cargas. Lo más correcto es construir un modelo estadístico lineal a partir de datos de CIC (variable dependiente) y contenidos de arcilla y materia orgánica (variables independientes) de un mismo horizonte de un número de suelos similares. Los coeficientes que se obtienen para las variables independientes son sus aportes a la CIC por unidad de masa o peso.

### VALORES DE HISSINK. REPARTICIÓN DE CATIONES EN EL COMPLEJO DE CAMBIO

La CIC (potencial) de un suelo también se simboliza con la letra T. Esta capacidad total de intercambio esta ocupada por distintos cationes. A la parte de T ocupada por cationes metálicos generadores de bases (Ca, Mg, Na

24 En realidad el contenido total de materia orgánica está sujeto a variaciones inducidas por cambios en el uso del suelo (desmonte, implantación de praderas, diferentes cultivos, etc) y las prácticas agronómicas (abonado, tipo de labranza, manejo de residuos de cosecha, etc), pero la fracción de la materia orgánica total que tiene comportamiento coloidal (sustancias húmicas) constituye la materia orgánica recalcitrante (que perdura, que se resiste a los cambios) del suelo.

25 Haciendo un símil con la retención de agua por el suelo: la CIC<sub>P</sub> equivaldría a una constante hídrica, por ejemplo la Capacidad de Campo y la CIC<sub>E</sub> equivaldría al contenido hídrico que tiene circunstancialmente el suelo. A nadie se le ocurriría caracterizar la retención de agua de un suelo por el contenido hídrico que tiene en el terreno, pero tampoco se le ocurriría a nadie calcular el agua efectivamente almacenada disponible para las plantas basándose en la capacidad de campo.

y K) se la denomina **suma de bases intercambiables** y se la denomina con la letra S. El resto de la capacidad potencial total de intercambio esta "ocupada"<sup>26</sup> por hidrogeniones y aluminio (cationes generadores de acidez), que se simbolizan en conjunto con la letra H. Todos estos valores se expresan en  $\text{cmol}_c/\text{kg}$

$$T = S + H \text{ (cmol}_c/\text{kg)}$$

$$S = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ \text{ (cmol}_c/\text{kg)}$$

$$H = \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \text{ (cmol}_c/\text{kg)}$$

Otra forma de expresar la composición del complejo de cambio es en porcentaje de la capacidad de intercambio catiónico (potencial); los símbolos utilizados y su significado son los siguientes:

V = porcentaje de saturación con bases (%)

$$V = (S/T) \cdot 100$$

$$V = \text{Ca}^{++}(\%) + \text{Mg}^{++}(\%) + \text{Na}^+(\%) + \text{K}^+(\%)$$

I = porcentaje de insaturación

$$I = (H/T) \cdot 100$$

$$I = \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$$

Resumiendo

$$V + I = 100\%$$

Se considera que en los suelos normales la repartición porcentual de cationes en el complejo de cambio se ajusta dentro de los siguientes rangos:

$$\text{Ca}^{++} = 60 - 80\% \text{ de } T$$

$$\text{Mg}^{++} = 10 - 20\% \text{ de } T$$

$$\text{K}^+ = 5 - 10\% \text{ de } T$$

$$\text{Na}^+ = 1 - 5\% \text{ de } T$$

$$I = 10 - 20\% \text{ de } T$$

La repartición de cationes en el complejo de cambio guarda relación con otras propiedades del suelo, y permite estimarlas en forma aproximada:

- **con el pH:**
  - a) suelos con porcentajes altos de I son ácidos
  - b) suelos con pH muy alcalinos (superiores a 8,2-8,5) siempre presentan valores altos de Na (superiores a 15% de T)
- **Con las condiciones de nutrición:**
  - a) la cantidad de nutrientes catiónicos almacenados, y la relación entre los mismos, tanto en el complejo de cambio como en la solución del suelo
  - b) por su relación con el pH, indirectamente indica la solubilidad de compuestos (presentes en la fase sólida y las condiciones para la actividad microbológica que suministra nitrógeno y otros

nutrientes por descomposición de sustancias orgánicas.

- **Con las propiedades físicas:** por su influencia en la configuración de la doble capa eléctrica, determina que el complejo adsorbente este disperso o floculado, lo que su vez determina la permeabilidad, estructuración, etc.

## VALORES DE HISSINK EN SUELOS TÍPICOS

En la Figura 26 se esquematiza en un gráfico de áreas la distribución catiónica de los suelos: ácidos, normales y sódicos alcalinos.

En la Tabla 6 se dan los valores de Hissink, los contenidos de arcilla y materia orgánica y el pH de algunos suelos típicos. Analizando comparativamente los suelos de la Tabla con la distribución esquemática de la Figura 26:

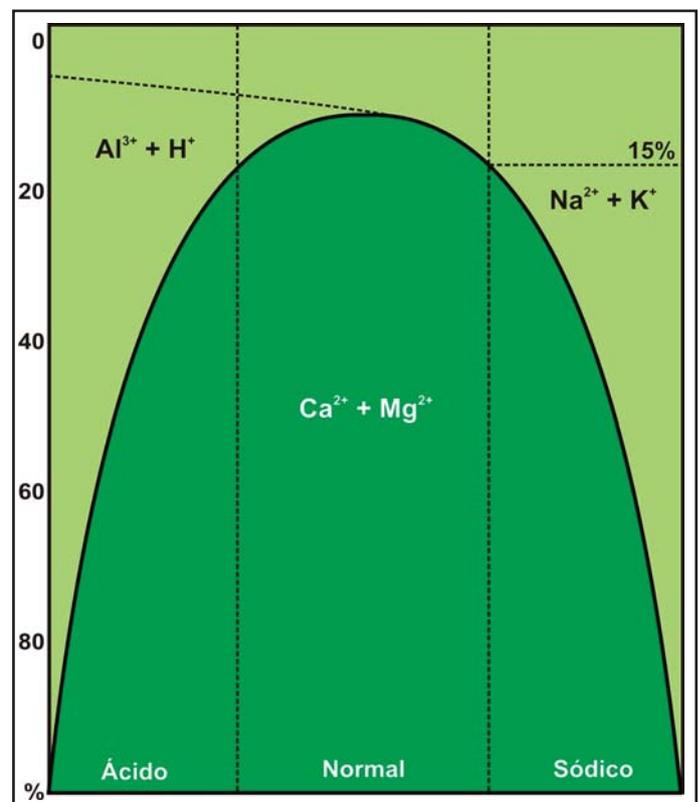


Figura 26: Distribución catiónica de los suelos.

**Suelo 1:** la composición cationica está dentro del rango de suelos ácidos del esquema. Al pH lo podemos calificar como ligeramente ácido. El valor relativamente bajo de T (CIC) esta de acuerdo con el contenido de arcilla y materia orgánica.

**Suelo 2:** la composición cationica cae dentro del rango de suelos ácidos. Al pH lo podemos calificar

26 En realidad sería más correcto decir que en el suelo tal cual se encuentra en el terreno esta parte de la  $\text{CIC}_p$  está casi "desocupada"; una pequeña parte está ocupada por Al y polímeros hidroxialumínicos que son intercambiables, pero el grueso corresponde a cargas variables que al pH de campo están inactivas, no han disociado aún protones. Pero en el laboratorio, al elevar el pH para hacer la determinación, los disociaron generando carga. Estos protones así disociados, en realidad no eran intercambiables, formaban parte de la superficie del sólido. Es más, H no se determina analíticamente, sino que es la diferencia entre la  $\text{CIC}_p$  determinada y la S determinada.

Tabla 6: valores de Hissink para suelos típicos.

Suelo	Arcilla	MO	CIC	H+Al	Ca	Mg	K	Na	pH
	%		cmolc/kg	(%CIC)					
1. Alfisol	12,8	1,2	13,1	33,6	51,1	12,2	3,1	0	6,7
2. Spodosol	2	4,2	8,8	53,7	35,6	6	3,3	1,4	5,7
3. Oxisol	50,3	7,4	30,4	94,9	1,6	2,6	0,3	0,6	4,8
4. Molisol	39,5	2,6	33,9	10,2	66,1	19,6	1,8	2,3	7,1
5. Sedimento lacustre	19,9	2,7	36,5	0	90,3	7,5	2	0,2	8,2
6. Vertisol	43	1,3	50,8	2,2	78,3	16,2	3,1	0,2	7,5
7. Suelo salino	-	-	25,6	0	67	22	3	8	7,2
8. Suelo salino sódico	20	-	9	0	2	1	2	95	10,3
9. Solonetz solodizado	27,4	2,4	19,7	17,9		25,4	1,4	29,4	7,4

como ácido. El valor bajo de T se explica por el bajo contenido en arcilla propio del horizonte superficial de este orden de suelos.

**Suelo 3:** la composición catiónica está dentro del rango de suelos ácidos. El pH es fuertemente ácido. El valor de CIC que tiene sólo puede armonizarse con el contenido de arcilla y materia orgánica si nos fijamos en el Orden al que pertenece el suelo: Oxisoles, que tienen arcillas de muy baja CIC (óxidos y caolinita)

**Suelo 4:** la composición catiónica lo ubica como suelo normal, su pH es neutro. La CIC está de acuerdo con su contenido de materia orgánica y arcilla.

**Suelo 5:** la composición catiónica lo ubica como suelo normal, su pH es fuertemente alcalino, pero indica alcalinidad cálcica – no sódica (se verá en Reacción Química del Suelo) y se debe a que este es un suelo "calcáreo", porque en la fase sólida existe una gran cantidad de  $\text{CaCO}_3$  (10,1%). El valor de T está de acuerdo con su contenido de arcilla y materia orgánica.

**Suelo 6:** Es un suelo "normal", de acuerdo al esquema, su pH es ligeramente alcalino. La CIC es demasiado alta y sólo puede armonizarse con el contenido de arcilla y materia orgánica si consideramos que el rasgo distintivo de los vertisoles es la presencia de arcillas esmectíticas (de alta CIC)

**Suelo 7:** de acuerdo al esquema es un suelo "normal" y su pH es neutro. Para poder calificarlo como salino, falta en la Tabla un dato; ya sea su contenido total de sales en la solución del suelo, o bien la conductividad

eléctrica del extracto de saturación (solución extraída del suelo cuando este se encuentra saturado de agua)<sup>27</sup>. De lo anterior se desprende que la condición de salinidad no se refleja en la composición catiónica del suelo, ni es consecuencia de ella.

**Suelo 8:** Su composición catiónica lo ubica en los suelos sódicos del esquema – en el que el límite entre normal y sódico se ubica en 15% de  $\text{Na} + \text{K}$ <sup>28</sup>. El pH es muy fuertemente alcalino, lo que indica que además de sódico es alcalino (se verá en Reacción Química) La denominación dada a este suelo nos indica que su conductividad eléctrica (CE) es superior a 4 mmhos/cm (aunque no se la especifica). Se define como suelo salino sódico aquel que tiene más de 15% de Na intercambiable y más de 4 mmhos/cm de CE en el extracto de saturación.

**Suelo 9:** Su composición catiónica no corresponde a ningún valor de los esquematizados en la Figura 25. Tiene un valor muy alto de instauración ( $\text{H} + \text{Al}$ %) para ser sódico y un valor de Na y K que sí corresponde a este rango. Este es un caso excepcional, no contemplado en la Figura) y corresponde a un suelo sódico con cierto grado de degradación. El pH es ligeramente alcalino (se explicará en Reacción Química)

### INFLUENCIA DE LOS FACTORES FORMADORES DEL SUELO EN LA DISTRIBUCIÓN DE CATIONES

Si recordamos que el material original es el factor pasivo a partir del cual se desarrolla el suelo por la acción de los factores activos – clima y organismos vivos – influenciados por el efecto de factores condicionantes – relieve y tiempo, la distribución de cationes dentro de la

27 Se define como suelo salino aquel que tiene más de 4 mmhos/cm de conductividad eléctrica en el extracto de saturación. Si este suelo fue calificado así debió cumplir con ese requisito.

28 Se define como suelo sódico aquel que tiene mas de 15% de Na intercambiable.

CIC<sub>p</sub> de un suelo dado es la resultante de la interacción de un conjunto de estos factores particular de cada suelo<sup>29</sup>. En lo que sigue analizaremos el modo de acción de cada factor, asumiendo que el resto son constantes.

## Clima

De los factores formadores, el clima, a través del balance hidrológico, suele ser el más importante en la distribución de T entre S y H.

En general, los suelos con balance hídrico negativo o cero, suelen tener un valor de S = T, o muy próximo. A medida que el balance hídrico arroja mayor exceso de humedad, el porcentaje de saturación con bases disminuye. Esto se debe a que:

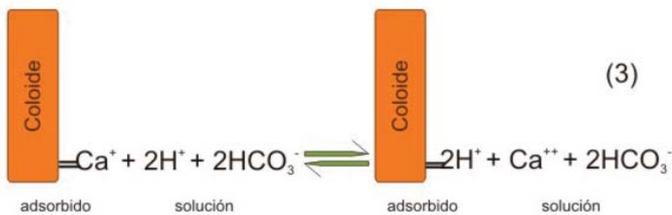
- El agua de lluvia no es pura, lleva disuelta una cierta cantidad de CO<sub>2</sub> del aire, el cual reacciona produciendo ácido carbónico.



Que se disocia parcialmente



El equilibrio entre estos iones H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, presentes en la solución del suelo, y el complejo adsorbente se puede representar de la siguiente forma:



Siendo así, el agua de lluvia es el vehículo del agente que produce acidificación (el ácido carbónico) y el producto de la acidificación son los iones Ca<sup>++</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> representados a la derecha de la doble flecha que indica la reversibilidad de la reacción.

- El agua que filtra a través del suelo va removiendo los iones en solución (Ca<sup>++</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que son producto de la reacción, lo que determina que cuanto más agua pase a través del suelo más se desplacen las reacciones hacia la derecha.
- A medida que aumenta la humedad hay más vegetación y, en general, mayor actividad biológica, que por la respiración desprende CO<sub>2</sub>, el cual aumenta su presión parcial en el aire del suelo; en consecuencia el equilibrio en todas las reacciones (1, 2 y 3) se desplaza hacia la derecha, acele-

rando el proceso.

## Organismos vivos

Usualmente, la vegetación que cubre el suelo y la microflora que vive en él, guardan una estrecha relación con el clima, por lo que con frecuencia se suele englobar ambos factores en uno sólo: el bioclima, cuyo efecto general es el analizado en el punto anterior. No obstante merecen ser considerados ciertos efectos particulares de la vegetación.

La composición de la materia orgánica por su contenido de sustancias hidrosolubles – fáciles de descomponer y por el contenido de los distintos tipos de cationes, tiene efecto sobre la distribución de cationes adsorbidos y sobre la acidez del suelo. En general los bosques de coníferas acidifican más el suelo que los de latifoliadas; por una parte se debe al mayor contenido de sustancias hidrosolubles de las latifoliadas en contraposición al mayor contenido de ceras y resinas de las coníferas, que son descompuestas con mayor dificultad, lo que libera ciertos ácidos orgánicos – productos intermedios de la descomposición – que son más fuertes que el ácido carbónico; por otra, las raíces de las coníferas suelen absorber menos Ca, lo que determina que la materia orgánica que incorporan al suelo contenga menos Ca que las de árboles latifoliados.

## Material original

El material original, aún siendo el factor pasivo sobre el que actúan los factores activos, puede ofrecer mayor o menor resistencia a la acidificación y favorecer la acumulación relativa de ciertas bases respecto a las restantes.

El ejemplo más notorio debido al aporte de bases lo constituye la roca o material calcáreo o dolomítico<sup>30</sup>, que aún en climas húmedos producen suelos bien provistos de bases con dominancia de los cationes bivalentes. El otro aspecto a considerar es la permeabilidad del material que favorece en mayor o menor medida el pasaje y eliminación de agua (con los solutos) a través del suelo. El caso más notorio de esta influencia se produce en conjunción con ciertas situaciones topográficas, como veremos a continuación.

## Relieve

El relieve, al influir sobre la cantidad de agua que ingresa al suelo condiciona el efecto del bioclima. Así, en relieves excesivos los suelos tienen mayor porcentaje de saturación con bases que en otras posiciones debido a que gran parte de la precipitación escurre sobre la superficie sin producir lavado de bases.

<sup>29</sup> En realidad cualquier propiedad del suelo es la resultante de la interacción de estos factores.

<sup>30</sup> Dolomita: carbonato de Ca y Mg.

Lo anterior se verifica cuando no hay restricciones de drenaje; en cambio, cuando en una secuencia topográfica hay una capa de permeabilidad baja por debajo del nivel del suelo, su influencia se deja sentir en las posiciones bajas. En las situaciones de relieve excesivo y en las de relieve normal, el proceso de acidificación por lavado de bases es el que corresponde al bioclima condicionado por la topografía; en cambio, en las posiciones de relieve sub-normal, pero sobre todo las de relieve cóncavo, la distribución de cationes dentro de la  $CIC_p$  es el resultado de una interacción más compleja de factores. En las situaciones bajas se acumulan sub-superficialmente tanto el agua con las sales producto del lavado local como las provenientes del lavado de los suelos ubicados en las posiciones más altas; en esa condición la reacción (3) se desplaza hacia la izquierda. En síntesis el resultado de esta interacción es que los suelos de las posiciones bajas tienen mayor porcentaje de saturación con bases que los de las altas<sup>31</sup>.

### Tiempo

El tiempo durante el cual ha actuado sobre el material el bio-clima, condicionado por el relieve, determina el grado de lavado de bases que haya alcanzado el suelo respecto al que tendría al alcanzar el equilibrio correspondiente a la combinación particular de factores del suelo que se está considerando. Normalmente, en condiciones naturales, alcanzar el equilibrio involucra lapsos de tiempo que exceden holgadamente la escala temporal de la vida humana. Por lo anterior el efecto del factor tiempo suele estimarse indirectamente por dataciones de C radioactivo y/o estudiando cronosecuencias de suelos<sup>32</sup>.

### La acción humana

La distribución de cationes dentro de la  $CIC_p$  es muy sensible a la intervención antrópica. Podemos considerar al hombre un "súper factor", capaz de modificar, voluntaria o involuntariamente la condición del resto de los factores, a excepción del tiempo, pero... aunque el hombre no puede modificar el tiempo, algunas veces la alteración que produce en los otros factores es tan drástica que los efectos que a la naturaleza le lleva centurias o más producir se plasman en lapsos de tiempo relativamente breves<sup>33</sup>.

Mencionaremos algunos ejemplos:

alteración de:

- **La composición del material original:** la aplicación de enmiendas calizas – para elevar el pH, o de enmiendas cálcicas – para corregir suelos sódicos pueden ser consideradas modificaciones de la composición del material original que se introducen con la intención de producir justamente ese efecto. En cambio la acidificación, con la consiguiente pérdida de cationes bivalentes, producida por el uso de fertilizantes, o la sodificación y salinización de suelos producto del riego, aunque pueden considerarse modificaciones de la composición del material original, son efectos colaterales no deseados y normalmente adversos de prácticas aplicadas con otros fines.
- **El bio-clima:** la eliminación de la vegetación natural para implantar cultivos, sobre todo de escarda – que no cubren totalmente el suelo – afecta tanto el régimen térmico del suelo como el hídrico. Como ejemplo podemos citar el desmonte de los suelos de la llanura chacopampeana seca – subhúmeda y sub-húmeda – seca, que al reducir la evapotranspiración aumenta la cantidad de agua que se elimina por drenaje interno, lo que lleva a la eliminación selectiva de bases bivalentes. Otro ejemplo es la implantación de bosques de coníferas, cuyos residuos acidifican el suelo. Otro ejemplo es el drenaje artificial de áreas pantanosas o afectadas por condiciones de hidromorfía<sup>34</sup>.

## DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES y CATIONES INTERCAMBIABLES

### CAPACIDAD POTENCIAL DE INTERCAMBIO DE CATIONES (Capacidad de Intercambio de Cationes "a secas")

Se mide usando medios bufferados, comúnmente a pH 7 u 8,2". Esta determinación tiene las siguientes ventajas y aplicaciones:

- Es de uso muy difundido, por lo que los valores obtenidos pueden ser comparados con los medidos en otros lugares.
- En cartografía de suelos y en taxonomía, los suelos de la misma serie, aunque tengan diferente pH como resultado del encalado o fertilización, tendrán la misma CIC.

31 Dependiendo de la influencia de otras combinaciones de factores, en las posiciones bajas los suelos, además de saturados con bases pueden ser salinos y / o sódicos.

32 El estudio de cronosecuencias es más factible en suelos desarrollados sobre depósitos glaciares o aluviales; por ejemplo analizando perfiles en los distintos niveles de terraza de un río.

33 En ecosistemas naturales, sin la intervención humana, los efectos de la interacción de los factores formadores sobre la distribución de cationes en la  $CIC_p$  se notan – o alcanzan una situación estable de equilibrio – en lapsos de tiempo considerablemente mayores que el de la vida del hombre.

34 El drenaje de áreas costeras pantanosas cuyos suelos carecen de reservas de bases, es quizá el ejemplo más espectacular de la acción humana. En condiciones naturales tanto el azufre acumulado en forma orgánica como el proveniente del agua de mar se encuentra reducido y bajo formas relativamente insolubles, pero cuando se drena artificialmente se oxida a sulfato el que, no habiendo Ca y/o Mg para neutralizarlo, forma compuestos de Al fuertemente ácidos (jarosita) – típicos de estos *suelos ácidos de sulfato* – que generan pH extremadamente ácidos (inferiores a 3).

## MÉTODOS UTILIZADOS EN NUESTRO LABORATORIO<sup>35</sup>

### CIC

**1)** una cierta masa de suelo se suspende en acetato de sodio 1N bufferado a pH 8,2. luego se centrifuga, se decanta y se descarta el líquido. Con este paso se persigue que todas las cargas superficiales activas a este pH queden saturadas con sodio (esto es posible por la elevada concentración de Na de la solución empleada<sup>36</sup>)

**2)** se lava el suelo así tratado con alcohol a fin de eliminar la solución conteniendo Na que pudiese quedar retenida en el suelo

**3)** se suspende el suelo repetidamente (usualmente 3 veces) en acetato de amonio 1N bufferado a pH 7, se centrifuga y decanta conservando el líquido, en el que posteriormente se determina la cantidad de sodio. Con este paso se persigue reemplazar la totalidad de Na adsorbido haciéndolo pasar a la solución. La cantidad total de cmol de Na presentes en el líquido corresponde a los cmolc intercambiables a pH 8,2 que tiene la masa de suelo inicial. Luego se refiere a 1 kg para obtener la CIC expresada en cmol<sub>c</sub>/kg

### Bases intercambiables

Se suspende una cierta masa de suelo en acetato de amonio 1N bufferado a pH 7, se filtra y se conserva el líquido para determinar en él la cantidad de Ca, Mg, K y Na presentes, que corresponden a los cmolc de cada uno de estos cationes intercambiables que tiene la masa de suelo inicial. Luego se refiere a 1 kg de suelo y la suma de estas cantidades es la suma de cationes básicos intercambiables.

### CAPACIDAD EFECTIVA DE INTERCAMBIO DE CATIONES

En estudios de suelos relacionados a proyectos agrícolas o de forestación en suelos tropicales altamente meteorizados ricos en sesquióxidos o suelos ácidos cuya capacidad de retener cationes proviene mayormente de la materia orgánica, como los Spodosoles, no es adecuado emplear métodos bufferados para la determinación de la CIC. Esto se debe a la gran pendiente que presenta la curva de CIC-pH de estos suelos. Midiendo la CIC a un pH distinto al que tiene el suelo en el terreno se obtienen resultados que pueden ser de un orden de magnitud más alto que la CIC que efectivamente está funcionando en el campo.

La CIC medida en sistemas bufferados anula el efecto del pH y la fuerza iónica sobre la disociación de cargas

variables, por lo que no es la capacidad de intercambio de cationes que realmente tiene el suelo en su pH y concentración de la solución en el terreno.

En los suelos ácidos que tienen gran cantidad de materiales de carga variable y en cualquier tipo de suelo cuando se estudian efectos del pH o la concentración sobre la CIC, se usan métodos no bufferados que respetan el pH y la concentración de campo.

### CIC<sub>E</sub> Método de intercambio compulsivo (Gillman)

Es uno de los más difundidos

**1)** se suspende una masa de suelo conocida en BaCl<sub>2</sub> 0,1M se centrifuga y decanta descartándose el líquido. Con este paso lo que se persigue es reemplazar por Ba todos los cationes intercambiables, lo que se consigue por el poder de reemplazo del Ba y por la concentración relativamente alta en comparación a la del suelo.

**2)** se suspende el suelo en una suspensión de BaCl<sub>2</sub> 0,002M se centrifuga y decanta descartándose el líquido, repitiéndose el proceso varias veces. Con este paso lo que se persigue es equilibrar el suelo con una solución de concentración baja, similar a la que existe en condiciones de campo y, como las soluciones no son bufferadas, de pH similar al de campo.

**3)** se resuspende el suelo con cantidades muy precisamente medidas de MgSO<sub>4</sub> 0,005M, se centrifuga y decanta reteniéndose el líquido para analizar el contenido de Mg. En esta etapa el Mg reemplaza el Ba y a medida que el Ba sale a la solución precipita como BaSO<sub>4</sub> (insoluble) manteniendo la concentración de Ba muy baja por lo que el reemplazo es completo. La CIC se calcula por diferencia entre la cantidad de Mg agregada y la que queda en solución.

### Bases intercambiables y Al intercambiable

Se determina en una sola etapa, similar a la (1) anterior pero reteniendo el líquido para determinar Ca, Mg, K, Na y Al (eventualmente Fe y Mn)

## ADSORCIÓN DE ANIONES

Los suelos también pueden adsorber aniones, y de hecho los adsorben, aunque en la mayoría de los suelos, la cantidad de aniones adsorbidos es normalmente menor que la de cationes, por lo que el balance da una capacidad **neta** de adsorber cationes<sup>37</sup>.

A diferencia de la adsorción de cationes, la naturaleza de la adsorción de aniones (reversibilidad), y las reglas que la rigen, están sujetas a grandes variaciones de acuerdo a las condiciones del suelo y al anión conside-

35 Son los recomendados por El Manual de Suelos Salinos y Sódicos del Laboratorio de Salinidad de Riverside. EE UU. Se determina CIC a pH 8,2.

36 Recordar que la concentración total de la solución de un suelo normal, no salino es aproximadamente 0,01 M – cien veces menor que la empleada.

37 En suelos ácidos con dominancia de óxidos coloidales y arcillas de tipo 1:1 – caolinita – la carga neta puede ser positiva (Figura 24) por lo que, en estos casos, la capacidad de adsorber aniones supera a la de cationes.

rado; esto se debe a que la **adsorción de aniones involucra a la carga variable**.

Aquí vamos a centrar el análisis en la adsorción de fosfatos, pero esto no significa que sea el único anión adsorbido por el suelo, ni tampoco el único cuya adsorción sea importante para la nutrición vegetal y/o la calidad ambiental; un ejemplo es la adsorción por parte del suelo de ciertos pesticidas orgánicos aniónicos, que de este modo retardan su desplazamiento en el agua de drenaje dando oportunidad a los microorganismos para que los degraden, con lo que se evita la contaminación de aguas.

## ADSORCIÓN DE FOSFATOS

A los fines de analizar el fenómeno de adsorción de fosfato por el suelo, consideraremos dos situaciones, con procesos de adsorción completamente distintos y, lo que es más importante, consecuencias en las condiciones de nutrición vegetal y calidad ambiental diametralmente opuestas.

### FIJACIÓN DE FOSFATO

Al igual que en el caso de la fijación de K, se dice que hay fijación de fosfato – o que el suelo fija fosfato – cuando a un suelo deficitario en P se le agrega fosfato soluble (fertilizante) para mejorar la nutrición y rendimientos de los cultivos y no se obtiene respuesta. Esto se debe a que el suelo adsorbe el fosfato de forma muy irreversible, lo que determina un nivel muy bajo de concentración en la solución.

Esta situación suele presentarse en **suelos ácidos**, con mucho material coloidal de carga variable, capaz de desarrollar gran cantidad de cargas superficiales positivas cuando el pH es bajo. Los ejemplos más típicos se dan en los Oxisoles (con óxidos de Fe y Al coloidales) y en los Andisoles (con materiales silicatados amorfos – alofano, igmogolita) cuando el pH es ácido; en estas condiciones suelen tener mayor cantidad de cargas positivas que negativas por unidad de superficie por lo que, en consecuencia, tienen mayor capacidad de adsorción de aniones (CAA) que capacidad de adsorción o intercambio de cationes (CIC) lo que resulta en una **capacidad neta de adsorber aniones**.

Note que nos referimos a “capacidad de adsorción aniones” (CAA) y capacidad de adsorción o intercambio de cationes (CIC). Lo que ocurre es que en esta condición que analizamos (cargas variables y acidez) el ión fosfato está adsorbido selectivamente, formando **complejos de superficie en nivel interno** y, en consecuencia, **no está en estado intercambiable**, lo que – como vimos en intercambio irreversible de cationes – determina niveles de concentración de fosfato en solución extremadamente bajos.

Respecto a los recursos para solucionar el problema, hay publicaciones de trabajos de investigación en los que se estudió el efecto de la adición de residuos orgánicos

sobre este fenómeno de fijación de fosfato con el fin de averiguar si es una alternativa posible para mejorar la respuesta a la fertilización con fósforo en estos suelos. El sustento de estos estudios está en que ciertos aniones orgánicos sencillos tienen capacidad para competir con el fosfato por las cargas positivas superficiales. Pero estos aniones, que son producto de la actividad de la microflora también son fácilmente degradados por la misma, por lo que el manejo de los residuos debe ser muy cuidadoso para obtener algún resultado.

Sin embargo, la solución más efectiva a la fijación de fosfato es el encalado, que consiste en la aplicación de alguna forma de cal (óxido, hidróxido o carbonato de Ca)<sup>38</sup> al suelo.

Cualquier forma de cal que se aplique:

- Genera alcalinidad (OH<sup>-</sup>) en el suelo
- Incorpora iones calcio al sistema

Supongamos que se ha agregado al suelo la cantidad de cal necesaria para generar condiciones de ligera acidez, con lo que se consiguió mejorar la disponibilidad de fósforo.

Al efecto favorable contribuyó más de un factor:

- La introducción de OH<sup>-</sup> en el sistema produjo la disociación de protones de sitios generadores de carga variable:
  - Algunos sitios que tenían protones en exceso (carga positiva) pasaron a no tener carga (carga 0)
  - Otros sitios pasaron a tener carga negativa.
  - Algunos sitios generadores de carga variable (pocos) conservaron su carga positiva.
- Los “nuevos” sitios de carga variable negativa adsorbieron cationes de la solución en forma intercambiable, mayormente Ca<sup>++</sup> debido a que por la incorporación de la cal predomina en todo el sistema.

Estos factores, en conjunto, llevaron a que el fosfato adsorbido no esté fijado, sino que es fosfato intercambiable.

### FOSFATO INTERCAMBIABLE

Es el componente principal del **fósforo lábil** que reponde rápidamente fósforo a la solución del suelo a medida que la absorción de las plantas deprime la concentración. El fósforo intercambiable está constituido por:

- Los iones fosfato (hidratados) que están adsorbidos no selectivamente en los sitios de carga variable que conservaron su carga positiva pese al aumento de pH producido por el encalado. En esta condición forman con el coloide **complejos en nivel externo** unidos a la superficie con menos energía, por lo que pueden intercambiar su posición con otros aniones (SO<sub>4</sub><sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) siguiendo reglas similares a las que vimos para el intercambio catiónico.

38 Todas estas enmiendas pueden contener también una cierta cantidad de Mg.

- Por otra parte, según vimos anteriormente, los “nuevos” sitios de carga variable negativa adsorbieron de la solución mayormente  $\text{Ca}^{++}$  – en forma intercambiable – debido a que por la incorporación de la cal predomina en todo el sistema. Este calcio intercambiable está adsorbido bajo la forma de complejos de superficie de nivel externo, pero sólo una fracción de su valencia se encuentra comprometida en la unión electrostática con la superficie, el remanente de carga del ión Ca forma complejo con iones fosfato.

En realidad entre las dos situaciones planteadas – fósforo fijado y fósforo intercambiable – media una gama de situaciones intermedias y la interacción Ca–fosfato en los fenómenos de adsorción superficial de los suelos se produce en un rango de pH muy amplio, al menos entre pH 4 y 11, y siempre se traduce en una acción sinérgica entre ambos, ya que el aumento del Ca intercambiable aumenta la adsorción de fosfato y viceversa. Lo que determina la mayor o menor reversibilidad de la adsorción de ambos es la naturaleza y nivel de energía de la unión de estos iones con la superficie coloidal.

En general la energía con que está retenido el fosfato y, por ende, en forma inversa su nivel de concentración en solución, disminuye marcadamente desde los pH bajos hacia los pH ligeramente ácidos; si el pH aumenta desde ligeramente ácido hacia la gama alcalina, la energía con que es retenido el fosfato también tiende a aumentar.

Esta secuencia se explica porque en medio ácido predominan las uniones de alta energía entre fosfato **des-hidratado** y la superficie fuertemente electropositiva; a medida que sube el pH la superficie pasa más o menos gradualmente de electropositiva a electronegativa, de modo tal que en medio ligeramente ácido predominan las uniones a través del Ca **hidratado** intercambiable, retenido con energía mucho menor. Pero al continuar la alcalinización del medio crece el potencial electronegativo de la superficie, que atrae al Ca con mayor fuerza, y por ende al fosfato a él asociado. Finalmente, en medios fuertemente alcalinos dominados por el ión Ca se sospecha que se forman complejos de superficie de nivel interno (entre la superficie fuertemente electronegativa y el Ca deshidratado) muy fuertemente retenidos.

## REACCIÓN QUÍMICA DEL SUELO

Según vimos en los capítulos anteriores, el pH condiciona en forma directa los fenómenos coloidales, por su influencia en la carga variable. Este condicionamiento afecta grandemente las propiedades de los suelos. Mencionaremos algunos ejemplos:

- Como ya se vio, la concentración de fosfato en solución y la capacidad del suelo para mantener esa concentración a medida que las raíces de las plantas absorben fosfato depende mucho de fenómenos de

superficie condicionados por del pH; si bien, como veremos posteriormente las reacciones de superficie no son las únicas que determinan la disponibilidad de P, en la mayoría de los suelos y situaciones estos fenómenos son los más importantes.

- La floculación de las partículas coloidales también depende del pH de la solución del suelo. Como vimos, el ión hidrógeno es el determinante de potencial en las superficies de carga variable, lo que en el caso de los suelos se manifiesta por su incidencia en los mecanismos de floculación, sobre todo en la floculación cara-borde. Como ejemplo de su importancia recordemos que para conseguir la dispersión de las partículas coloidales del suelo necesaria para determinar la composición granulométrica se agita la muestra con una solución fuertemente alcalina que anula totalmente la unión cara-borde.

Recordemos que además de los fenómenos de superficie, los procesos de disolución–precipitación y los procesos biológicos condicionan la aptitud del suelo para funcionar como medio para el desarrollo de los vegetales y como elemento clave en el mantenimiento del equilibrio necesario para la calidad ambiental. Al igual que los fenómenos de superficie (coloidales) estos procesos son muy influenciadas por el pH de la solución del suelo.

A continuación mencionaremos algunos ejemplos de funciones del suelo controladas por reacciones de disolución-precipitación<sup>39</sup> en las que la influencia del pH tiene un rol preponderante:

- El reaprovisionamiento de la forma medianamente disponible (intercambiable) de macronutrientes como Ca, Mg, K, y en general de todos los nutrientes catiónicos, depende de la hidrólisis ácida de minerales más o menos insolubles, y en los suelos arenosos donde la CIC es muy baja, pero que cuentan con reservas de estos nutrientes en los minerales, la hidrólisis ácida determina en gran medida la disponibilidad inmediata.
- La concentración en solución de algunos metales pesados, y por ende su movilidad y riesgo de transmisión a la cadena trófica y a los reservorios de agua, se acentúa o atenúa con las variaciones de pH.
- En algunos casos, el curso de la pedogénesis también está influenciado por la mayor o menor acidez del medio en que se produce, que determina las **solubilidades relativas**<sup>40</sup> de los productos residuales de la alteración de los minerales (sílice y óxidos de hierro y aluminio).
  - En general la acumulación residual de óxidos y la formación de arcillas 1:1 (tipo caolinita) que lleva a la formación de Oxisoles se produce en medios moderadamente ácidos, en los que la solubilidad de la sílice es mayor que la de los óxidos, lo que explica la remoción selectiva de la sílice.
  - En general la remoción selectiva de óxidos e hidró-

39 En este texto al referirnos a reacciones de disolución-precipitación incluiremos las correspondientes a fenómenos de hidrólisis.

40 Nos referimos a la solubilidad relativa de un compuesto respecto al otro, pero tenga presente que ambos son de muy baja solubilidad.

xidos, con acumulación residual de sílice en los horizontes superficiales, propia de los Spodosoles, requiere y es resultado<sup>41</sup> de procesos de hidrólisis en medio fuertemente ácido.

Finalmente, la actividad de los microorganismos del suelo depende del pH. En general las bacterias son más activas en medios poco ácidos, en cambio los hongos suelen ser predominantemente acidófilos.

Entre los procesos microbiológicos fuertemente dependientes del pH cabe mencionar la nitrificación, que consiste en la oxidación aeróbica del nitrógeno amoniacal a nitrógeno nítrico. Los microorganismos que llevan a cabo este proceso son muy sensibles a la acidez, pero, paradójicamente, ellos mismos generan acidez como producto de su actividad. Este ejemplo sirve para introducir otra función del suelo, que es la capacidad de autorregular el pH o capacidad buffer.

## pH DEL SUELO

El pH de cualquier medio acuoso es igual a menos (-) el logaritmo de la actividad del ión  $H^+$ . Despreciando la interacción iónica, podemos decir que está dada por la concentración de hidrogeniones ( $H^+$ ) en la solución del suelo.

De acuerdo al pH, la reacción química de los suelos se clasifica de acuerdo a escalas como la de la Tabla 7.

## RELACIÓN ENTRE pH Y ALGUNAS VARIABLES EDÁFICAS

### PORCENTAJE DE SATURACIÓN DE BASES

La composición de la solución del suelo, que es donde se mide el pH, está en equilibrio con la composición del complejo adsorbente. Por esta razón, el porcentaje de saturación de bases del complejo adsorbente, aumenta al aumentar el pH.

### DISOCIACIÓN DEL COLOIDE

Si consideramos un suelo que se encuentra en el rango ácido, los protones adsorbidos a las cargas de los coloides originadas por sustituciones isomórficas se encuentran totalmente disociados y son intercambiables por otros cationes. En cambio, no todos los protones susceptibles de disociarse de sitios de carga variable están disociados, sino que una parte de ellos forman parte de la superficie coloidal y por lo tanto no son intercambiables. Esta situación lleva a que a igual porcentaje de saturación con bases (que se calcula tomando como valor 100 la

Tabla 7: Clasificación de la reacción química de los suelos.

Rango de pH	Reacción química del suelo
Menos de 4,5	Muy fuertemente ácido
4,5 - 5,2	Fuertemente ácido
5,2 - 5,8	Ácido
5,8 - 6,8	Débilmente ácido
6,8 - 7,2	Neutro
7,2 - 7,6	Débilmente alcalino
7,6 - 8,0	Alcalino
8,0 - 8,5	Fuertemente alcalino
Más de 8,5	Muy fuertemente alcalino

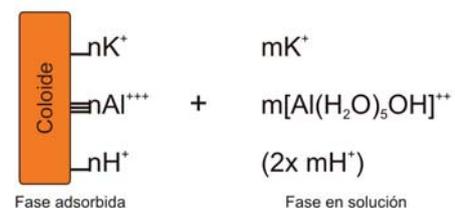
$CIC_p$ ), los pH medidos en complejos adsorbentes originados predominantemente en cargas permanentes (montmorillonita) sean siempre más bajos que los medidos en complejos adsorbentes originados predominantemente por cargas variables (caolinita).

Para una mejor comprensión del tema, a partir de este punto y hasta el final nos referiremos a las cargas discriminando **si están realmente activas**, o por el contrario **si aun no disociaron su protón**. En consecuencia no hablaremos más de Insaturación (I)<sup>42</sup>

## NATURALEZA Y RELACIÓN DE LOS IONES ADSORBIDOS

### En suelos ácidos ( $S < CIC_p$ )

parte de los iones adsorbidos en forma intercambiable corresponde a iones  $Al^{3+}$  (luego se verá su origen) Esta situación se puede esquematizar como sigue:



El ión  $Al^{3+}$  en medio acuoso (tanto en la fase adsorbida como en la fase en solución) está hidratado coordinando 6 moléculas de agua:  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Este ión hidratado se comporta como un ácido débil: si el pH es lo suficientemente alto comienza a perder

41 Suele asociarse la formación de Spodosoles con clima frío y vegetación de coníferas que favorecen la migración conjunta de humus y óxidos formando quelatos (queluviación). De hecho estas son las condiciones más frecuentes en que se encuentran estos suelos, pero la pobreza de bases y alta permeabilidad del material original permite el proceso de podzolización aún en climas subtropicales (península de Florida en EEUU).

42 La bibliografía especializada moderna considera obsoleto el término insaturación, (I), ya que en realidad es un artificio creado por cálculo que no representa los cationes ácidos retenidos en forma intercambiable por el suelo. Se calcula por diferencia entre  $CIC_p$  y la suma de cationes generadores de bases adsorbidos (S) que sí se usa y sí es una variable real del suelo. También se usa el porcentaje de saturación con bases, aunque lo correcto y más claro es designarlo como Porcentaje de la  $CIC_p$  saturado o satisfecho con bases.

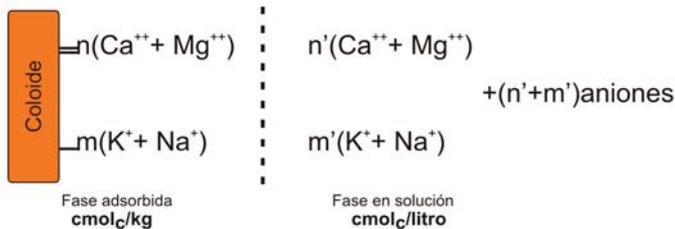
protones y lo sigue haciendo cuanto más sube el pH, de acuerdo a:



**Resumiendo:** los iones  $\text{Al}^{3+}$  presentes en la solución del suelo aportan  $\text{H}^+$  a la misma al hidrolizarse.

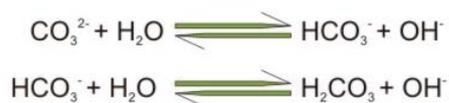
### En suelos neutros o más alcalinos (S = T)

La composición catiónica del complejo adsorbente y la solución del suelo puede esquematizarse de la siguiente manera:



En estos suelos el pH puede ser desde neutro a muy fuertemente alcalino. Va a depender de la naturaleza de los cationes y aniones presentes en el sistema.

- a)** Si los aniones presentes en la solución son predominantemente **sulfatos y cloruros** (que son aniones neutros)<sup>43</sup>, **el pH será neutro o casi neutro**, tanto si el catión dominante es sodio como si es calcio. No obstante, y siempre dentro de este rango, el pH será algo mayor si domina el sodio que si domina el calcio (la explicación la veremos más adelante).
- b)** Si, por el contrario, los aniones presentes son predominantemente **carbonatos y bicarbonatos el pH será más alcalino**. Carbonatos y bicarbonatos son iones alcalinos que se hidrolizan de acuerdo a:



La cantidad de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en solución estará regulada por la solubilidad de las sales que formen con los cationes presentes.

Cuando haya mucho calcio en relación al sodio habrá menos carbonatos y bicarbonatos en solución que cuando domina el sodio; esto se debe a la diferencia de los productos de solubilidad. El  $\text{CaCO}_3$  es una sal medianamente soluble y precipita estableciendo un límite máximo de concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Lo que no ocurre con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , que es una sal muy soluble.

**En los suelos que tiene calcio como catión dominante, el pH no supera el valor de 8,5**, aún cuando los aniones de la solución sean solo  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . En los suelos sódicos (más de 15% de sodio intercambiable) que tiene carbonatos y bicarbonatos en exceso, el pH puede alcanzar valores de 10 o aún más.

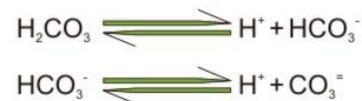
**Resumiendo:** el grado de alcalinidad de un suelo no solo depende de la naturaleza y relación de los cationes adsorbidos, sino también de la naturaleza de los aniones presentes en la solución.

### TENSIÓN DE $\text{CO}_2$

El dióxido de carbono de la fase gaseosa, en contacto con fase la líquida se disuelve, y reacciona con el agua produciendo ácido carbónico de acuerdo a:



El ácido carbónico formado es un ácido débil que se disocia liberando protones.



El aumento de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa, desplaza el equilibrio de todas las reacciones hacia la derecha, con lo que la concentración de protones en la fase líquida aumenta y, por ende, baja el pH.

Por esta razón, en ciertas condiciones, cuando la tensión o presión de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera del suelo aumenta el pH del mismo baja; este efecto sólo se produce cuando el pH del suelo no es ácido, no olvidemos que el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es un ácido débil que por debajo de un cierto pH no se disocia. Diremos que el efecto es muy notorio cuando el pH es alcalino, pero va perdiendo significación a medida que el pH del suelo decrece, para ser imperceptible en valores próximos a la neutralidad.

Este efecto es relativamente efímero pero se aplica agrónomicamente para mejorar las condiciones de nutrición de Fe para los cultivos, que suelen ser desfavorables en suelos calcáreos. Mencionaremos el agregado de materia orgánica en citrus y el paso de rolo compactador después de la siembra de cereales.

### CONDICIÓN DE AIREACIÓN

Cuando se crean condiciones de mala aireación en un suelo, usualmente por inundación o excesos de agua, el pH experimenta variaciones.

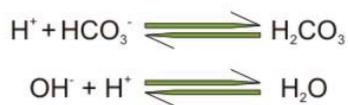
- Aumenta en los suelos ácidos
- Disminuye en los alcalinos.

En ambos casos el pH se **estabiliza en valores ligeramente ácidos a neutros**. Esto se debe a que:

- a)** en suelo ácidos la reducción microbiológica de elementos como nitrógeno ( $\text{NO}_3^-$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) produce  $\text{HCO}_3^-$  y/o  $\text{OH}^-$  que neutralizan parte de los  $\text{H}^+$  presentes en la solución. El efecto tiende a desaparecer en valores próximos a la neutralidad, por-

40 En realidad el anión  $\text{SO}_4^{2-}$  es ligeramente alcalino, reacciona con el agua generando  $\text{OH}^-$ , pero mucho menos que el  $\text{CO}_3^{2-}$  o el  $\text{HCO}_3^-$

que disminuye bruscamente la solubilidad del carbonato ferroso.



**b)** En suelos alcalinos la producción de  $\text{CO}_2$  debida a la respiración anaeróbica produce el efecto explicado en *Tensión de  $\text{CO}_2$* . Este efecto suele ser más perdurable que el del agregado de Materia Orgánica o el del rolo compactador y también se aplica con fines agronómicos. Mencionaremos el cultivo de arroz en condiciones de anegamiento en suelos que son extremadamente ácidos cuando están bien aireados. Cuando se los inunda las condiciones para la nutrición de estos suelos mejoran. El efecto perdura un cierto tiempo después de retirar el agua. También hay alguna cita de cultivo de maíz en suelos calcáreos que se mantienen inundados en la estación previa a la siembra; posteriormente se drenan y se siembran y el cultivo mejora su nutrición con Fe respecto a los no inundados.

## MEDICIÓN DEL pH DEL SUELO

Dijimos que el pH del suelo es el de su solución. La medición ideal del pH del suelo sería aquella realizada en la solución que contiene el suelo en el rango de humedad al que crecen las plantas (capacidad de campo-punto de marchitez) Pero la extracción de esta solución en cantidad suficiente para efectuar la medición resulta muy engorrosa, por lo que el pH se mide suspendiendo el suelo en agua o en alguna solución.

### MÉTODOS DE MEDICIÓN MÁS USADOS

#### pH en agua, llamado también pH actual o real<sup>44</sup>

Consiste en suspender una cierta cantidad de suelo en agua destilada y después de un cierto tiempo, medir el pH con un potenciómetro.

Las relaciones suelo-agua que normalmente se usan son:

- Relación 1:1 (1 parte de suelo, en peso y 1 de agua)
- Relación 1:2,5 (1 parte de suelo, en peso y 2,5 de agua)
- Relación 1:5 (1 parte de suelo, en peso y 5 de agua)
- Relación 1:10 (1 parte de suelo, en peso y 10 de agua)

Como regla general, cuanto mayor es la dilución, más altos son los valores medidos (la explicación la daremos posteriormente) Por esta razón, para hacer una

correcta interpretación del dato analítico se debe conocer en qué relación suelo-agua se hizo la medición (cada laboratorio tiene su modalidad al respecto)

#### pH en KCl: (pH potencial)

Consiste en suspender una cierta cantidad de suelo en una solución 1N de KCl. La relación suelo-solución usada es 1:2,5. El pH que se mide así, salvo excepciones (en suelos con coloides anfóteros por debajo del punto isoeléctrico) es sensiblemente inferior al medido en agua.

#### pH en $\text{CaCl}_2$ 0,01M

Se mide en relación suelo-solución 1:2,5. La idea que sustenta este método es la de tratar de realizar la medición suspendiendo el suelo en una solución de concentración cuali y cuantitativa similar a la del suelo en las condiciones del campo. Para los suelos normales holandeses y alemanes (región templada) los investigadores encontraron que esta solución ( $\text{CaCl}_2$  0,01M) satisface el requisito. Obviamente, el valor medido es inferior a cualquiera de los determinados en agua.

### FACTORES QUE AFECTAN EL VALOR MEDIDO

#### Agregado de electrolitos

Dijimos que cuando se suspende el suelo en una solución de sal neutra de concentración muy superior a la del suelo en su condición de campo (KCl 1M) el pH medido es sensiblemente menor que cuando se lo suspende en agua; también es algo menor que el que se lee en  $\text{CaCl}_2$  0,01M. Este efecto se da en todo el rango de pH, aún en suelos que en agua tienen pH alcalino, aunque es mayor en los suelos ácidos. Pero la diferencia entre el valor leído en agua y el leído en KCl 1M, es mucho más notoria en suelos con materiales coloidales de carga variable. Veamos la explicación:

Supongamos que tenemos un suelo hipotético cuyas cargas son variables y está suspendido en agua pura (Figura 27a), la tendencia a difundir de los cationes compensadores hacia el agua pura es muy grande; en consecuencia están formando una solución de interfase muy ancha (expandida)

Cuando agregamos el KCl, se **produce una compresión de la solución de interfase** (Figura 27b) debido a que la fuerza de difusión es menor, los iones compensadores se acercan más a la superficie cargada, pasando a estar retenidos con más energía (ley de Coulomb) pero ese "aumento de energía" se hace a expensas de la disminución de la energía con que están retenidos los hidrógeniones que aún no estaban disociados. En esta situación algunos de ellos se disocian, pasando a la solución y disminuyendo el pH (Fi-

<sup>44</sup> Como veremos, siempre se desvía del pH que mediríamos en la solución que está en contacto con las raíces (entre capacidad de campo y punto de marchitez). Cabe aclarar que el término actual es un anglicismo (la traducción Inglés-Español de "actual" es real).

gura 27c). Observe que esta disociación producto de la compresión aumenta las cargas superficiales activas (recuerde que dijimos que la concentración afectaba el grado de disociación de las cargas variables, y por ende la magnitud de la  $CIC_E$ )

Este efecto, propio de las suspensiones coloidales se debe a la proximidad de las cargas (negativas en este caso) En las soluciones verdaderas, por ejemplo el HCl o ácido acético en solución, el agregado de sales neutras no afecta el pH (solo hay un pequeño efecto sobre el coeficiente de actividad)

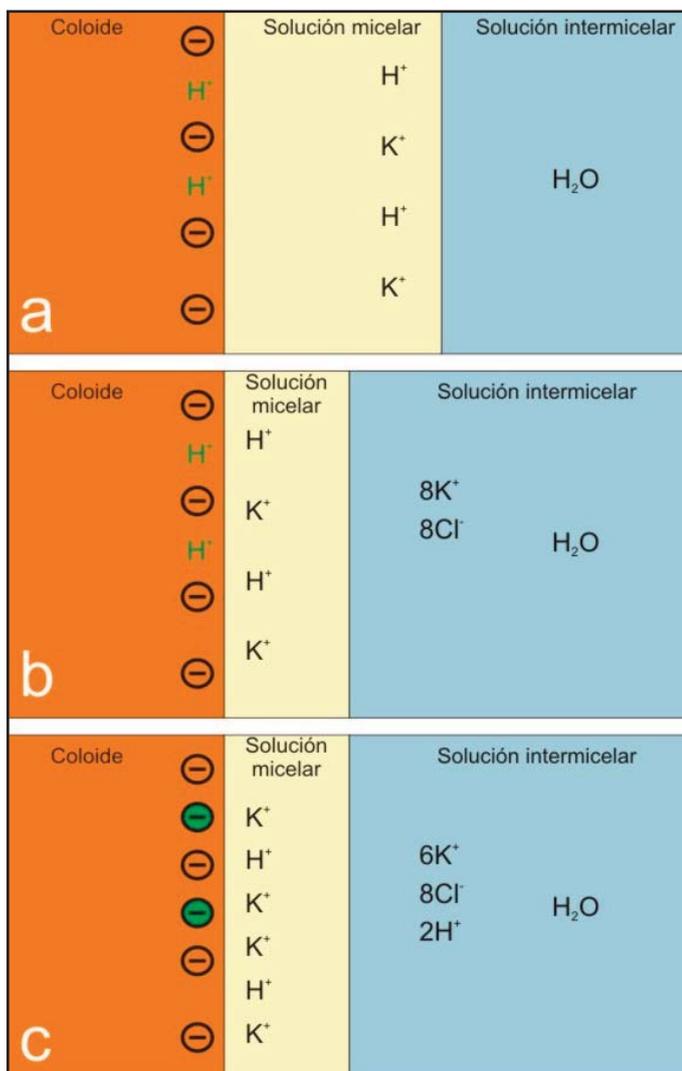


Figura 27: efecto del agregado de electrolitos.

Dijimos que este efecto debido a la proximidad de las cargas variables, se manifiesta en todo el rango de pH; lo que ocurre que las cargas variables tienen diferente fuerza ácida, y aún a pH altos quedan algunas débilmente ácidas susceptibles de disociar su protón. Pero si el pH es muy ácido y hay algo de H<sup>+</sup> «realmente intercambiable» (lo que ocurre usualmente en los suelos con materiales de carga fija) el intercambio «real» de H (que sale a la solución) también contribuye a la disminución de pH. El intercambio «genuino» de Al<sup>3+</sup> por potasio también contribuye al fenómeno (esto se da aún en suelos de acidez moderada). (Ver ecuación de hidrólisis del Al en pag. 30)

## Dilución

Cuanto más diluida es la suspensión del suelo en la que se mide el pH, más alto es el valor medido. Esto se debe a dos efectos concurrentes:

- Al igual que en una solución verdadera conteniendo iones H<sup>+</sup>, la dilución disminuye la concentración de los mismos (pero este efecto es despreciable)
- La dilución aumenta el espesor de la solución de interfase y produce el efecto opuesto al de agregado de electrolitos.

**Resumiendo:** diremos que **cuando se comprime la doble capa** (aumento de concentración, reemplazo de Na intercambiable por Ca intercambiable) **disminuye el pH**. Lo opuesto ocurre cuando se expande la doble capa (reemplazo de Ca intercambiable por sodio, dilución)

## PODER REGULADOR DE LOS SUELOS

El poder regulador o capacidad buffer está dado por la **resistencia** que ofrece un medio (en nuestro caso el suelo) para cambiar su pH cuando se agregan ácidos o bases.

Vamos a suponer que agregamos cantidades crecientes de una base a distintos suelos ácidos y medimos los valores de pH correspondientes a cada agregado; con esos datos podemos construir curvas de titulación del suelo.

## CURVAS DE TITULACIÓN DEL SUELO

En general, cuando se titula la acidez de un suelo con una base y se grafica, se obtiene una curva con pendiente casi constante, sin puntos de inflexión marcados. Si el pH inicial es muy ácido, suele obtenerse un primer tramo de pendiente más pronunciada hasta que se alcanza pH 5,5. este tramo corresponde a la neutralización de la Acidez Intercambiable.

Podemos explicar esta particularidad asemejando al suelo a una mezcla de muchos componentes que disocian protones en rangos de pH que se van superponiendo. En general cuando se titula un suelo ácido:

- Hasta pH 4 se neutraliza H<sup>+</sup> libre e intercambiable
- Entre pH 4 y 5,5 se neutraliza H<sup>+</sup> proveniente del Al<sup>3+</sup> intercambiable (estos dos primeros son los tramos de mayor pendiente).
- Entre pH 5,5 y 7 se neutraliza H<sup>+</sup> de ácido carbónico, polímeros hidroxialumínicos y grupos carboxílicos de la materia orgánica.
- A pH superior a 7 se neutraliza H<sup>+</sup> de OH fenólicos de la materia orgánica., bicarbonatos, polímeros hidroxialumínicos y Al(OH)<sub>3</sub> (gibsita)

Cuando se titula un suelo alcalino con un ácido se asocian protones en sentido inverso al descrito.

Si analizamos este listado vemos que en última instancia las principales fuentes de  $H^+$  titulable son 3:

- Materia orgánica (oxidrilos fenólicos y carboxílicos)
- Compuestos de aluminio:  $Al^{3+}$  libre e intercambiable, polímeros hidroxialumínicos (que pueden comprender a las arcillas silicatadas), gibsita.
- Sistema del ácido carbónico (carbonatos) – en las tres fases: gaseosa, líquida y sólida – (ácido carbónico, bicarbonatos – y cuando titulamos alcalinidad hay que agregar carbonatos en fase sólida)

### FACTORES QUE DETERMINAN LA MAGNITUD DEL PODER REGULADOR DEL SUELO

La capacidad buffer, como su nombre obviamente lo indica, es una medida de "capacidad". Es decir, dada una masa de suelo, interesa conocer la cantidad de estos compuestos capaces de "consumir" hidrogeniones cuando se agrega un ácido, y de disociar y entregar hidrogeniones (que neutralizan los  $OH^-$ ) cuando se agrega una base.

Las dos primeras fuentes de protones son fáciles de asociar a algún/nos constituyente/s del suelo.

Así podemos decir que:

- Cuanta más materia orgánica tenga un suelo, tanto mayor será su capacidad buffer.
- Cuanto más arcilla tenga el suelo (compuestos de Al), tanto mayor será su capacidad buffer.
- El sistema del ácido carbónico es más difícil de asociar a los constituyentes que intervienen, pero veamos:
  - Cuanto más materia orgánica tenga el suelo, mayor actividad biológica, aumento de presión parcial de  $CO_2$  y más ácido carbónico. Esto es válido en el rango que va de ligeramente ácido a alcalino.
  - Cuanta más arcilla tenga el suelo más restringido será el intercambio gaseoso con la atmósfera (se verá en aireación del suelo), más se acumula el  $CO_2$ , lo que aumenta su presión parcial y da más ácido carbónico disuelto.

Podemos concluir entonces que los indicadores (por efecto directo propio y por efecto sobre el sistema del ácido carbónico) son

- El contenido de arcilla.
- El contenido de materia orgánica.

En conjunto, la magnitud de ambas variables se ve reflejada en la magnitud de la CIC potencial.

La capacidad buffer guarda una relación inversa con la pendiente de la curva de titulación; así un suelo que oponga mucha resistencia a cambiar su pH dará una curva de baja pendiente, la pendiente será tanto menor cuanto mayor sea la cantidad de "componentes neutralizables" que contenga. En la figura 28 la curva F es la que muestra mayor poder buffer, seguida por las A y E.

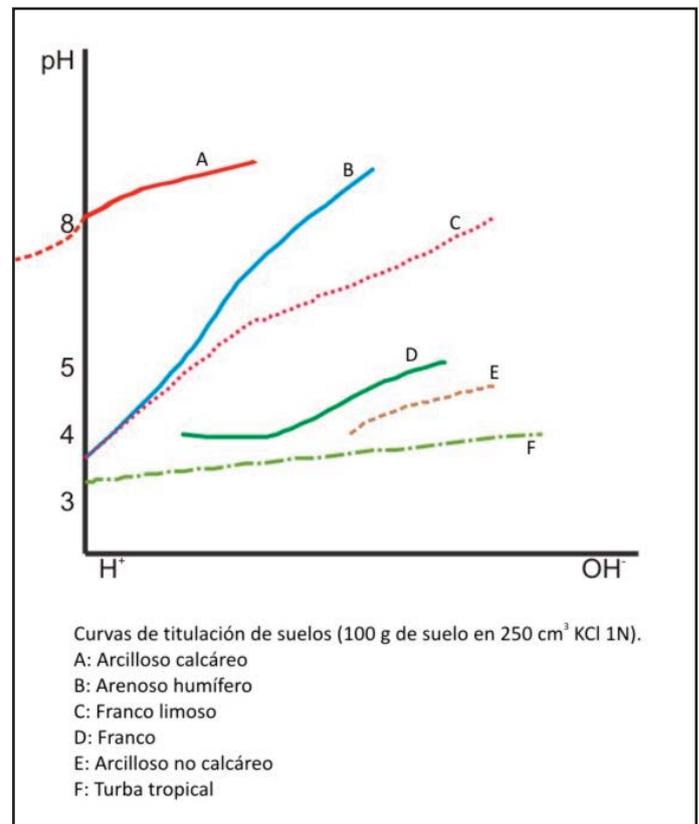


Figura 28: Capacidad buffer en distintos tipos de suelos.

El suelo F es orgánico, A y E corresponden a suelos arcillosos. El suelo D es un suelo franco, en consecuencia tiene menor CIC<sub>p</sub> que los anteriores. El C es franco limoso, con menor CIC<sub>p</sub> que el anterior, y finalmente, el suelo B, arenoso, es el que tiene la curva más inclinada y en consecuencia es el menos bufferado.

### VALOR DIAGNOSTICO DE LA REACCIÓN QUÍMICA DEL SUELO.

#### INFLUENCIA SOBRE LA DISPONIBILIDAD DE NUTRIENTES

La concentración de iones  $H^+$ , al menos en los rangos de pH comunes en los suelos (superiores a 4 – 4,5) no afecta directamente el crecimiento vegetal, pero indirectamente sí lo condiciona por:

#### Influencia sobre la solubilidad de la fase sólida

La disponibilidad de muchos nutrientes depende, entre otros factores, del equilibrio de solubilidad existente entre distintos compuestos en la fase sólida y las correspondientes formas en solución.

El pH influye sobre este equilibrio y, como vimos, también en el de las reacciones de adsorción de aniones. Un caso típico es el del fósforo, el cual presenta la mayor concentración en solución en el rango de pH ligeramente ácido. Otros ejemplos son el Mn, Cu y Zn, que incrementan la concentración a medida que disminuye el pH. Cabe aclarar que el pH no es el único factor que regula la concentración de un elemento en

la solución; por ejemplo:

- La formación de complejos órgano metálicos entre humus y Cu, Zn y Mn también influye.
- La aireación influye sobre solubilidad del Fe y Mn, ya que los compuestos reducidos ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ), son más solubles que los oxidados ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ )

En ciertos casos la excesiva cantidad de un elemento en solución crea problemas de toxicidad. El caso más típico es el del  $\text{Al}^{3+}$  y el  $\text{Mn}^{2+}$ . En suelos fuertemente ácidos es frecuente que muchos vegetales cultivados tengan crecimiento y rendimiento pobres debido, por una parte, a deficiencia nutritivas y, por otra, a toxicidad de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

### Influencia sobre la actividad biológica

En general es mayor en suelos con pH neutro o próximo a neutro e influye sobre la disponibilidad de nutrientes, sobre todo el N (proteólisis, amonificación, nitrificación)

### EL pH COMO INDICADOR

Un determinado valor del pH se puede asociar con una condición particular del suelo, aún cuando la misma no sea consecuencia de la reacción química. Por ejemplo:

#### Deficiencias de nutrientes

La disponibilidad de algunos nutrientes, como K y S no está condicionada por el pH a través de la solubilidad de la fase sólida ya que estos elementos normalmente no forman compuestos insolubles, pero su deficiencia es más frecuente en suelos ácidos debido a que el intenso lavado que presupone la acidificación los ha eliminado del suelo.

#### Fertilidad física

Una reacción muy fuertemente alcalina (pH superior a 8,5) indica necesariamente sodicidad y las malas condiciones físicas asociadas (permeabilidad, estructuración, etc.)

## BIBLIOGRAFÍA

- **BLACK, C.A.** 1968. Relaciones suelo – planta.
- **BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT.** 1978. Soil chemistry – A Basics elements
- **BRADY, N C. and WEIL R.R.** 1999. The nature and properties of soils. Capítulos 8 y 9.
- **FIGUEROA, L.R.** 1982 Carga electrica
- **VAN OLPHEN, H.** 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry.

---

[www.edafologia.com.ar](http://www.edafologia.com.ar)

---