

INTERCAMBIO DE IONES

Ing. Agr. Marta Elvira Conti

OBJETIVOS

- Conocer las causas, mecanismos y efectos del Intercambio de Iones del suelo.
- Ubicar el fenómeno en relación a su importancia en la agricultura.

1. Introducción

Una de las propiedades más interesantes de los suelos es su capacidad de retener e intercambiar iones sobre las superficies coloidales minerales y orgánicas. En él participan aniones y cationes (simples y complejos) y moléculas de agua. Está íntimamente relacionada con los procesos que regulan la acidez, la dinámica de los nutrientes, la retención de pesticidas (disminuyendo los procesos de contaminación), la formación de horizontes y el mantenimiento de la estructura de los suelos.

El intercambio de iones tiene la característica de ser: reversible, instantáneo y estequiométrico. Se cumple en la interfase coloides – solución de suelo.

La unidad en que se expresa es el centímol carga por cada kilogramo de sustancia ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

Definiciones de interés

- **Intercambiador:** partículas de suelo menores de $2 \mu\text{m}$ (coloides), arcillas, óxidos, compuestos húmicos y complejos húmicos - arcillosos.
- **Iones Intercambiables:** son aquellos cationes y aniones que se adsorben y desorben sin limitaciones Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} .
- **Iones no Intercambiables:** se presentan retenidos energéticamente (fijación), o forman parte de compuestos minerales u orgánicos, como quelatos, redes cristalinas de minerales, uniones específicas con grupos complejos.

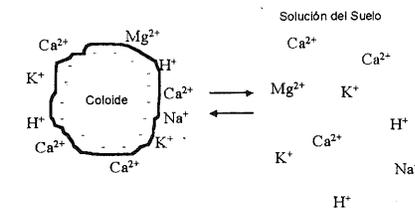


Figura 1. Equilibrio entre los cationes intercambiables y la solución del suelo.

2. Origen de las cargas de las partículas del suelo

La formación de carga de los intercambiadores del suelo puede tener dos orígenes: carga permanente o fija y carga variable o pH dependiente. En los minerales arcillosos predomina la carga fija o permanente, mientras que en los complejos húmicos, la variable o pH dependiente.

2.1 Carga fija o permanente

Es propio de las arcillas silicatadas del suelo. Se produce por sustitución isomórfica de:

- **Si⁴⁺ por Al³⁺** en tetraedros.
- **Al³⁺ por Mg²⁺ o Fe²⁺** en octaedros.

La consecuencia de la sustitución isomórfica es la generación de carga fija negativa que se traslada a la superficie activa de las arcillas. Es por ello que la carga de los suelos es preferencialmente negativa y el intercambio es preferencialmente un intercambio de cationes, también llamado capacidad de intercambio de cationes (CIC).

La superficie activa de las arcillas puede comprender, como en el grupo de las esmectitas, el espacio interior (ver capítulo de minerales), en estos casos este aumento de superficie se corresponde con un aumento de carga fija negativa y de la CIC.

Los minerales 1:1, caolinitas, baja sustitución isomórfica por lo tanto baja carga negativa y baja CIC. Los minerales 2:1, illitas, con alta sustitución isomórfica en tetraedros pero espacio interno cerrado tienen la CIC con valores medios. Los minerales 2:1, del grupo de las esmectitas, poseen alta sustitución isomórfica en octaedros y alta superficie específica por apertura del espacio interno. esta combinación produce valores de CIC muy altos.

Los valores promedios de CIC de componentes de suelos son:

Material	CIC (cmol _c kg ⁻¹)
Caolinitas	5-15
Cloritas	10-40
Illitas	20-50
Arcillas – intergradados	40-80
Esmectitas	80-150
Alofanos	+ 100
Sustancias húmicas	200-500
Suelos (horizontes superiores)	5-35

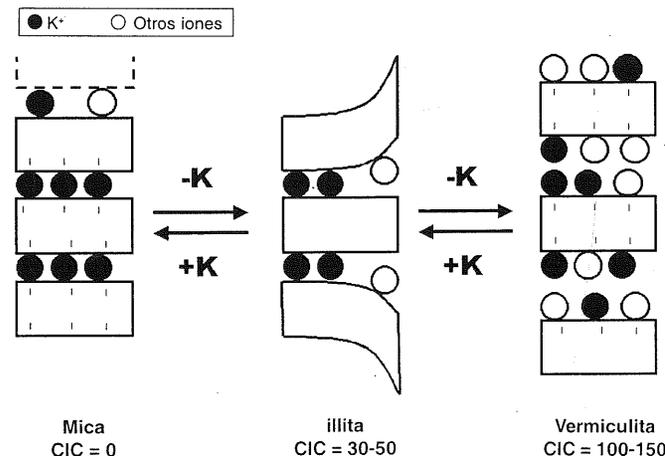


Figura 2. Efecto de la ganancia y pérdida de K⁺ entre láminas sobre la capacidad de intercambio de la arcillas de densidad de carga constante, (10⁻⁷ cmol_c cm⁻²).

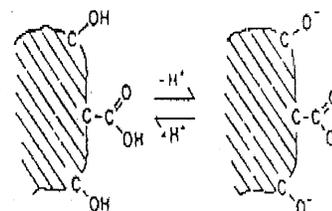
En la figura 2, se esquematiza el aumento de la CIC en arcillas por aumento del espacio interior

CIC: Capacidad de intercambio en cmol_c kg⁻¹

2.2 Carga variable o pH - dependiente

La carga variable o pH dependientes originada por hidrólisis de los grupos terminales, -OH de Si, Fe y Al, en arcillas y por restos carbonilos (R-C=O), carboxilos (R-CO=OH) y alcoholes (R-C-OH), de las sustancias húmicas. En la figura 3 y el cuadro N^o 1 se presentan algunos ejemplos de cambios de carga producido por variaciones de acidez del medio.

Grupos funcionales orgánicos



Grupos inorgánicos

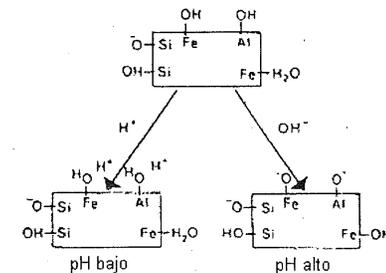


Figura 3. Cargas variables o pH dependientes.

Cuadro N° 1. Fuentes de carga pH dependientes

a. Fuentes de cargas pH dependientes de minerales formada por disociación de grupos hidroxilos (En el cuadro figuran los H⁺ bloqueando las cargas residuales negativas).

UNIDAD DE CARGA	NOMBRE	EJEMPLO
$\begin{array}{l} -\text{Al} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OH} \\ \quad \diagup \\ -\text{Al} \end{array}$	Hidroxi-aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$-\text{Si} - \text{OH}$	Borde de Silicatos	H_2SiO_3
$\begin{array}{l} -\text{Al} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OH} \\ \quad \diagup \\ -\text{Si} \end{array}$	Borde de lámina de Al	AlSiOH^+
$\begin{array}{l} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \\ -\text{Al}-\text{O} \\ \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	Polímeros de Al	$\text{Al}(\text{OH}_2)_6^+$

b. Fuentes de cargas pH dependientes orgánica formada por disociación de grupos hidroxilos (en el cuadro figuran los H⁺ bloqueando las cargas residuales negativas).

GRUPO FUNCIONAL	ESTRUCTURA
1. FENOL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
2. NITROFENOL	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OH}$
3. CARBOXILO	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
4. CARBOXILO-ACIDO	$\text{R}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

En los suelos, la CIC se produce por una combinación de cargas fijas y variables, determinada por los constituyentes orgánicos e inorgánicos y el pH del medio.

En la medida que aumenta la acidez de los suelos, la CIC disminuye por el bloqueo de grupos activos, con H⁺ y por la obstrucción de cargas permanentes y dependientes del pH, que realizan los polímeros de Al, Fe y Mn. También disminuye por la formación de «quelatos» con metales, que le disminuye la carga eléctrica a los complejos húmicos y a los complejos húmico-arcillosos.

En la figura 4 se presenta la variación de las cargas con el pH.

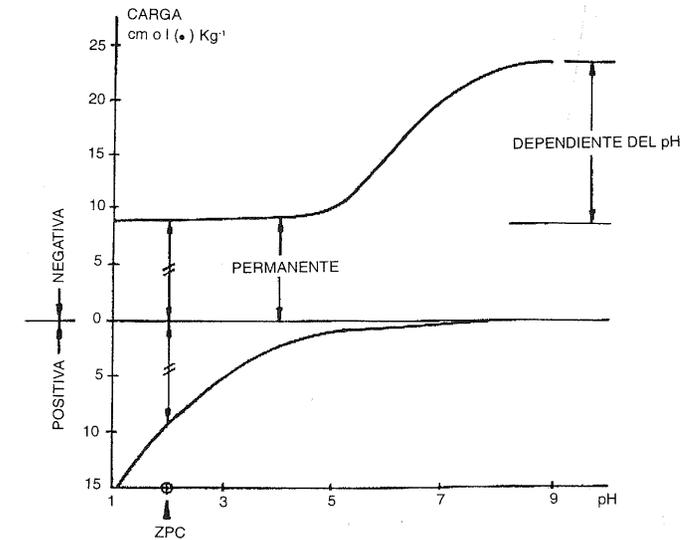


Figura 4. Variación de cargas eléctricas de los coloides y el pH del medio.

3. Cationes y capacidad de intercambio de cationes (CIC)

La adsorción de cationes depende de la atracción electrostática entre las cargas residuales negativas de los complejos húmicos-arcillosos de los suelos y los cationes. Los cationes son "retenidos" por los complejos y permanecen en "equilibrio" con los iones de la "solución del suelo".

Este equilibrio depende de:

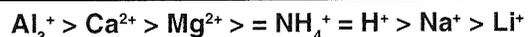
1. La concentración de la solución y la actividad relativa de cada ión.
2. La característica de cada catión: valencia y grado de hidratación.
3. Grado de afinidad entre el intercambiador y el catión.

1. **La concentración de la solución:** es la más importante. Al aumentar la actividad del catión en la solución, aumenta el desplazamiento de cationes hacia el complejo de cambio (acción de masa).

2. **La característica del catión:** es dependiente de,

- **valencia del catión**, los cationes polivalentes son adsorbidos en más cantidad y fuerza que los monovalentes.
- **el estado de oxidación**, que provoca cambios en su valencia, determinando una preferencial fuerza de unión en la medida que aumenta la carga +.
- **el grado de hidratación**, los cationes mas hidratados son menos adsorbidos al complejo.

Ambas condiciones determinan la siguiente serie de adsorividad:



3. El **grado de afinidad intercambiador-catión** se manifiesta en casos muy específicos, alterando las características anteriores. El intercambiador da preferencia a un catión específico. Ej. illita por K^+ ; clorita por Mg^{2+} .

El efecto de las características de los iones, determina el mecanismo de adsorción - desorción, con desplazamiento de algunos iones y ubicación de otros en el complejo de intercambio. La actividad del catión en solución es la fuerza más importante que determina el mecanismo de desplazamiento.

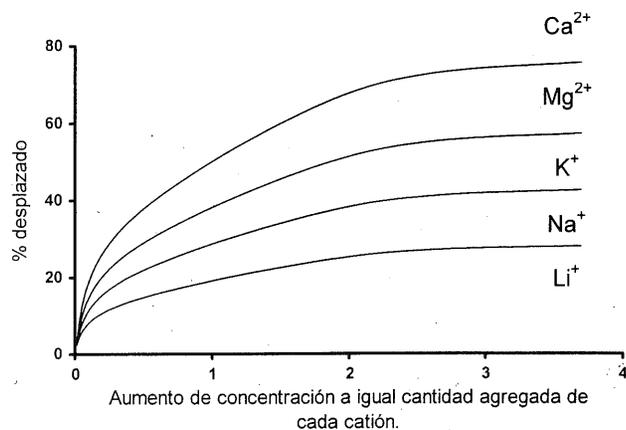


Figura 5. Influencia de diferencias catiónicas (valencias y tamaño del ión hidratado) en el desplazamiento de iones.

Valores de Hissink

Son variables que miden distintos aspectos del complejo de intercambio:

- **Capacidad de Intercambio de Cationes, CIC:** cantidad total de cationes del complejo. También llamada valor **T** de Hissink.
- **Capacidad de Bases de cambio:** es la cantidad de bases, **Ca, Mg, Na, K**, en el complejo. También llamada valor **S** de Hissink.
- **Capacidad de Acidez:** Cantidad de **H, Al, Mn, Fe** en el complejo. También llamada **H** de Hissink.
- **Saturación de Bases, % S.B.:** es la proporción de **Ca + Mg + K + Na**, del total de iones del complejo, CIC. También llamada valor **V** de Hissink.
- **Insaturación del complejo, % I:** es la proporción de **Al + H + Mn + Fe**, del total de iones del complejo, CIC. También llamada valor **I** de Hissink.

$$T = S + H \quad I \% = (H/T) \cdot 100 \quad V \% = (S/T) \cdot 100$$

4. Capacidad de intercambio de aniones (CIA)

La capacidad de intercambio de aniones se produce a través del desarrollo de cargas positivas en arcillas y sustancias orgánicas del suelo, ver figura 4. Es en cantidad, significativamente menor que la CIC. En suelos normales la CIA llega a valores de 0,2 - 2 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. En suelos tropicales con alto contenido de caolinita y arcillas de óxidos ó en suelos ácidos de alofanos pueden encontrarse valores de 10-15 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ o más.

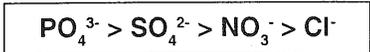
El proceso que caracteriza la CIA es el **desarrollo de cargas positivas:** las cargas positivas se incrementan cuando aumenta la acidez, por lo tanto la CIA es un fenómeno pH dependiente originado por.

- **El bloqueo de cargas de las arcillas:** a pH ácido se produce la asociación de H^+ a los grupos **Al-OH** y **Fe-OH** de las aristas y paredes rotas de las arcillas, produciéndose carga neta positiva. Ejemplo: **Al-OH₂⁺**, **Fe-OH₂⁺** en caras y aristas de arcillas.
- **De hidróxidos de Hierro y Aluminio:** el mecanismo de producción de cargas positivas es similar al anterior, **Al-OH₂⁺**, **Fe-OH₂⁺**.
- **De los complejos húmicos:** sus -H y -NH₂ se asocian con los H^+ del medio ácido dando origen a cargas +, **=NH₂⁺** y **-NH₃⁺**.

Aniones intercambiables: los principales son **PO₄³⁻**, **SO₄²⁻**, **NO₃⁻** y **Cl⁻**,

también aniones orgánicos como citrato y elementos de menor concentración como boratos y molibdatos.

La afinidad y fuerza de unión depende como en los cationes del orden de valencia e hidratación, originando la siguiente serie:



En los fosfatos la «adsorción» puede resultar irreversible por la formación de uniones fuertes con el intercambiador (fijación de fosfatos) y la formación de sales de Al y Fe. Por eso para fosfatos el proceso se llama “adsorción” (es difícil separar la adsorción de la precipitación, la fijación o oclusión), no intercambio.

En los aniones predominan las interacciones específicas sobre el intercambio iónico.

5. Mecanismos del intercambio. Ecuaciones

Cuando se produce un intercambio, los iones del intercambiador son reemplazados por iones de la solución del suelo e inmediatamente se genera un nuevo equilibrio.

En este proceso dinámico, el equilibrio se modifica, cuando las plantas toman nutrientes o hay lavado de iones en la solución del suelo por lluvia o hay un agregado de fertilizante. En todos estos casos se efectúa un intercambio de iones y se restablece un nuevo equilibrio.

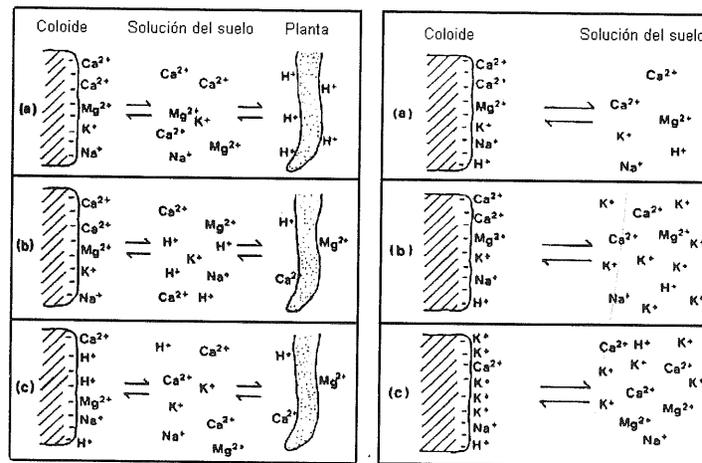
La distribución de cationes entre fase sólida y fase líquida depende de las propiedades del intercambiador y las actividades de los «nuevos cationes de la solución del suelo». La figura 6 esquematiza los pasos del equilibrio

Ecuaciones que describen el intercambio de iones

En la literatura se presentan numerosas ecuaciones para describir el intercambio de iones. Todas pretenden interpretar matemáticamente el fenómeno y aportar información al movimiento de nutrientes o lavado de iones o correcciones de acidez de los suelos.

El modelo más simple y más usado es la ecuación de GAPON, que utiliza el coeficiente de selectividad (k_g) de Gapon para cuantificar los intercambios de la siguiente forma:

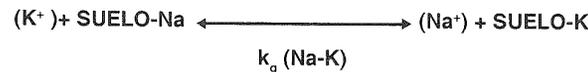
Ejemplo: para iones monovalentes, la ecuación y fórmula resultante es:



(a) estado inicial, (b) intermedio por toma de nutrientes de la raíz (izquierda) o agregado de fertilizante potásico (derecha), (c) luego del nuevo equilibrio

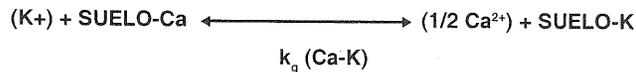
Figura 6. Intercambio de iones entre el intercambiador y la solución del suelo.

$$\frac{SUELO - K}{SUELO - Na} = k_g (Na - K) \frac{(K^+)}{(Na^+)}$$



$k_g (Na-K)$; toma la responsabilidad de las relaciones entre los iones retenidos y los de la solución del suelo. Estos aumentan en adsorción con el aumento de la concentración y de la valencia del catión. Como la solución del suelo es extremadamente diluida en iones, el **factor valencia es el de mayor importancia cuantitativa**.

Ej. Equilibrio entre iones mono y bivalentes.



$$\frac{SUELO - K}{SUELO - Ca} = k_g (Ca - K) \frac{(K^+)}{(\sqrt{Ca^{2+}})}$$

Este término representa la relación de iones de esta solución de acuerdo a su concentración y actividad relativa.

Ley de relaciones de valencia (Ratio Law)

Un modelo simplificado de estas ecuaciones anteriores, es conocido como la ley de relaciones de valencia (Ratio Law) o ley de Scholfield.

Esta dice que: "Cuando los cationes de la solución están en equilibrio con los cationes del intercambiador (sorbidos), el intercambio no altera el equilibrio si: la concentración de los monovalentes es cambiada en relación 1:1; entre los monovalentes-bivalentes en relación 1:raíz cuadrada y entre los monovalentes-trivalentes en relación 1:raíz cúbica". Este modelo se emplea en muchos lugares para el cálculo de agregado de correctores en suelos salinos, suelos sódicos y suelos ácidos.

6. Intercambio iónico. Relación con la acidez del suelo y la disponibilidad de nutrientes

Es un fenómeno natural que los suelos reemplacen con el tiempo las bases, cationes Ca, Mg, Na, K, de los complejos de intercambio por H⁺. La acidificación de los suelos es un mecanismo normal que se produce por lavado de cationes y/o toma de nutrientes de los vegetales. En la figura 7 se muestra gráficamente la relación del % de saturación de bases con la acidez de los suelos y la proporción de iones intercambiables de acuerdo al pH.

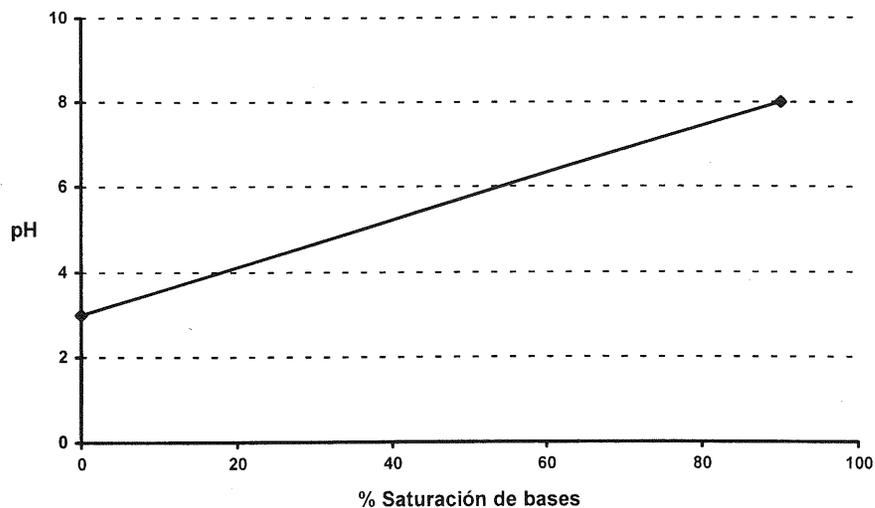
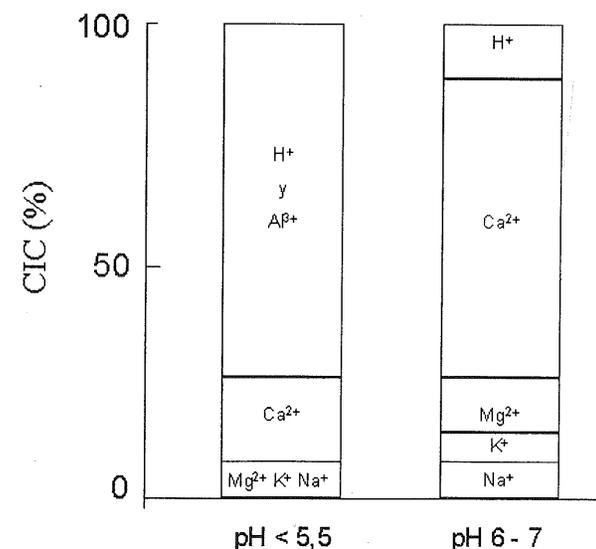


Figura 7a. Relación entre el pH y el % de saturación de bases (valor V) de los suelos.

Figura 7b. Proporción de iones intercambiables de acuerdo al pH del suelo.



7. Ejemplo de valores de CIC y cationes intercambiables que caracterizan a suelos argentinos

Cuadro N° 2. Ejemplo de suelos argentinos. (CIC en cmol_(c) kg⁻¹)

ORDEN	LUGAR	CIC	%Ca	%Mg	%K	%Na	%Acidez intercam.	% S.B.	pH
Molisol	Pergamino (Bs. As)	20-25	70-80	10-15	5-10	0.5-1	15-25	75-85	5-7
Molisol	M. Juárez. (Córdoba)	18-19	70-80	10-15	5-10	0.5-1	15-25	75-85	5-7
Molisol	Rafaela (Santa Fe)	20-23	70-80	10-15	5-10	0.5-1	15-25	75-85	5-7
Molisol	Junín (Bs. As)	15-18	70-80	10-15	5-10	0.5-1	15-25	75-85	5-7
Molisol	Puán (Bs. As.)	13-16	70-80	10-15	5-10	0.5-1	15-25	75-85	5-7
Oxisol	L.N. Alem (Mnes.)	7-9	30-40	3-5	0.4	0.3	60	35-40	4-5
Entisol	Concordia (E. Ríos)	10-14	50-60	10-12	10-12	1-2	10-15	80-90	6-7.5

Bibliografía de apoyo

BOHN, H.; B.Mc NEAL AND G.O'CONNOR. 1993. Química del Suelo. Ed.Limusa. Noriega editores. Cap. 6.

Edafología. Guía de trabajos prácticos. 1994. CEABA.

McLAREN, R.G. AND K. C. CAMERON. 1994. Soil Science. An introduction to the properties and management of N. Z. soil. Ed Oxford University Press. Cap. 12. Intercambio de Iones del suelo.

ORTIZ, B.; C. A. VILLANUEVA Y C. A. ORTIZ SOLORIO. 1990. Edafología. Univ. Autónoma de Chapingo. Cap.8.

PORTA, J.; M. LÓPEZ ACEVEDO, C. ROQUERO. 1994. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ed. Mundi Prensa.

REACCIÓN DEL SUELO**Temario**

1. Concepto de acidez y alcalinidad de los suelos - pH
2. Clasificación de acidez
3. Origen de la acidez de los suelos
4. Origen de el H^+ y OH^- de la solución del suelo
5. Clasificación de suelos según pH y origen de la acidez
6. Factores que determinan la intensidad de la acidez
7. Factores que determinan la intensidad de la alcalinización
8. Efectos del pH sobre algunas características del suelo y el crecimiento de las plantas
9. Ejemplos de pH en series de suelos argentinos
10. Capacidad reguladora del suelo
 - 10.1 Caracterización cualitativa
 - 10.2 Caracterización cuantitativa
 - 10.3 Medida de la capacidad reguladora

Jorge Alfredo ALBERTO
Mg. Prof. en Geografía