

Físico química del Suelo (I)

2017

Diapositivas de clase con comentarios

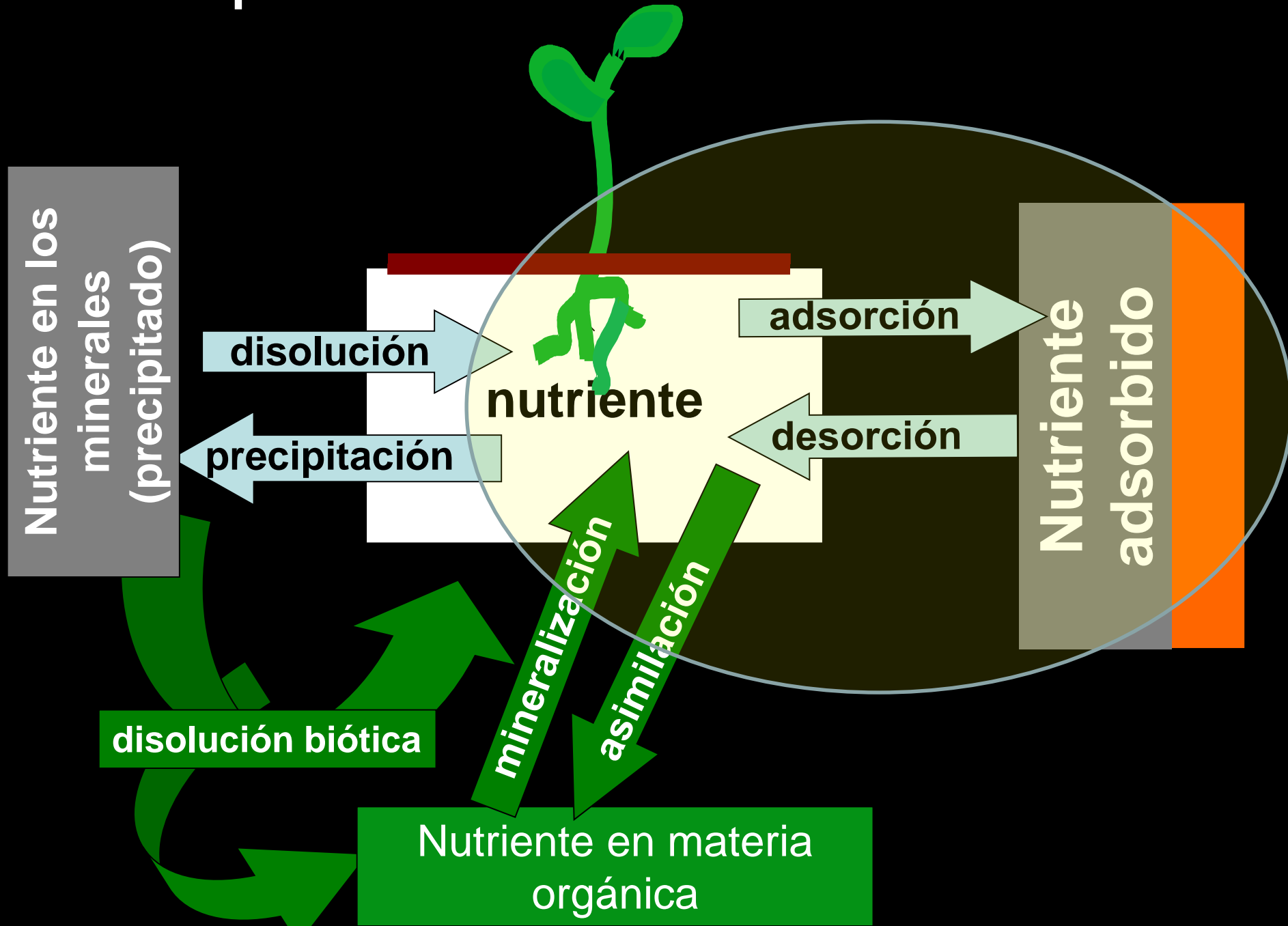
Dra. Ing. Agr. N. Cristina Molina

Coloides del suelo: influencia en las propiedades químicas

- Suministro y control de concentración de nutrientes en la solución
- Secuestro de sustancias tóxicas

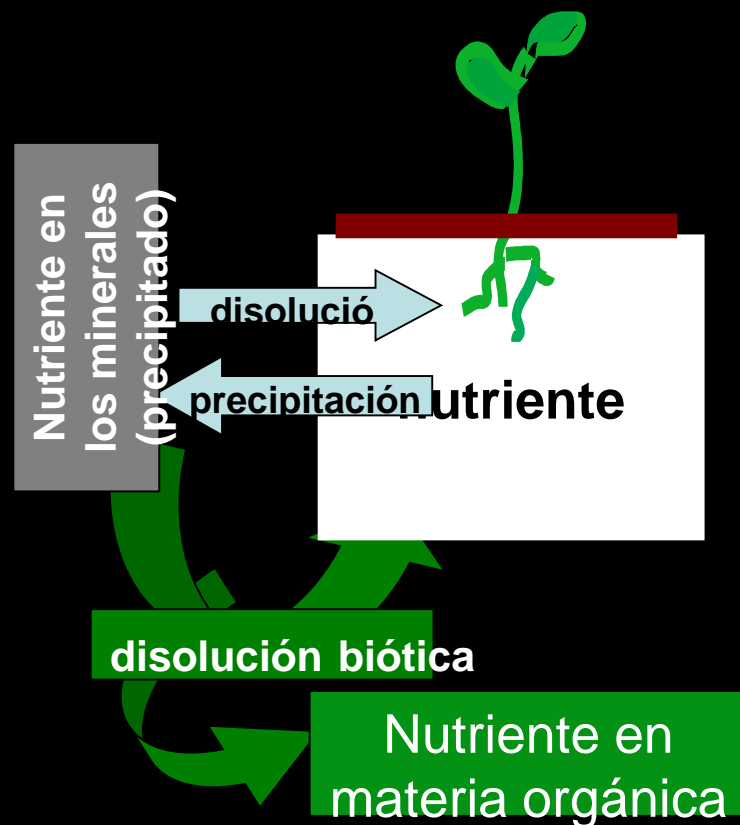
Veamos un esquema general de las reacciones que se producen entre los sólidos de un suelo y la solución que los rodea, que es de donde toman los nutrientes las plantas...

Esquema de dinámica de los nutrientes



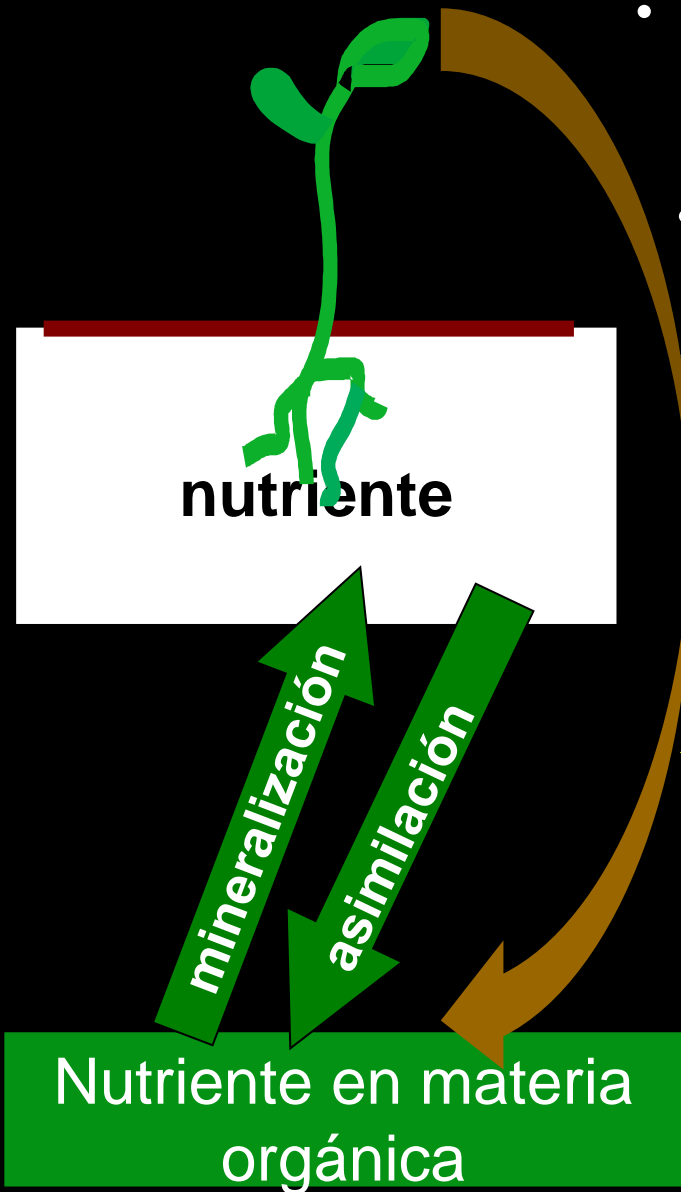
Esquema de dinámica de los nutrientes: reacciones de disolución

Aunque las reacciones de disolución son normalmente demasiado lentas para abastecer de nutrientes a las plantas y microorganismos...



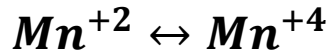
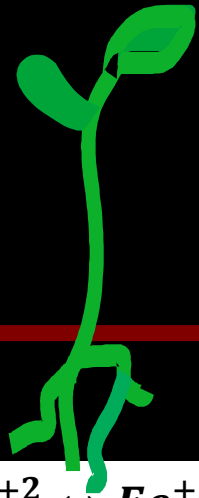
- ...Son las que han originado todos los elementos nutrientes del suelo, excepto el N, independientemente de las formas en que se los encuentre, y continuamente reabastecen a todo el sistema suelo. Además...
- ...la actividad biológica puede acelerar mucho la disolución de minerales por la excreción de ácidos o de sustancias que de distintos modos favorecen la disolución...
- ...las raíces y microbios disuelven "para ellos", pero vuelcan al suelo lo que les sobra o, al morir, lo que almacenaron en sus tejidos.
- **POR LO TANTO, LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA INFLUYE MUCHO SOBRE LA CAPACIDAD PRODUCTIVA DEL SUELO.**

Esquema de dinámica de los nutrientes: reacciones bioquímicas



- ...son **imprescindibles en la dinámica del N**, ya que la forma en que se almacena en el suelo es exclusivamente orgánica;
- ... son también muy importantes en la dinámica de:
 - ✓ **Fósforo** ya que aunque los fosfatos minerales (fosfatos de Cá, Fe y Al) son la fuente original de todo el P del suelo, y, en general, de todo el ecosistema, en las capas superficiales del suelo los fosfatos orgánicos suelen ser muy abundantes, muchas veces mayoritarios.
 - ✓ **Azufre** a pesar de que, al igual que en el caso del P, los sulfuros y/o sulfatos minerales son la fuente original de S del ecosistema, en las capas superficiales del suelo los compuestos orgánicos azufrados suelen ser muy abundantes, muchas veces mayoritarios.

Esquema de dinámica de los nutrientes: reacciones bioquímicas

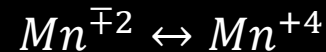
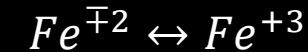


mineralización

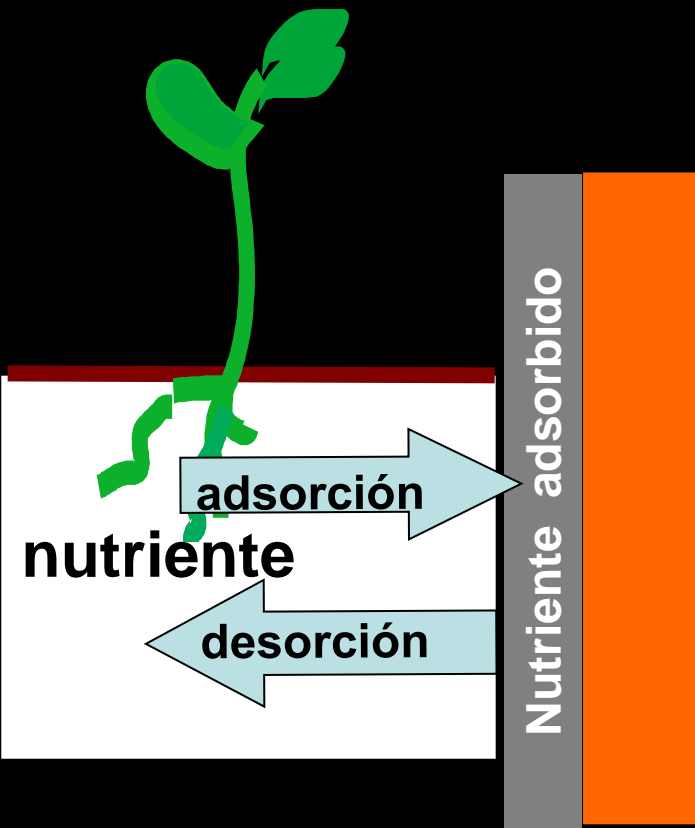
asimilación

Nutriente en materia orgánica

- En el caso del **P** las reacciones bioquímicas se limitan a la ruptura de los enlaces del fosfato con el resto de la molécula orgánica (mineralización) o, a la inversa, a la síntesis de estas moléculas fosfatadas orgánicas (asimilación). El fosfato liberado no sufre otras transformaciones bioquímicas, aunque puede sufrir reacciones inorgánicas de precipitación o sorción.
- Además de la mineralización - reorganización en el suelo se producen otras reacciones bioquímicas que muchas veces influyen sobre la solubilidad de los compuestos que dan nutrientes a la solución; por ejm reacciones redox:
 - ✓ El **N** y el **S** liberados a la solución por mineralización
 - ✓ Otros elementos que pueden tener distinto estado de oxidación:



Esquema de dinámica de los nutrientes: reacciones de adsorción-desorción



- Por la gran superficie reactiva de las partículas involucradas (coloides) son mucho más rápidas para equilibrar con la composición de la solución que las de disolución-precipitación de sólidos poco solubles; por lo tanto, muy importantes para regular la composición de la solución del suelo.
- La concentración de la sustancia adsorbida en la solución de equilibrio depende de la energía con que se une a la superficie
 - ✓ CUANTO MAYOR SEA LA ENERGÍA DE LA UNIÓN, MENOR SERÁ LA CONCENTRACIÓN EN SOLUCIÓN

- Estas reacciones se producen en la interfase entre la solución y partículas que exponen gran superficie en relación a su masa. La superficie retiene sustancias presentes en la solución

El intercambio iónico

Antes de analizar como se intercambian iones entre la superficie de los coloides y la solución del suelo veamos porqué hay iones en la superficie de los coloides y cuando, o bajo qué condiciones, son más o menos intercambiables con los iones que hay en la solución del suelo

Sorción

- Es el proceso genérico por el que la superficie de los sólidos retiene solutos presentes en la solución que los rodea.
- El sólido = sorbente
- La sustancia que se sorbe = sorbato

Mecanismos por los que se produce sorción

Sobre cargas eléctricas de la superficie del sólido

- **Adsorción**

- ✓ De naturaleza

Física → **INTERCAMBIO IÓNICO**

- ✓ De naturaleza

Química → **ADSORCIÓN SELECTIVA**
(de aniones y cationes)

- **Precipitación en la superficie**

- **Sorción de compuestos orgánicos no cargados (disminuye la efectividad de algunos herbicidas que se aplican al suelo)**

Sólo consideraremos la sorción que se produce sobre superficies con cargas eléctricas

- ***Adsorción***

- ✓ Física → INTERCAMBIO IÓNICO (los iones se retienen con baja energía)

- ✓ Química → ADSORCIÓN SELECTIVA (de aniones y cationes) (la energía de unión entre la superficie y el ion es grande)

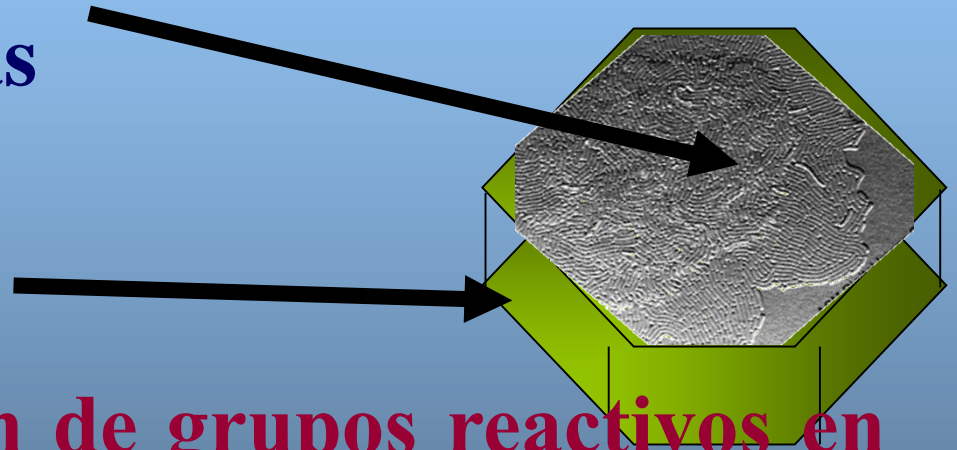
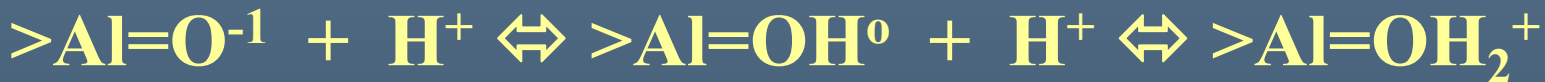
- ***Precipitación en la superficie***
(*imagine capas superpuestas de iones adsorbidos químicamente sobre la superficie*)

Las arcillas tienen dos tipos de carga:

CARGA PERMANENTE (σ_0) originada por
sustituciones isomórficas
en el seno del cristal

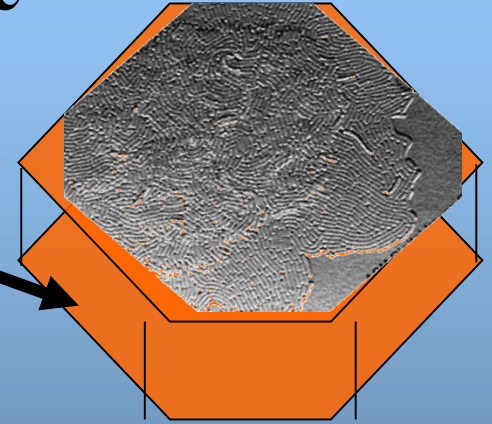
CARGA VARIABLE (σ_H)

Originada por **disociación de grupos reactivos en los bordes del cristal, ejm:**

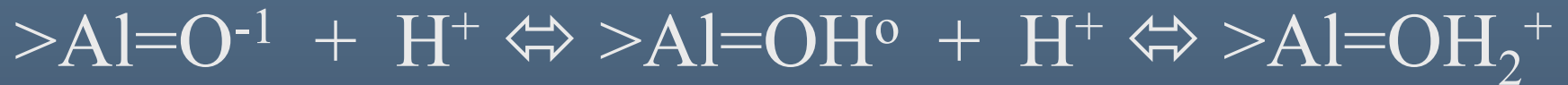


Los óxidos SÓLO tienen carga

VARIABLE: originada por disociación de
grupos reactivos en los bordes del cristal

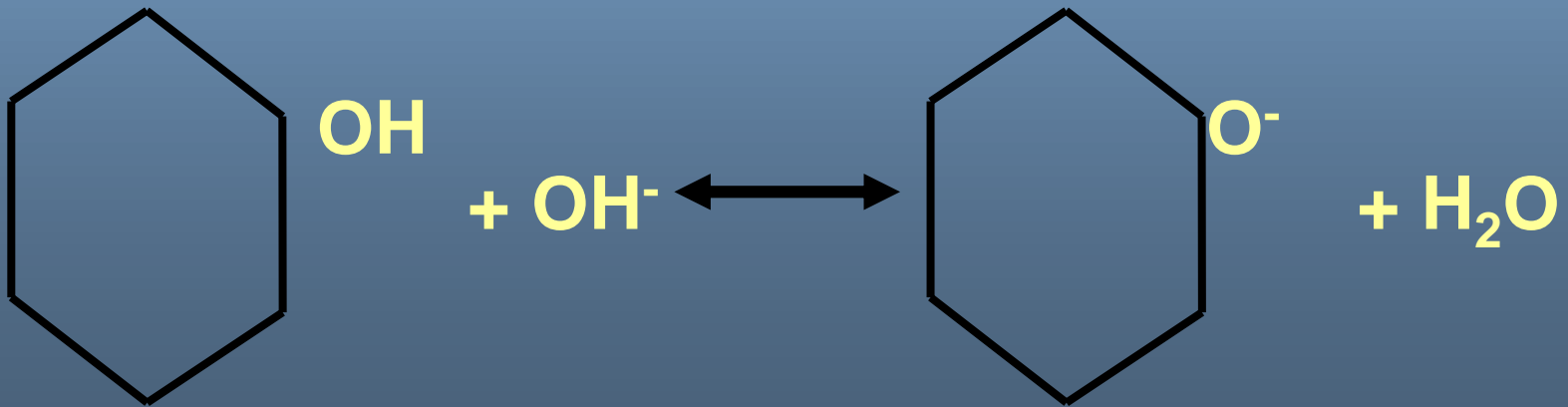


o

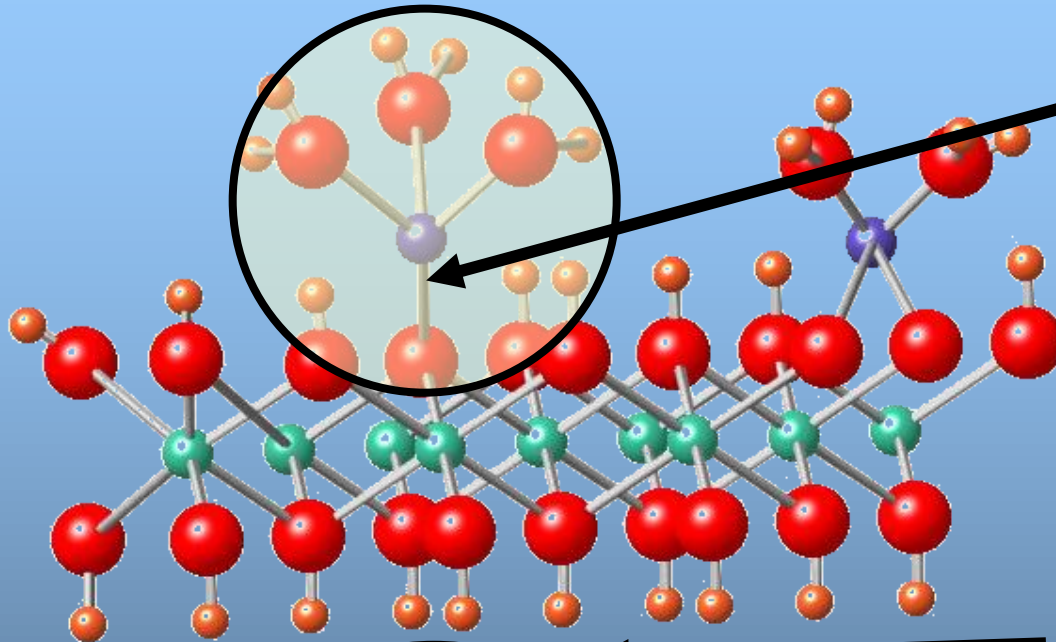


Las sustancias húmicas SÓLO tienen carga

VARIABLE: originada en disociación de grupos funcionales

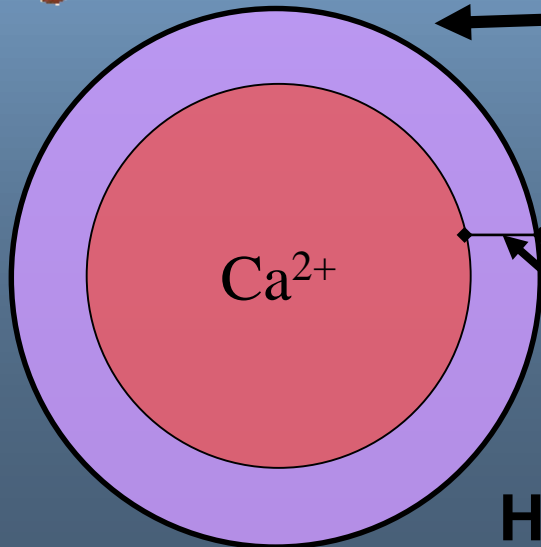


ADSORCIÓN



ADSORCIÓN

QUÍMICA; el ión reacciona químicamente con el sitio cargado de la superficie (se forma un **complejo de nivel interno**; entre el ion y la superficie **no hay moléculas de agua**)



ADSORCIÓN FÍSICA (electrostática); el ión no reacciona con la superficie) (se forma **un complejo de nivel externo**; entre el ion y la superficie **hay moléculas de agua**)

H₂O de solvatación

INTERCAMBIO DE CATIONES^{1:1}



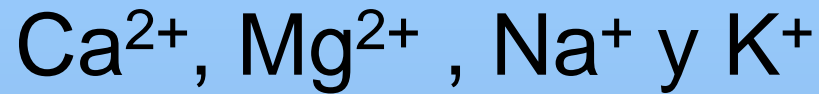
adsorción

desorción

ión metálico
(está hidratado)

Moléculas de agua

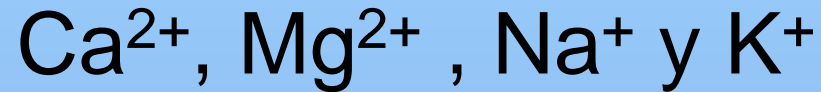
BASES INTERCAMBIABLES ^{1:1}



- Son cationes que forman bases fuertes (NaOH, KOH, etc)
- No son químicamente reactivos con las cargas de los coloides
- Son adsorbidos por atracción electrostática en:
 - ✓ Sitios de carga negativa permanente de arcillas silicatadas
 - ✓ Sitios de carga negativa dependiente* de bordes y óxidos
 - ✓ Sitios de carga negativa dependiente de materia orgánica

**carga dependiente y carga variable son sinónimos*

BASES INTERCAMBIABLES



- El contenido se expresa en $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ (o $\text{meq}/100\text{g}$ – antiguo)
- son fácilmente desplazables con soluciones de NH_4Ac u otras sales neutras
- Están en equilibrio con la solución del suelo en donde generalmente están en baja concentración (mM/l), excepto en los suelos salinos. **Pero su concentración es mucho mayor que la de los elementos traza, o la de los cationes ácidos.**

CATIONES ÁCIDOS: $[Al(H_2O)]^{3+}$ y $(H_3O)^+$

- Retenidos (adsorbidos electrostáticamente en:
 - Sitios de carga permanente de arcillas silicatadas**
 - Sitios de carga dependiente de bordes y óxidos
 - Sitios de carga dependiente de materia orgánica
- El contenido se expresa en:
 - $cmol_c kg^{-1}$ (o meq/100g – antiguo)

* El $(H_3O)^+$ intercambiable se adsorbe casi exclusivamente sobre cargas fijas; cuando se une a cargas variables es deshidratado (H^+) y forma complejos de nivel interno con lo que el sitio negativo de la superficie se anula para el intercambio

CATIONES ÁCIDOS: $[Al(H_2O)]^{3+}$ y $(H_3O)^+$

- Son fácilmente desplazables con NH_4Ac u otras sales neutras
- Como estos iones están en concentración muy baja en la solución del suelo (mmol/L) (*recuerde que una solución de pH 6 tiene una concentración de $(H_3O)^+$ de 10^{-6} mol/L*) en los suelos normales la cantidad adsorbida en forma intercambiable es ínfima comparada con la de las bases, pero aumenta sensiblemente al bajar el pH

Equilibrio de intercambio

constantes de selectividad

$$\frac{\gamma_{Na}}{\gamma_K} = K \frac{C_{Na}}{C_K}$$

$$\frac{\gamma_{Na}}{\gamma_{Ca + Mg}} = K_G \frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}} + C_{Mg}}$$

C expresadas en mol/L

- Para intercambios homovalentes (ecuación de Kern)
- Para intercambios heterovalentes (ecuación de Gapon)

Equilibrio de intercambio

- Como las reacciones de intercambio son reversibles, las constantes de selectividad tienen valores próximos a 1
- Las reacciones de intercambio son rápidas comparadas con la mayoría de las de disolución-precipitación.
- En suspensiones diluidas son muy rápidas, casi instantáneas.
- En los suelos, la velocidad es menor porque los iones deben difundir a través de las películas de solución que rodea a los sólidos, hacia y desde las superficies donde se produce el intercambio

Por su rapidez, las reacciones de intercambio suelen ser las más importantes para regular la concentración en la solución de los iones involucrados
(Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+)

Capacidad de intercambio de cationes (CIC)

- Es la cantidad total de cationes que el suelo retiene en forma intercambiable
 - ✓ En la carga fija y en la carga variable
 - ✓ La magnitud depende de:
 - el contenido de arcilla
 - el contenido de materia orgánica
 - el tipo de arcilla
 - el pH (cuando sube el pH aumenta la disociación H^+ de los sitios de carga variable, lo que genera carga negativa)

Capacidad de intercambio de cationes

- **Dada por:**

- ✓ **Carga permanente de arcillas silicatadas**
- ✓ **Carga variable**
 - **Bordes de arcillas silicatadas y óxidos**
 - **del alofano (de baja cristalinidad)**
 - **de la materia orgánica**

Capacidad de intercambio de cationes (CIC)

- Se definen dos CIC
 - ✓ Capacidad de intercambio potencial – CICp:
es la que tiene el suelo cuando se regula su pH a un valor standard (7 u 8,2)
 - ✓ Capacidad de intercambio efectiva – CIce :
es la que tiene el suelo en su condición real de pH

Capacidad de intercambio de cationes

- **Potencial (CIC_p)**

- ✓ Se determina a un pH standard

- ✓ Depende de

- Contenido de coloides (arcilla y MO)

- Tipo de coloide inorgánico dominante

- **Efectiva (CIC_e)**

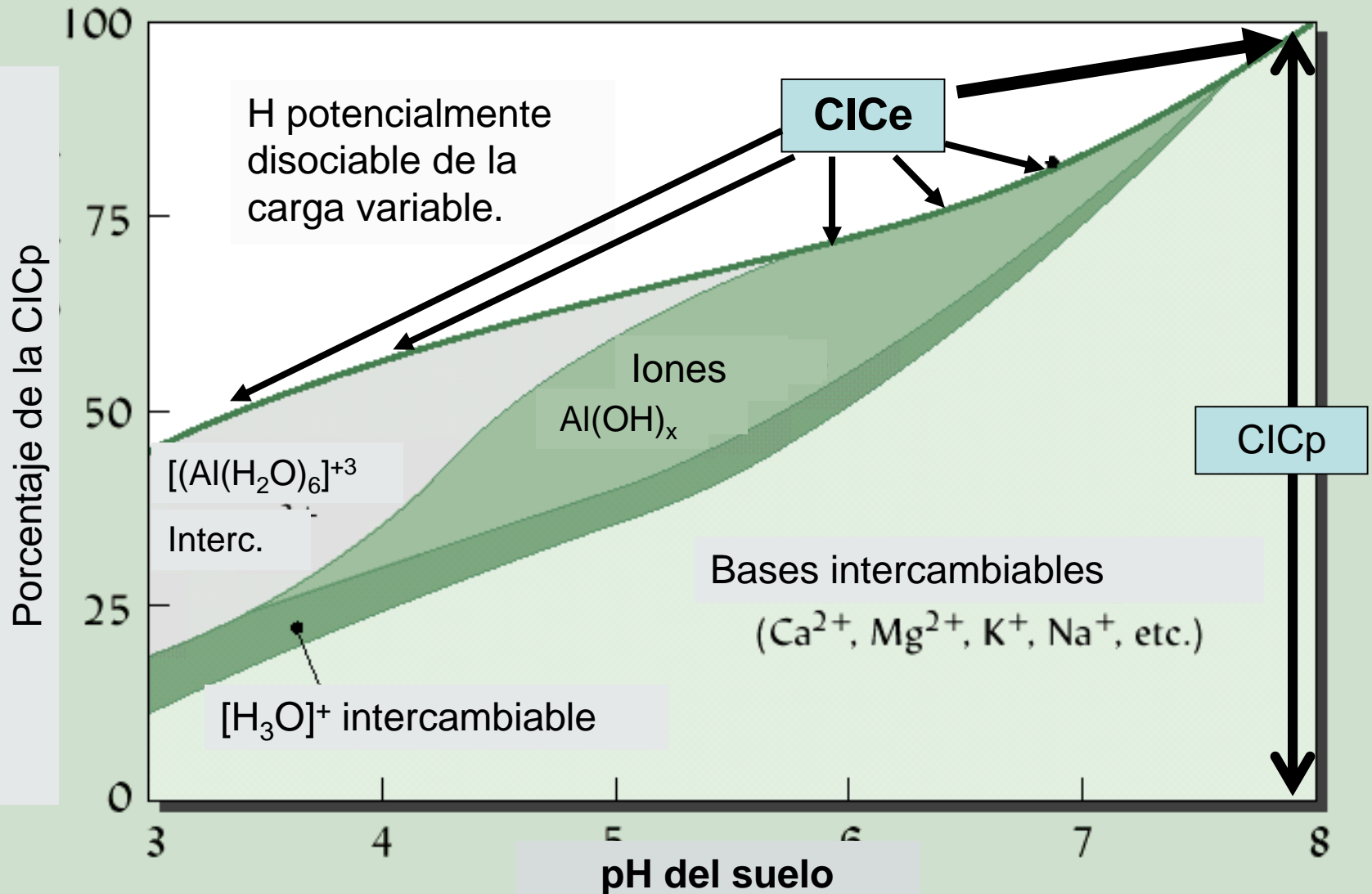
- ✓ Se determina al pH que tiene el suelo

- ✓ Depende de

- Los mismos factores que la CIC_p

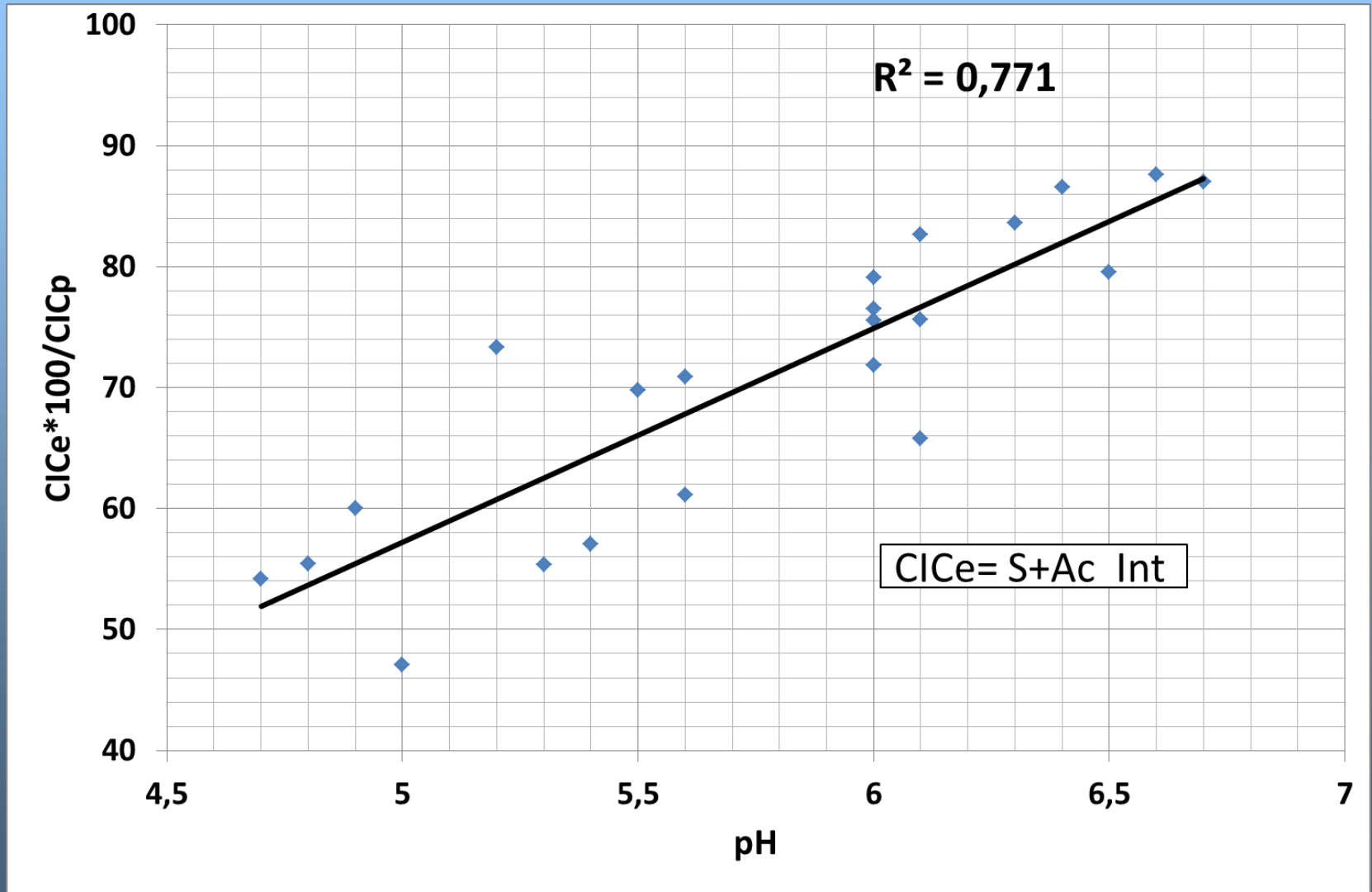
- **DEL pH que tiene el suelo en el terreno**

CIC_p y su distribución entre bases y cationes ácidos en función del pH

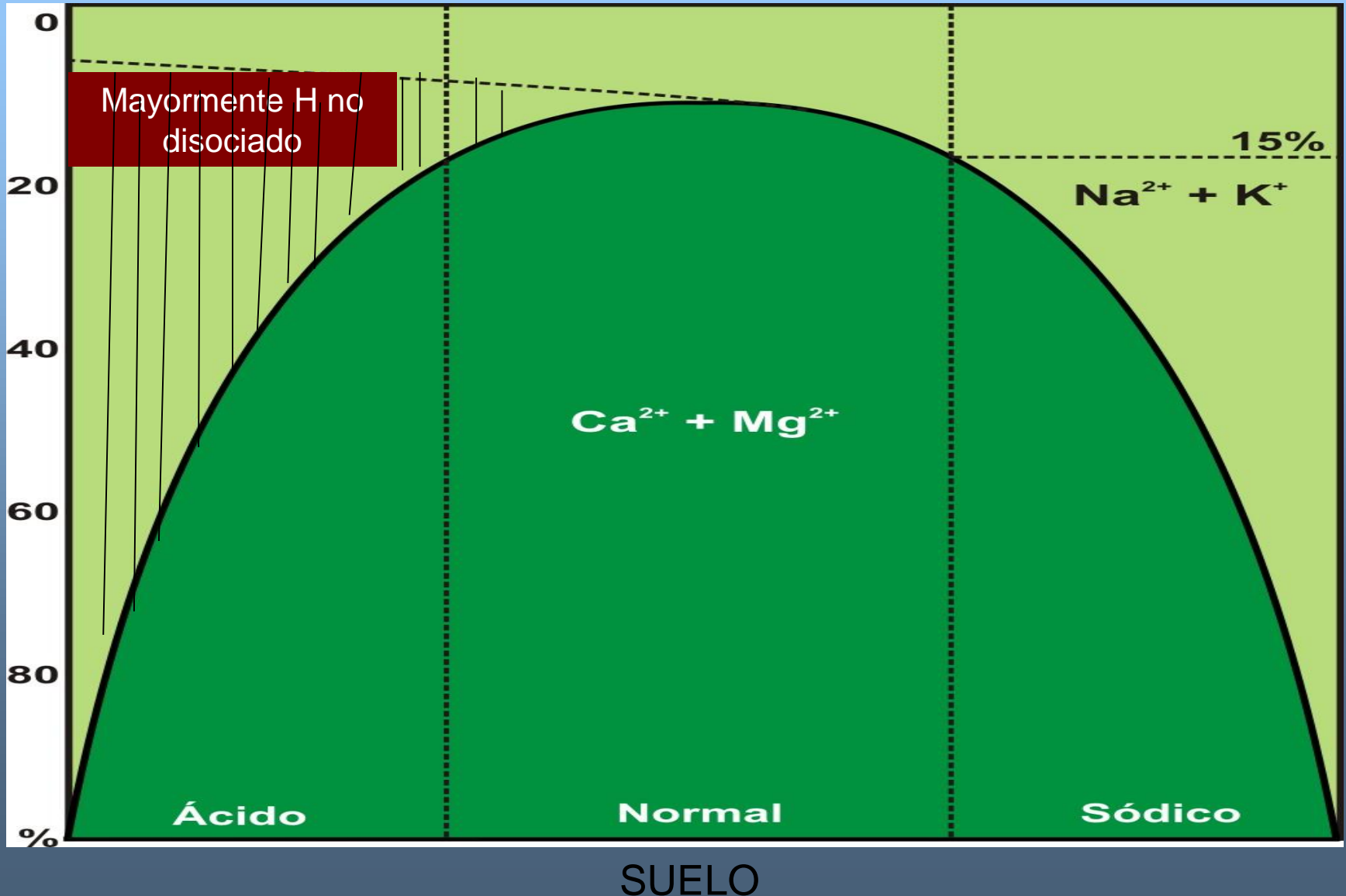


Variación de la CICE (expresada como % de la CICp) en función del pH (para algunos suelos de Tucumán)

intercambio iónico



Representación de la distribución porcentual de la CIC_p en suelos ácidos, normales y sódicos alcalinos

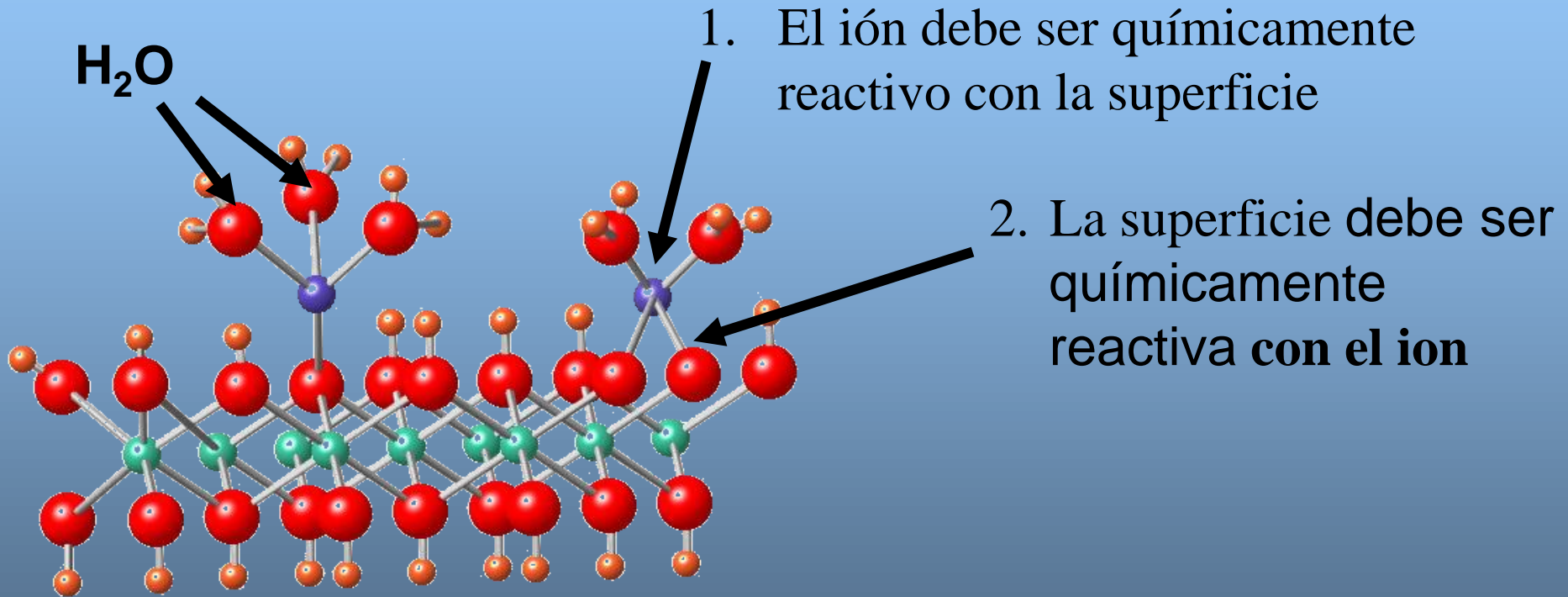


Adsorción química

en particular involucra a algunos
metales y
a oxianiones del suelo

Adsorción química:

Para que se produzca:



Se forma un complejo de nivel interno; entre la superficie y el ión no hay moléculas de agua

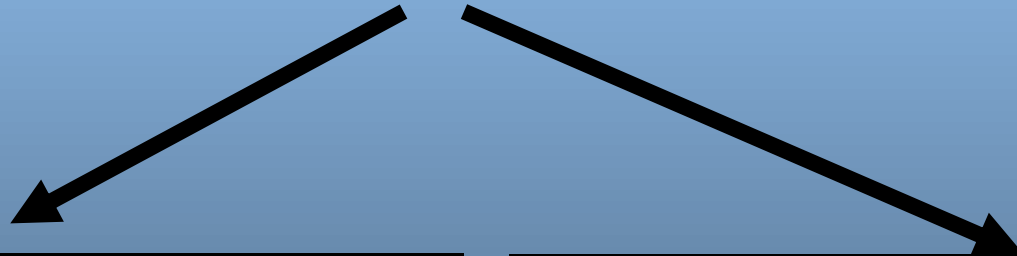
Adsorción química de cationes

- Superficies químicamente reactivas (cargadas negativamente)
 - ✓ Óxidos
 - ✓ Materia orgánica
 - ✓ Bordes de las arcillas

} Son de cargas variables
- Cationes químicamente reactivos:
 - ✓ Cu^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2}
 - ✓ Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2}
- Se forman complejos de nivel interno que cuando el sorbente es la materia orgánica son de tipo quelato.

Adsorción química de cationes

- En todos los casos la energía de unión con el sitio reactivo de la superficie es muy grande, por lo que en la solución la concentración del sorbato es muy baja



Regula la concentración de micronutrientes

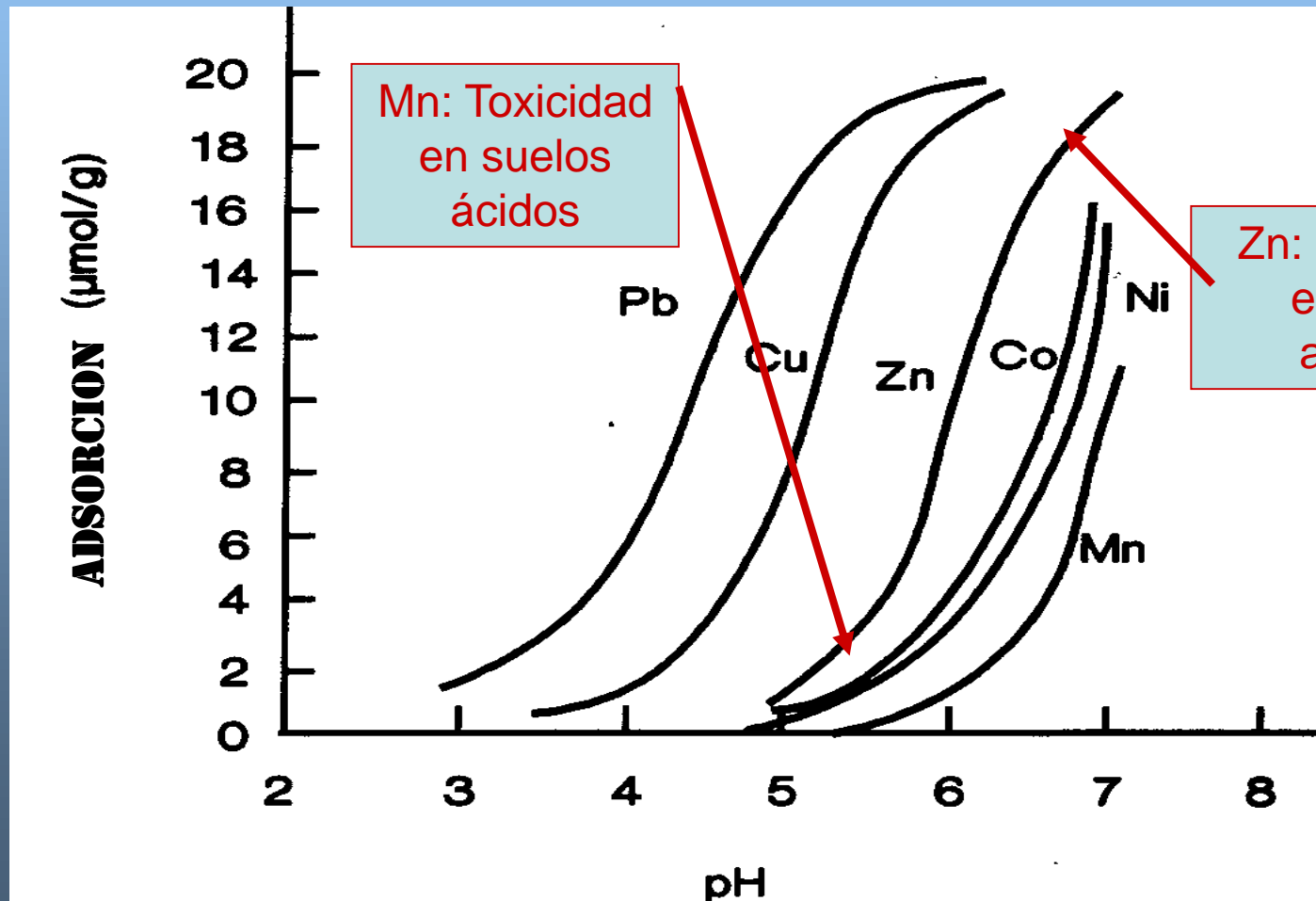
✓ Cu^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2}

Retiene elementos contaminantes

✓ El exceso de esos micronutrientes

✓ Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2}

Cuando aumenta el pH, aumenta la quimio-adsorción de estos cationes y disminuye la concentración en solución



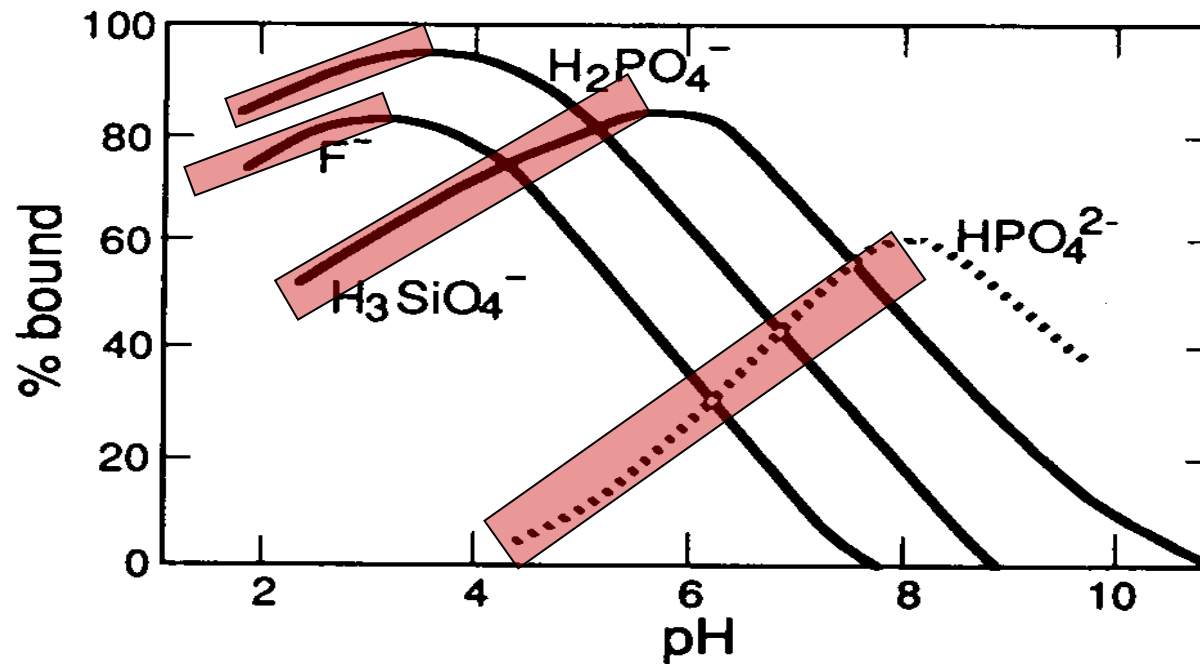
Adsorción química de aniones

- Superficies químicamente reactivas (cargadas positivamente)
 - ✓ Óxidos
 - ✓ Minerales de no cristalinos (alofanos)
 - ✓ Bordes de las arcillas
- Aniones químicamente reactivos
 - ✓ H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , F^- , BO_3^{3-}
- Se forman complejos de nivel interno, que están en equilibrio con concentraciones en solución muy bajas

Adsorción química de aniones

- Las constantes de afinidad entre la superficie y el anión
 - ✓ DISMINUYEN CUANDO AUMENTA EL pH
- Consecuencias:
 - ✓ AUMENTA LA CONCENTRACIÓN DEL ANIÓN EN LA SOLUCIÓN
 - ✓ El complejo que se forma puede ser de nivel externo
 - ✓ AUMENTA LA REVERSIBILIDAD DE LA REACCIÓN, EL ANIÓN ES MÁS INTERCAMBIABLE

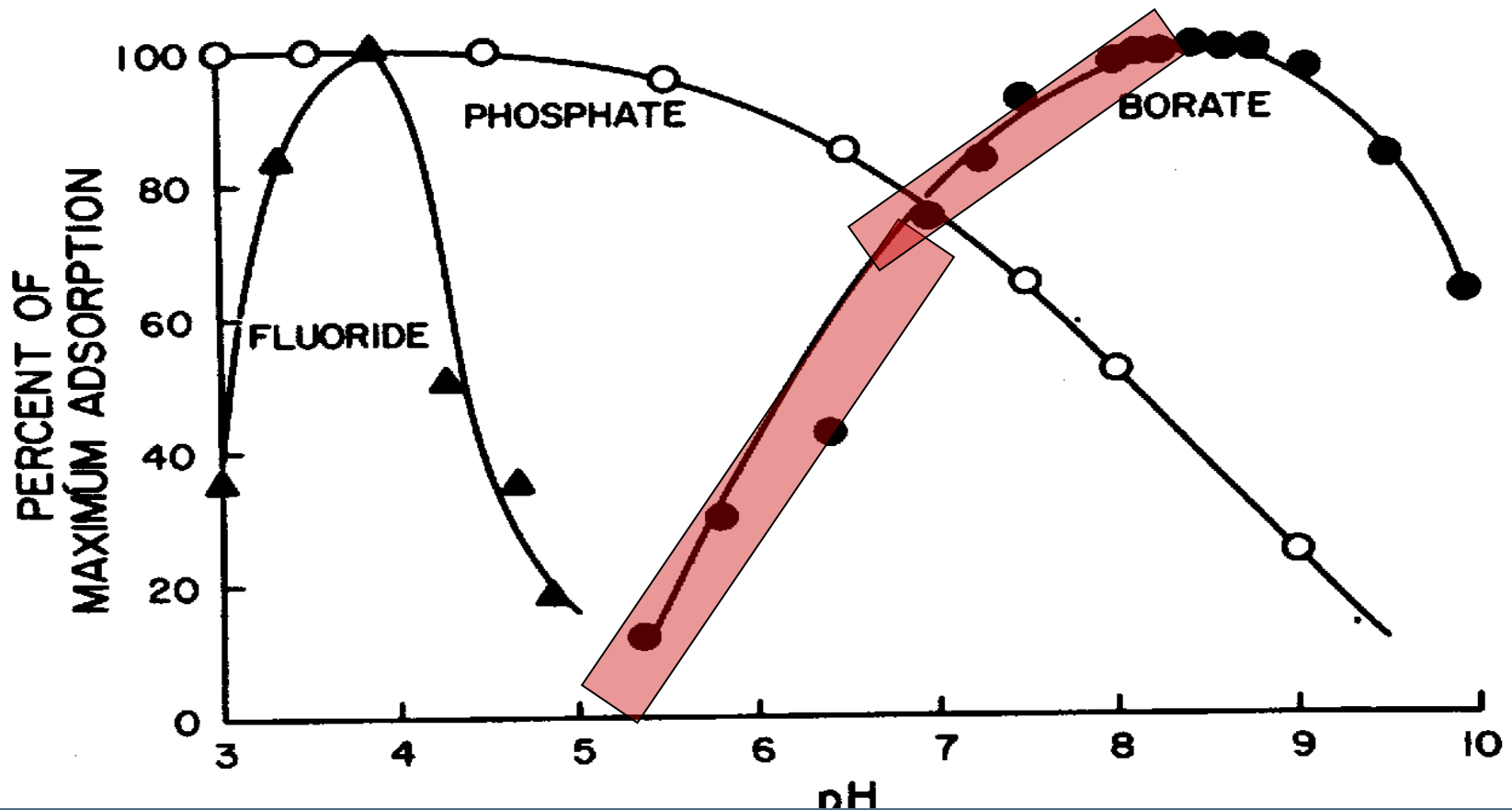
Adsorción de algunos aniones en función del pH



(b)

Todos estos ácidos son relativamente débiles, el máximo de adsorción coincide con el pK (constante de disociación del ácido)

Adsorción de algunos aniones en función del pH



El ácido bórico se adsorbe como molécula no cargada sobre cargas variables NEGATIVAS. Para formar el borato NO DISOCIA UN PROTÓN, SINO QUE ASOCIA UN OXIDRILLO.

Adsorción de P, importancia agronómica

- En suelos ácidos, con gran contenido de óxidos o alofanos (Oxisoles, Andisoles):
 - ✓ Cuando se aplica fertilizante, la nutrición no mejora de acuerdo a lo esperado
 - ✓ La concentración de fosfato en la solución es muy baja

¿por qué?

- Porque los óxidos y/o el alófono FIJAN el P por que forman con él complejos de nivel interno con constante de afinidad muy alta

Adsorción de P, importancia agronómica

- Solución aconsejable del problema de fijación:
 - ✓ Encalar (aplicar CaCO_3)
- Resultado:
 - ✓ La nutrición con P y la respuesta a la fertilización con fósforo mejoran
¿por qué?
- La cal:
 - ✓ aumenta el pH
 - Disminuye las constantes de afinidad superficie-fosfato
 - Además...

Adsorción de P, importancia agronómica

- Al aumentar el pH (con cal):
 - ✓ En la superficie adsorbente, paralelamente a la disminución de cargas positivas, aumentan las negativas
 - ✓ Esas cargas negativas retienen Ca (aportado también por el CaCO_3)
 - ✓ Ca y Fosfato forman entre sí un complejo hidratado, soluble, cargado positivamente que es retenido en forma intercambiable

Adsorción de P, importancia agronómica

- Resumiendo:
 - ✓ El CaCO_3 soluciona la fijación de fosfato porque:
 - Disminuye la energía con que el fosfato es retenido de forma directa en la superficie de las partículas.
 - Disminuye la cantidad de cargas positivas, responsables de lo anterior
 - Favorece la adsorción “sinérgica” de Ca y fosfato intercambiables.