

CONSIDERACIONES FISICOQUIMICAS ACERCA DEL INTERCAMBIO CATIONICO EN SUELOS ¹

POR CARLOS A. MAZZA Y CARLOS E. PRELAT ²

A. INTRODUCCION

Este trabajo se propone contribuir a la fundamentación, desde el punto de vista fisicoquímico, de las definiciones de las magnitudes vinculadas al intercambio catiónico en los suelos y de los métodos utilizados para determinarlas. En consecuencia, no se trata de un trabajo teórico en sentido restringido, ya que tiene un objeto práctico. Tampoco tiene la finalidad de explicar, mediante la teoría de la doble capa eléctrica y del equilibrio de membrana, los procesos de intercambio. Se utiliza principalmente la teoría descriptiva de los equilibrios de adsorción-desorción y las leyes vinculadas con los equilibrios ácido-base en soluciones acuosas.

B. ADSORCION Y DESORCION

Desde el punto de vista fisicoquímico, el suelo y las suspensiones con él obtenidas con finalidades analíticas o de investigación son sistemas heterogéneos polidispersos. La fase dispersante es siempre una solución acuosa, más o menos concentrada de electrolitos,

¹ Recibido para su publicación el 26 de junio de 1963.

² Ingeniero Agrónomo y Doctor en Química, respectivamente. Investigadores contratados de la Universidad Nacional del Sur, Instituto de Edafología e Hidrología (Av. Alem 925, Bahía Blanca, Argentina). Se deja constancia del interés evidenciado por la Cátedra de Edafología (La Plata) en la publicación de este trabajo.

y, secundariamente, de sustancias no disociadas. En la fase dispersa existe una fracción, presente en títulos variables de un suelo a otro, que interesa desde el punto de vista del intercambio catiónico, llamada *fracción activa* (5), que está constituida por "arcilla" de granos cuyos diámetros equivalentes son $d \leq 2\mu$ y por sustancias orgánicas. La fracción activa, también llamada "complejo adsorbente arcilla-humus", será simbolizada en este trabajo por *Ad*. Tiene propiedades de coloide negativo, esto es, está formado por partículas que tienen en su superficie cargas eléctricas negativas.

Si en torno de cada partícula de *Ad* se define una región de la fase dispersante limitada por la superficie de la partícula y otra de la misma forma que ella, situada dentro de la fase dispersante, a unos pocos micrones de la primera, el conjunto de las regiones así definidas para todas las partículas constituye una porción de la fase dispersante de propiedades diferentes a las del resto de la misma. En efecto, tal porción de la fase dispersante, a la que denominaremos *R_a* (\equiv *región activa*), es inhomogénea, en caso de existir, como sucede prácticamente siempre en los suelos, electrolitos en la fase dispersante. Esto significa que si se considera la distancia x de un punto dado de *R_a* a la superficie de la partícula en cuyo entorno se halla el punto, la concentración de un catión dado en dicho punto es función continua de x . Llamando C a la concentración mencionada, resulta $C = f(x)$ con valores de C decrecientes al aumentar x entre C^0 , valor de C para $x = 0$ y C^* para $x = l$, esto es, el "espesor" de la región *R_a*. Para valores de $x > l$ sigue siendo $C = C^*$, ya que C^* es la concentración del catión en las regiones de la fase dispersa que se hallan fuera de *R_a*. La concentración C^* es la *concentración homogénea* (en inglés "bulk concentration"). De una manera general, si denominamos V_a al volumen de *R_a*, en dicho volumen se tendrá una masa total del catión igual a $V_a C$, siendo C una concentración media en la *R_a*. El valor de C cumple con la condición $C^* < C < C^0$. (Las concentraciones serán expresadas en este trabajo en miliequivalentes por litro (mEq/l), como es habitual hacerlo en la ciencia del suelo). La afirmación anterior equivale a esta otra: en un volumen dado de *R_a* existe una masa del catión mayor que la que existe en el mismo volumen de la región homogénea de la fase dispersante. La masa $V_a \bar{C}$ se denomina *masa adsorbida* por la

Ad del suelo. Es evidente que para calcularla debe disponerse de datos que habitualmente son desconocidos o inasequibles. Pero la masa en cuestión puede ser determinada experimentalmente, ya que la *Ra* en ciertas condiciones puede separarse, juntamente con *Ad*, de la región homogénea de la fase dispersante. Los métodos de separación idóneos para esto son la filtración y la lixiviación (\equiv percolación). Más adelante se expondrán aspectos de los métodos de separación.

En estos estudios es una práctica casi universal expresar la magnitud de la adsorción mediante la masa adsorbida, medida en mEq, por la *Ad* de 100 g de suelo secado al aire y tamizado por tamiz de malla de 2 mm (TFSA). La masa adsorbida puede ser de dos o más cationes. Al valor así definido lo simbolizaremos, en general, con *G* provisto de subíndices oportunos. Como resultado de razonamientos teóricos y de mediciones prácticas se conocen en química-física expresiones que vinculan *G* con las variables de las cuales depende. Las funciones más empleadas en general para expresar tal dependencia son la *isoterma de Freundlich* y la *isoterma de Langmuir*:

$$\text{Isoterma de Freundlich : } G_e = k (C_e^*)^{1/n} \quad (1)$$

$$\text{Isoterma de Langmuir : } G_e = \frac{S C_e^*}{C_e^* + b} \quad (2)$$

Los valores de *k* y *n* de la expresión (1) y los de *S* y *b* de la (2) son constantes a temperatura constante y para un dado par de fases y de *adsorbato* (\equiv especie iónica o sustancia adsorbida). La necesaria constancia de la temperatura, al variar la cual varían, para el mismo sistema y el mismo adsorbato, los valores de *k*, *n*, *S* y *b* justifica la denominación de "isoterma" que se da a ambas funciones. La isoterma de Langmuir fue establecida originariamente para adsorción de gases; pero posteriormente se extendió a la adsorción de solutos en soluciones líquidas. El subíndice *e* utilizado en (1) y (2) para *G* y para las concentraciones señala el hecho de que se trata de masas adsorbidas y de concentraciones (homogéneas) en un sistema en equilibrio respecto al proceso de la adsorción.

La isoterma de Freundlich tiene como representación gráfica usando C_e^* como variable (eje de abscisas) y *G* como función

(eje de ordenadas), curvas que, para el caso que nos interesa, tienen inicialmente, a partir del origen, una porción de gran pendiente y casi recta para irse curvando, con disminución de la pendiente, para valores crecientes de C_e^* hasta llegar a ser prácticamente una recta horizontal. Esto significa que a partir de un dado valor de C_e^* hacia arriba, el valor de G se hace independiente de C_e^* , esto es, se tiene una "saturación". Esta característica deriva del hecho de ser $n > 1$.

Resultados cualitativamente iguales se obtienen con la isoterma de Langmuir, representada con los mismos ejes de coordenadas. Por otra parte, en dicha ecuación se ve que para pequeños valores de C_e^* (esto es $C_e^* \rightarrow 0$) resulta:

$$G \cong \frac{S}{b} C_e^* \quad (3)$$

que es la ecuación de una recta que pasa por el origen (primera porción de la curva). En cambio para valores grandes de C_e^* (esto es $C_e^* \rightarrow \infty$) resulta:

$$G \cong S \quad (4)$$

esto es, una recta paralela al eje de abscisas ("saturación"). En algunos sistemas la ecuación de Langmuir reproduce mejor los resultados experimentales que la de Freundlich; en otros sucede al revés.

Hemos dicho ya que las concentraciones que aparecen en las isotermas (1) y (2) son las concentraciones de equilibrio en el sistema en lo que respecta al proceso de adsorción. Esto tiene el significado preciso que surge de las siguientes consideraciones. Si en un sistema fase dispersa - fase dispersante se tiene en un instante dado un valor $G = V_a C$ no nulo y un dado valor de C^* , puede suceder que se produzca un aumento de C^* y consiguiente disminución de G , un proceso inverso, o, finalmente, puede suceder que no se produzca ninguna variación de C^* ni de G al transcurrir el tiempo. El proceso mencionado en primer término corresponde a un pasaje desde R_a hacia la región homogénea de la fase dispersante; se denomina *desorción*; el proceso contrario es la *adsorción*. La situación descrita en tercer término es el *equilibrio de adsorción - desorción*. Este equilibrio tiene todas las características de los equilibrios dinámicos, esto es, de los que resultan

de la igualación de velocidades de procesos contrarios. Las concentraciones homogéneas, C_e^* , en las cuales se obtienen los equilibrios de adsorción-desorción son, por ello mismo, concentraciones de equilibrio. Son ellas las que aparecen en las isothermas de adsorción que hemos mencionado y comentado. En consecuencia se tienen las siguientes situaciones, utilizando para describirlas la isoterma de Freundlich:

Si	$G < k(C_e^*)^{1/n}$	hay adsorción
Si	$G > k(C_e^*)^{1/n}$	hay desorción
Si	$G = k(C_e^*)^{1/n}$	hay equilibrio

Resultados iguales se obtienen usando la isoterma de Langmuir.

Si se parte de $G=0$, es claro que habrá adsorción con disminución de la concentración C^* desde un valor inicial, C_i^* , hasta el valor C_e^* , esto es, la concentración de equilibrio. Consecuentemente aumentará G desde el valor inicial, 0, hasta un valor G_e , que resulta del equilibrio.

En la ciencia del suelo se utilizan ecuaciones para describir la adsorción de cationes, en las cuales intervienen las concentraciones o las masas iniciales de los mismos en la solución que se pone en contacto con la fase dispersa. La más usada de ellas es la de Vageler (2):

$$\text{Isotherma de Vageler: } G_e = \frac{S C_i^*}{C_i^* + qS} \quad (5)$$

En esta ecuación S es el valor de G_e para $C_i^* \rightarrow \infty$ esto es, para valores de C_e que conducen a la saturación, puesta de manifiesto en la parte horizontal de las curvas de adsorción: siendo q una constante que depende del sistema disperso de que se trate y del catión adsorbido. La isoterma de Vageler es de forma análoga a la de Langmuir y en la ciencia del suelo se la conoce con el nombre de *ecuación hiperbólica*.

C. INTERCAMBIO CATIONICO

La especificidad de un catión dado, en lo que a la adsorción por Ad se refiere, está expresada matemáticamente por los valores de las constantes de las expresiones de las isothermas; k y n en la de Freundlich, S y b en la de Langmuir y S y q en la de Vageler.

Sean ahora dos cationes: X_1 y X_2 , que se hallan en la solución y adsorbidos. En el equilibrio de adsorción-desorción, utilizando la isoterma de Freundlich se tiene (asignando el subíndice 1 al catión X_1 y el 2 al X_2):

$$G_{e,1} = k_1 (C_{e,1}^*)^{1/n_1} \tag{6}$$

$$G_{e,2} = k_2 (C_{e,2}^*)^{1/n_2} \tag{7}$$

ecuaciones que suponemos representadas en la figura 1 mediante las curvas respectivas.

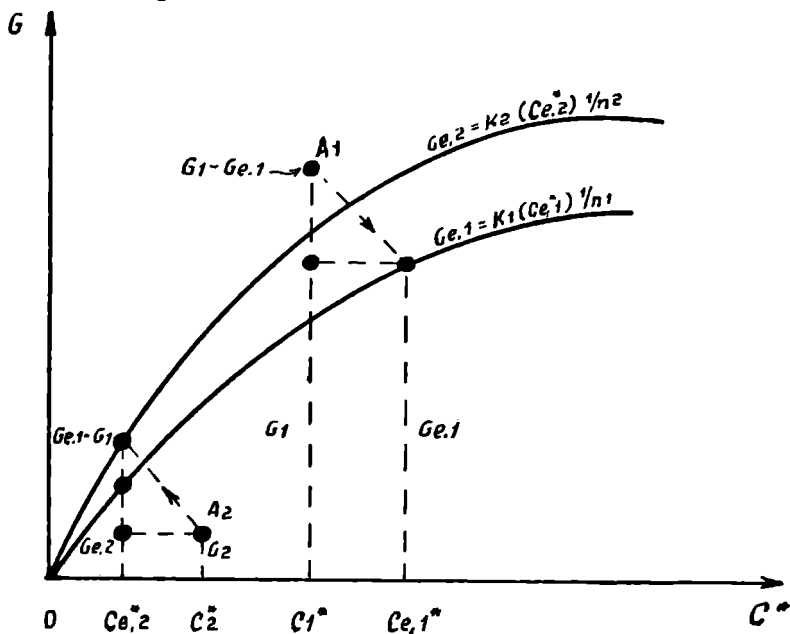


Fig. 1. — Representación gráfica de las ecuaciones del equilibrio de adsorción-desorción, según la isoterma de Freundlich, para dos cationes X_1 y X_2 .

Si se tiene un sistema $Ad +$ solución, en el cual las concentraciones y masas adsorbidas de ambos cationes se hallan representadas respectivamente por los puntos A_1 y A_2 , se tiene, evidentemente, un sistema que no se halla en equilibrio de adsorción-desorción para ninguno de los dos cationes, pues en el equilibrio los puntos representativos en el plano $C^* \rightarrow G$ se hallan sobre las respectivas curvas. Por encima de las curvas se tienen regiones de desorción y por debajo de las mismas, regiones de adsorción. Para el catión X_1 el punto representativo de su "estado" se halla en su región de desor-

ción; en cambio para X_2 el punto representativo se halla en su región de adsorción. Así las cosas inicialmente, el sistema evolucionará hacia el equilibrio, para lo cual disminuirá G_1 y aumentará C_1^* , al mismo tiempo que aumentará G_2 y disminuirá C_2^* hasta que los puntos representativos de los "estados" de ambas iones se hallen sobre las respectivas curvas, esto es, sean $Ce^{*,1}$ y $Ge,1$ y $Ce^{*,2}$ y $Ge,2$. Este proceso, en el cual un catión se adsorbe y otro se desorbe, se denomina *intercambio catiónico*. En virtud de la exigencia derivada de la electroneutralidad de la solución debe cumplirse que $Ce^{*,1} - Cl^* = C_2^* - Ce^{*,2}$.

El intercambio catiónico resulta más complicado, aun cuando en sus aspectos básicos es igual que el aquí tratado, cuando interviene más de dos cationes.

Las conclusiones a las cuales se ha arribado utilizando la isoterma de Freundlich son iguales a las que se obtendrían con las otras isothermas, salvo en algunas pequeñas diferencias en las concentraciones resultantes para el equilibrio.

En la ciencia del suelo se utiliza para describir matemáticamente los intercambios catiónicos una expresión debida a Wiegner y Jenny (3), deducida originariamente para los intercambios en el caso de las zeolitas.

Ecuación de Wiegner y Jenny:

$$Ge, 1 = K \left(\frac{Ce^{*, 1}}{Ce^{*, 2}} \right)^{1/n} \quad (8)$$

En esta ecuación el catión al que corresponde el subíndice 1 es el adsorbido y el otro, de subíndice 2, es el desorbido. También se utiliza otra ecuación, propuesta por Barbier y Chaminade (1), deducida directamente de la isoterma de Freundlich. En efecto, si en (6) y (7) suponemos $n_1 = n_2 = n$, resulta, dividiendo miembro a miembro entre sí ambas igualdades:

Ecuación de Barbier y Chaminade:

$$\frac{Ge, 1}{Ge, 2} = K' \left(\frac{Ce^{*, 1}}{Ce^{*, 2}} \right)^{1/n} \quad (9)$$

En esta expresión $K' \equiv k_1/k_2$. La hipótesis que conduce a (9), esto es: los exponentes de las isothermas de Freundlich son iguales para ambos cationes, es de una validez satisfactoriamente aproximada, tal como lo ha establecido la experiencia. La especificidad

de los diversos cationes se refleja principalmente en el valor de la constante k de las isotermas respectivas. En el caso de los iones Ca^{++} y Mg^{++} , por ejemplo, la ecuación (9) reproduce muy bien los valores experimentales con $1/n = 0,58$ y $K' = 0,91$ expresando los valores de Ge y Ce^* en las mismas unidades.

La discusión de la fórmula general (9) debe hacerse siempre con valores de $1/n < 1$ y con valores de K' próximos a la unidad. En el ejemplo citado de Ca^{++} y Mg^{++} se observa que un aumento de 50 veces en la razón $\text{Ce}^*,1/\text{Ce}^*,2$ sólo decuplica (aproximadamente), la razón $\text{Ge},1/\text{Ge},2$. Esto significa que si para un dado catión X_1 el valor de $\text{Ge},1$ disminuye mucho, esto es, si $\text{Ge},1 = 0$ es necesario que la razón $\text{Ce},2/\text{Ce},1$ aumente mucho para que nuevas masas de X_1 sean sustituidas por masas equivalentes de X_2 . En verdad, de acuerdo con la ecuación (9) hay que elevar la razón $\text{Ce}^*,2/\text{Ce}^*,1$ a un valor infinito (o bien su inversa hacerse cero) para obtener $\text{Ge},1 = 0$ con un valor finito de $\text{Ge},2$. Desde el punto de vista de los métodos analíticos que incluyen intercambios catiónicos en sus técnicas, la consecuencia importante que se obtiene de lo anterior es que para eliminar de la manera más completa posible un catión adsorbido por una muestra de suelo es necesario llevar la razón $\text{Ce}^*,2/\text{Ce}^*,1$ a un valor extremadamente alto, siendo X_1 el catión que se desea sustituir por intercambio de una manera total. Ahora bien, la concentración $\text{Ce}^*,2$ es habitualmente de 1000 mEq/l (solución N/1) y no puede llevarse a valores mucho más altos. En consecuencia, queda el recurso de disminuir $\text{Ce}^*,1$ lo cual puede realizarse eliminando el catión X_1 de la solución, con la cual se obtiene su desorción. El método concreto con el cual esto puede llevarse a cabo es la lixiviación continua ya que en cualquier caso en el que se coloque una solución de volumen finito en contacto con una dada masa de suelo sin renovar la solución y se obtenga, así, el equilibrio de adsorción-desorción para el catión desplazante y los cationes que se desorben, el valor de $\text{Ce}^*,1$ es el que resulta de la igualdad:

$$G1 - \text{Ge}, 1 / V = \text{Ce}^*, 1 \quad (10)$$

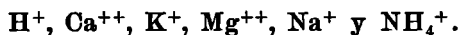
siendo V el volumen de la solución desalojante. *Esto da una superioridad teórica del método de intercambio por lixiviación continua, ya que es evidente que $\text{Ce}^*,1$ no puede hacerse tender a*

cero con los métodos de agitación como se puede realizar prácticamente, con toda la aproximación que se desee, mediante el proceso de lixiviación continua.

Desde el punto de vista que interesa para los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el suelo mismo, la fórmula (9) tiene dos consecuencias de interés. En primer lugar, se ve que los intercambios catiónicos regidos por dicha ecuación, prácticamente no reducen G para los cationes a valores demasiado bajos, esto es, el suelo presenta una "resistencia" creciente a que en él se desorban los cationes a medida que van disminuyendo los G correspondientes. Esto asegura, en especial para los micronutrientes, una disponibilidad de los correspondientes cationes en forma intercambiable aún en condiciones severas de consumo. En segundo lugar, al depender los procesos de adsorción-desorción de las razones entre las concentraciones y no de los valores de las mismas, un riego o una lluvia que no aporten cationes de intercambio en cantidades importantes no hacen variar en la fase líquida del suelo las razones entre las concentraciones de cationes, ya que todas disminuyen en la proporción en que el riego o la lluvia producen una dilución. Al no variar las razones mencionadas tampoco varían las razones $G_{e,1}/G_{e,2}$ aun cuando ambos valores disminuyan. Esto tiene como consecuencia el mantenimiento de relaciones que pueden ser favorables para la nutrición de las plantas. Podría afirmarse que el cumplimiento de la ecuación (9) significa una suerte de resistencia del suelo a cambiar su composición en lo que a cationes intercambiables respecta.

D. EL CATION HIDROGENO (5)

Desde el punto de vista de la fertilidad de los suelos y dejando de lado los oligoelementos, los cationes que interesan son:



Este último es importante sobre todo por razones analíticas. Sin entrar a considerar el mecanismo de la adsorción y de procesos vinculados diremos que ella se origina en las cargas eléctricas superficiales de las partículas de *Ad* y podemos afirmar que —"grosso modo"— se trata de una neutralización de dichas cargas eléctricas por las de los cationes. Siendo esto así y admitiendo que diversas

muestras de un mismo suelo que se someten a estudio presentan suficiente uniformidad en lo que respecta a título y naturaleza fisicoquímica de *Ad*, factores de los cuales depende el valor de la carga eléctrica negativa total de las partículas de dicha fracción, se concluye que el número de miliequivalentes de cationes adsorbidos por 100 g de suelo (en las condiciones ya señaladas) es una constante para las diversas muestras supuestas. Esto se debe a que 1 mEq de cualquier catión aporta un número de cargas eléctricas elementales positivas que neutralizan $6,06 \times 10^{20}$ (número de Avogadro $\times 10^3$) electrones. Experiencias realizadas en el sentido de comprobar o desechar este punto de vista han demostrado su corrección dentro de diferencias que, en líneas generales, pueden ser desechadas. Lo que acabamos de exponer se expresa así:

$$G_{H^+} + G_{Ca^{++}} + G_{K^+} + G_{Na^+} + G_{NH_4^+} + G_{Mg^{++}} = G \quad (11)$$

siendo *G* una constante para muestras de un mismo suelo que poseen la uniformidad antes mencionada. El valor de *G* para un suelo dado será llamado por nosotros *Capacidad de adsorción catiónica*. Se refiere, como ya se ha dicho, a 100 g de suelo en las condiciones ya fijadas y se expresa en mEq. La igualdad (11) no tiene en cuenta, por supuesto, la presencia de otros cationes fuera de los mencionados. No debe perderse de vista que la propiedad expresada por (11) es algo esquemática; pero suficiente como para encarar la mayor parte de los problemas de intercambio catiónico en suelos.

Si un suelo con muy poca fase dispersante líquida y cuyo *Ad* tiene adsorbidos los cationes que figuran en (11) se pone en contacto con agua pura que se va renovando continuamente ello equivale a una lixiviación continua con una solución que sólo, contiene cationes hidrógeno, aun cuando en concentración pequeña, esto es, la de tales cationes en agua pura ($\approx 10^{-4}$ mEq/l). Pero como el agua no tiene los otros cationes llegará un momento en que, en virtud de las características del intercambio catiónico ya expuestas, los cationes que no sean el hidrógeno serán sustituidos por éste en la *R_a* de *Ad*. Esta sustitución no puede hacerse con una cantidad de agua en contacto con el suelo y sin renovarse porque en ella se tendría además de los cationes desorbidos, los aniones OH⁻ en exceso por desaparición de iones H⁺. El aumento de concentración de iones OH⁻ disminuye la de iones H⁺ en la fase disper-

sante y como además se tienen concentraciones finitas de los otros cationes, el proceso de intercambio cesa casi sin modificación apreciable de las masas adsorbidas de los diversos cationes. De cualquier modo, el lixiviado con agua pura es extremadamente ineficaz para obtener intercambio total por ion H^+ debido a la bajísima concentración de éste en el agua pura. Pero si se lixivia con soluciones ácidas sin otros cationes fuera del H^+ , el intercambio se realiza con mucho más eficiencia y se llega a un suelo en el cual los únicos cationes adsorbidos en la R_α de la *Ad* son cationes H^+ . Es un suelo totalmente no saturado de "bases". El pH que corresponde a la concentración de iones H^+ de equilibrio con ese suelo totalmente no saturado oscila en torno del valor 3,5. En este estado:

$$Ge, H^+ = G \quad (12)$$

En el caso de tratamiento con un volumen limitado de agua la condición a la que se llega está expresada por

$$Ge, H^+ + GeCa^{++} + GeK^+ + GeMg^{++} + GeNa^+ + GeNH_4^+ = G \quad (13)$$

siendo los distintos Ge los valores de equilibrio a las concentraciones de los respectivos cationes en la fase dispersante.

En la situación descrita por la igualdad (12), se tiene: $Ge, H^+ =$ capacidad de adsorción catiónica del suelo.

Si suponemos que se lixivia un suelo con soluciones de concentraciones relativamente altas de un catión que no sea H^+ y con una $[H^+] = 10^{-4}$ mEq/l ($pH = 7,0$) es evidente que no se está en el caso de lixiviación con un único catión. Si el catión presente en concentraciones relativamente altas es el ión NH_4^+ la solución de lixiviación tiene una concentración nula de los cationes Ca^{++} , K^+ , Mg^{++} y Na^+ . En consecuencia, se obtendrá con una lixiviación suficientemente prolongada:

$$Ge, NH_4^+ + GeH^+ = G \quad (14)$$

siendo $GeNH_4^+ + GeH^+$ los valores de equilibrio con $Ce^*NH_4^+ = 1000$ y $Ce^*, H^+ = 10^{-4}$. El estudio de los suelos revela que Ge, H^+ tiene un valor que oscila para la gran mayoría de los casos entre 0,5 G y 0,4 G . Esto indica que para el catión H^+ el valor de la k de la isoterma de Freundlich es excepcionalmente

alto, pues para una concentración 10^7 veces menor que el NH_4^+ su valor G_e, H^+ es prácticamente igual al de dicho catión. Esto presenta sugerencias interesantes desde el punto de vista de la "fijación" que podría ser, eventualmente, no sólo debida a un mecanismo de adsorción, "stricto sensu". Desde el punto de vista fenomenológico que es el adoptado por nosotros, ello no interesa.

Si se disminuye G_e^*, H^+ en el líquido de lixiviación, esto es, si se aumenta el pH, de acuerdo con las leyes de la adsorción, disminuirá $G_e^* \text{H}^+$ y, en consecuencia, aumentará G_e, NH_4^+ en virtud de la constancia de G . La reducción de G_e, H^+ a un valor despreciable, por ejemplo, a $0,001 G$ se obtiene para distintos suelos a concentraciones $G_e^*, \text{H}^+ = 10^{-8}$ a 10^{-9} mEq/l esto es, para valores del pH entre 11 y 12. El aumento de G_e^*, H^+ a valores mayores que el que corresponde a $\text{pH} = 7,0$ produce el efecto contrario. Limitándonos al caso del catión NH_4^+ y del H^+ los hechos mencionados pueden ser presentados gráficamente de manera semicuantitativa (debido a la no fijeza de los límites del pH) como lo muestra la figura 2. En ella se ha supuesto lixiviación continua llevada hasta el equilibrio final con $G_e^* \text{NH}_4^+$ constante en el líquido de lixiviado. (Se trata del caso frecuente en los métodos analíticos). La suma de las ordenadas de ambas curvas para cualquier pH es igual a G . Con pequeñas variantes cuantitativas las curvas serán las mismas para un catión distinto, aun cuando similar químicamente, al NH_4^+ . Lo mismo para un grupo de cationes sustituyentes.

E. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Desde el punto de vista analítico surge de lo anterior una conclusión importante. En efecto, si para un suelo dado, el valor de G (= capacidad de adsorción catiónica) es una constante, no lo son, en cambio, los valores de $G_e \text{NH}_4^+$ como puede verse muy claramente en la figura 2.

Dichos valores dependen de los valores del pH. Por razones derivadas de las condiciones prevalecientes en los suelos de cultivo, se determinan analíticamente los valores de $G_e \text{NH}_4^+$ (o de otro catión análogo) a $\text{pH} = 7,0$ o bien a $\text{pH} = 8,0$ u $8,2$. Los valores así determinados se denominan *capacidad de intercambio catiónico* (C.I.C.). Es claro que para un mismo suelo dicha magnitud de-

pendará del pH al cual se obtiene el equilibrio de lixiviación con las soluciones de intercambio. Por este motivo es aconsejable agregar a continuación de la abreviatura C.I.C. un número que indique el pH al cual fue determinado dicho valor. En los casos prácticos serían C.I.C. 7 o bien C.I.C. 8. Evidentemente se tendrá $C.I.C. 7 < C.I.C. 8$ determinadas con el mismo método con la única diferencia del pH. El uso de uno u otro pH obedece a convenciones fundadas, claro está, en razones prácticas.

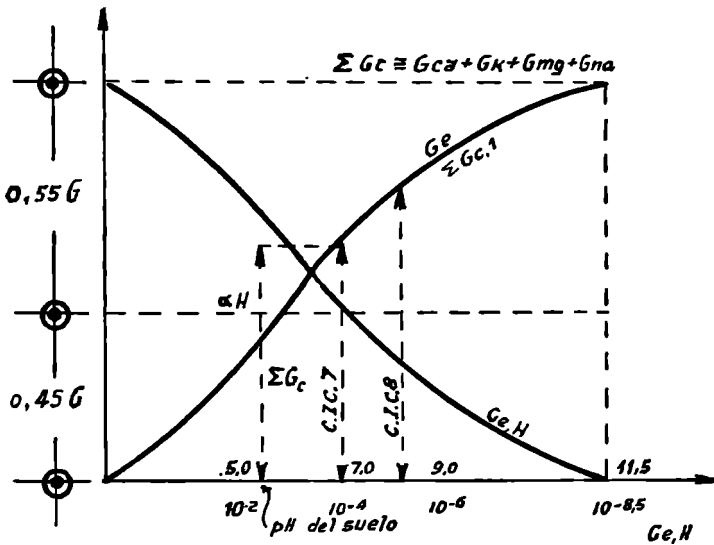


Fig. 2. — Representación gráfica semicuantitativa de la interacción de los cationes amonio (o cualquier otro) e hidrógeno en una lixiviación supuesta continua.

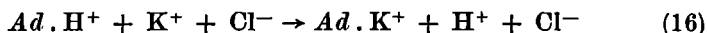
Si en un suelo G_e, H^+ es tal que corresponde a un $pH < 7$ (o en general menor que aquel al cual se determina la C.I.C.) es evidente que se tendrá:

$$G_{Ca^{++}} + G_{K^+} + G_{Mg^{++}} + G_{H^+} < C.I.C. 7 \quad (15)$$

La diferencia entre ambos miembros de (15) que está señalada en la figura 2, se denomina "acidez" o "no saturación" del suelo a la cual representaremos por α_H . El valor de α_H es nulo para el pH al cual se define y determina la C.I.C.

Estrechamente vinculada con lo anterior está la magnitud que se suele denominar *acidez de intercambio*. Si un suelo de $pH < 7,0$ se lixivia con una solución de un electrolito no hidrolizable de $pH 7,0$ de concentración $C^* > C_e^*$ se tendrá, de acuerdo con las

leyes de la adsorción, un intercambio de iones H^+ (desorción) por cationes del electrolito (adsorción). Con ClK como electrolito se tiene un proceso que puede ser representado por:



siendo $Ad.H^+$ y $Ad.K^+$ los complejos respectivos adsorbente-adsorbato. El proceso mencionado continúa hasta que: $C_{K^+}^* = C_{e^*}$, K con aumento consiguiente de C_{e^*} , H , esto es, disminución del pH. El aumento de la concentración de H^+ provocada por el intercambio puede determinarse por titulación acidimétrica hasta $pH=7.0$. La acidez sí determinada, expresada en mEq. por 100 g de suelo se llama acidez de intercambio y es igual a α_H si para calcular ésta se utilizó la C.I.C. 7; en este caso rige la relación:

$$C.I.C. 7 = G_{NH_4^+} + \alpha_H$$

Algunos autores han definido la *acidez hidrolítica* de los suelos. Ella se define y determina de manera análoga a la acidez de intercambio, con la diferencia de que para ello se utilizan soluciones de electrolitos hidrolizables de ácido débil e hidróxido fuerte. En la práctica acetatos de sodio o de calcio. Esta acidez es superior para un mismo suelo a la de intercambio. En efecto, así como en el proceso representado por (16) aparece por intercambio el ClH (ácido fuerte) si se utiliza uno de los acetatos mencionados aparece en lugar de dicho ácido, ácido acético (ácido débil). A igualdad de concentración equivalente de ClH y de AcOH la concentración de H^+ es menor en la solución y, de acuerdo con las leyes del intercambio catiónico, aparecerá una mayor cantidad de AcOH total que de HCl (expresadas en equivalentes) y, en consecuencia, la titulación de la acidez de intercambio será mayor en el caso del primero de los ácidos que en el del segundo. La acidez hidrolítica desempeña, al parecer, un papel importante en suelos tropicales en los que existen cantidades apreciables de Al^{+++} intercambiable y, en consecuencia, se tiene una acidez debida a la hidrólisis de dicho catión.

F. EL pH EN LOS SUELOS

Un sistema disperso sin fase acuosa no tiene pH pues la A_H utilizada en la definición de dicho factor se refiere, primordialmente, a soluciones acuosas, aun cuando se puede extender, con ciertas

limitaciones a algunos otros solventes líquidos. De modo que cualquier determinación de "pH en suelos" es la de una solución acuosa en equilibrio de adsorción-desorción con el suelo. El valor que se halle dependerá de la solución elegida y, en una medida menor, de la razón suelo: solución que se utilice. En consecuencia, cualquier determinación de "pH en suelos" es convencional. Lo que importa es que sea significativa desde el punto de vista del suelo como medio de cultivo para las plantas que en él crecen.

Si se utiliza una solución de ClK ($\text{pH} = 7,0$), de acuerdo con las leyes de la adsorción, el líquido en equilibrio con el suelo tendrá un pH que dependerá de lo que hemos denominado acidez de intercambio y de la razón suelo: solución. Si el suelo tiene un valor de $G_{\text{e}, \text{NH}_4^+} > \text{C.I.C.7}$, ello significa que G_{H} tiene un valor menor que el que corresponde al equilibrio a $\text{pH} = 7,0$ y, por lo tanto, en presencia de un líquido acuoso de $\text{pH} = 7,0$, de acuerdo con lo ya visto, G_{e, H^+} será menor que G_{H^+} y habrá, entonces, una alcalinización del medio que inicialmente era neutro, pues los cationes H^+ que se fijan provienen del agua y, por lo tanto, se produce en el medio dispersante un aumento de los iones OH^- . De aquí que el pH de la solución, inicialmente de valor 7,0, puede resultar mayor que el que corresponde a la neutralidad. En caso contrario es fácil ver que se tendrá un pH menor que 7,0. Como caso particular puede resultar precisamente, un pH de 7,0. Lo que con esto se demuestra es que el pH que se determina es el de una solución, inicialmente a pH 7,0 en equilibrio de adsorción-desorción con el suelo. El equilibrio se alcanza muy lentamente debido a la pequeña concentración de los iones H en los líquidos de intercambio, concentración de la cual depende la velocidad con la que se llega al equilibrio.

Si en lugar de una solución de ClK se utiliza agua pura ($\text{pH} = 7,0$) ésta disuelve las sales solubles presentes si se trata de un suelo secado "ex-profeso" o bien diluye la "solución del suelo" si se trata de suelos húmedos. Esta solución se pondrá en equilibrio de adsorción-desorción en un tiempo más o menos largo y el líquido resultante tendrá un pH cuya significación podrá no identificarse con el "pH del suelo". Los intercambios en este caso serán entre cationes de la solución acuosa así formada y la *Ad* del suelo:

Las observaciones hechas acerca de los distintos valores del pH (con diferencias hasta de unidades) obtenidos con electrodos indi-

cadores y/o de referencia sumergidos en la suspensión del suelo mantenida uniforme por agitación intensa, en la solución clara obtenida por sedimentación o por filtración de la suspensión del suelo o en el sedimento de la suspensión decantada, son de gran interés e importancia; pero ellas y su interpretación fisicoquímica escapan al objeto de este trabajo. Lo que diremos es que dichas observaciones exigen uniformar *con todo detalle* el método de determinación de "pH en suelos", única manera de que dicha magnitud tenga sentido preciso ya que sólo lo tiene en función de la manera de determinarlo.

G. EL SUELO COMO "ACIDOIDE"

Desde el punto de vista formal, el suelo en sus relaciones con el ion H se comporta como un ácido débil. En efecto, si se parte de un suelo "saturado" con H^+ , lo cual sucede, como hemos dicho, a $pH=3$ a $3,5$ y se considera que a $pH=7,0$ (aproximadamente) se tiene $G_{H^+} = 0,45 G$, esto es, sustituido el 45 % de los equivalentes de este ion presentes a $pH 3$ a $3,5$ en *Ad* por cationes metálicos y/o amonio y que, además, a $pH 11,0$ la sustitución es prácticamente total, no existe ninguna diferencia formal entre el comportamiento del suelo y el de un ácido débil, desde el punto de vista de las relaciones mencionadas. En efecto, para soluciones acuosas de ácidos débiles cuyos hidrógenos ácidos son reemplazados parcialmente por cationes de hidróxidos más fuertes ($Na^+ K^+$; $Ca^{++} Mg^{++}$) siempre, claro está, que no se formen sales insolubles, rige la ecuación de Henderson-Haselbach:

$$pH = pK_D + \log \frac{[An^-]}{[AnH]} \quad (17)$$

En esta ecuación pK_D es el logaritmo de la inversa de la constante de disociación del ácido, definido por:

$$K_D = \frac{[An \cdot H]}{[AnH]} \quad (\text{de } AnH \rightleftharpoons An^- + H^+)$$

donde An^- es el anión del ácido AnH y $[An^-]$ y $[AnH]$ son, respectivamente, las concentraciones del anión y del ácido sin disociar. Esta ecuación es aplicable para cualquier par moléculo-ion o ion-ion

cuyos componentes tengan entre sí la relación que define un par ácido-base conjugados en la teoría de Brönsted. Como en este caso se trata de ácidos débiles y cationes metálicos de hidróxidos fuertes, se identifica, en general, $[An^-]$ con la concentración de la sal presente y $[AnH]$ con la del ácido no neutralizado ya que las sales de estos ácidos con los cationes mencionados son electrolitos fuertes.

Aplicando (17) al ácido que es *Ad* del suelo, a $pH = 7,0$ se tiene, según hemos supuesto sobre la base de datos experimentales que $[Ad^-]/[AdH] = 0,55/0,45 = 1,23$. Con esto resulta: $pK_D = 6,91$ y por lo tanto $K_D = 1,02 \times 10^{-7}$.

Si ahora calculamos la razón $[Ad^-]/[AdH]$ para $pH = 3,5$ y para $pH = 11,0$ se tienen los siguientes resultados:

$$[Ad^-]/[AdH] \text{ pH } 3,5 = 2,6 \times 10^{-4}$$

$$[Ad^-]/[AdH] \text{ pH } 11,0 = 1,23 \times 10^4$$

Los resultados transcritos significan concretamente que a $pH = 3,5$ no existen prácticamente aniones o sea que todo el ácido está como tal, esto es, no disociado. En cambio, a $pH = 11,0$ prácticamente todo el ácido está transformado en aniones; no hay ácido propiamente dicho. Esto coincide con las afirmaciones referentes a la "saturación" del suelo.

La analogía del suelo (particularmente de su *Ad*) con un ácido débil se mantiene si asimilamos los iones H^+ adsorbidos en la doble capa eléctrica que rodea las partículas de *Ad* con los iones H^+ no disociados de las moléculas de los ácidos débiles "stricto sensu" y los iones H^+ de la solución con los iones H^+ producidos por la disociación del ácido débil. Al agregar soluciones de hidróxidos fuertes, en el caso de los ácidos débiles comunes desaparecen directamente los iones H^+ de la solución por combinación con los iones OH^- agregados a menos de los necesarios para mantener el producto $[OH^-][H^+] = K_W$. La desaparición de los iones H^+ de la solución provoca, en virtud de la ley de acción de masas, una disociación de nuevas porciones del ácido. En el caso del suelo, la existencia de iones metálicos en la solución provoca intercambio con iones H^+ adsorbidos en la doble capa, los cuales, posteriormente, se neutralizan con los iones OH^- de hidróxido. En el caso de agregado de un ácido fuerte, un ácido débil parcialmente neutralizado disminuye su fracción disociada en virtud del aumento,

en la solución, de $[H^+]$ y de las exigencias de la ley de acción de las masas y los aniones del ácido fuerte contrabalancean las cargas eléctricas positivas de los cationes presentes que quedarían en exceso por desaparición de los aniones del ácido débil. En el caso del suelo, el agregado de un ácido fuerte, al aportar a la solución que es la fase dispersante iones H^+ , hace que éstos se intercambien con cationes metálicos adsorbidos, los cuales, al pasar a la solución, contrabalancean las cargas negativas que quedarían sin neutralizar por desaparición de los iones H^+ que se adsorben en el proceso de intercambio. Como puede verse, el resultado de los procesos es el mismo; la diferencia radica en la intervención, en el caso del suelo, del intercambio catiónico regido por las leyes de la adsorción y en el caso de un ácido débil el proceso de disociación regido por la ley de acción de masas. La condición de insolubilidad del *Ad* "está atenuada por su grado elevado de dispersión" (5), que favorece el establecimiento de equilibrios más o menos rápidamente.

Las analogías que acabamos de exponer han hecho calificar el suelo, o mejor aún, a su *Ad*, como *acidoide*.

H. DEFINICIONES DE INTERES EN LA CIENCIA DEL SUELO

En los estudios sobre intercambio catiónico en suelos y en los métodos analíticos respectivos se suelen hallar definidos:

valor T = capacidad de intercambio catiónico

valor S = cationes intercambiables

valor V = grado de saturación $V = 100 \frac{S}{T}$

"*acidez*" = $T-S$, o bien calculada como acidez de intercambio o acidez hidrolítica por medio de resultados de intercambios catiónicos y titulación acidimétrica. Todos los valores se expresan en mEq/100 g de suelo secado al aire (a veces en estufa a 100-105° C hasta peso constante).

En el estudio precedente se ha definido prácticamente los mismos valores con aclaraciones y precisiones. Así, lo que se ha denominado C.I.C.7 corresponde al valor de *T habitual*, aun cuando existen algunos métodos que identifican *T* con C.I.C.8 (o bien C.I.C.8,2). Lo que hemos denominado $Ge_{NH_4^+}$ es, con más

precisión, un valor T que lleva indicado el catión con el cual se determina. La precisión se ve aumentada si se agrega el valor del pH al cual se determina. La acidez α_H que hemos definido contiene la precisión de ser determinada con referencia a un pH dado (7,0; 8,0 ú 8,2), lo cual habitualmente no se aclara. Si la "acidez" de intercambio habitual se define con referencia a un pH dado, se identifica T -S con a y, entonces:

$$V = 100 \left(1 - \frac{\alpha_H}{T} \right) \quad (18)$$

de la relación entre $\alpha_H = T \cdot S$ y V .

Lo nuevo es el concepto de *capacidad de adsorción catiónica*, o valor G . Este mide las cargas eléctricas totales del Ad contenido en 100 g de suelo, ya que a cada mEq corresponde el mismo número de cargas elementales. Según este punto de vista el valor G mide una propiedad vinculada con lo que puede llamarse *fertilidad potencial absoluta* del suelo, ya que representa el número máximo de mEq de cationes intercambiables que puede tener independientemente del pH al cual se mide dicho mEq. Por otra parte, este valor G representa una base clara y razonable para establecer y concebir los otros valores.

También se define, de acuerdo con lo dicho en lo que precede, la *acidez titulable* como el número de mEq de $NaOH$ necesarios para llevar el pH de 100 g de suelo desde el pH que tiene a pH 11,0. Es posible que estudios experimentales posteriores obliguen a modificar ligeramente para algunos suelos el pH final de titulación. De cualquier manera, para que la definición sea precisa es menester definir suficientemente la técnica de determinación del pH que se utilice en la titulación mencionada.

RESUMEN.—En este trabajo se encaran desde el punto de vista de la fenomenología de los equilibrios de adsorción-desorción los aspectos cuantitativos del intercambio catiónico en suelos a los que se considera integrados por, entre otros componentes fisicoquímicos, una *porción activa* desde el punto de vista de los equilibrios citados. Se estudian, usando ecuaciones generales y particulares para suelos, aspectos cuantitativos del intercambio, en especial aquellos en los que interviene el catión H^+ . En los razonamientos que se hacen para ello se utilizan dos gráficos originales en los que se pone de manifiesto las condiciones de los equilibrios estudiados y las relaciones entre las magnitudes definidas.

Se establece una noción que luego se aplica: *capacidad de adsorción catiónica* como una constante de un dado suelo en ciertas condiciones. Se demuestra, sobre la base de datos experimentales consignados en la literatura corriente, que el suelo, en especial su porción activa, es un ácido débil cuyo pK_D es del orden de 6,9. Con esto está vinculado un aspecto importante del comportamiento del suelo: a pH 3,5 se halla totalmente "saturado" con ion H⁺; a pH 7,0 aproximadamente el 45 % del H⁺ ha sido sustituido por cationes metálicos y, recién a pH 11,0 puede considerarse que no hay más iones H adsorbidos por el suelo. Estas consideraciones permiten definir con precisión: a) *capacidad de intercambio catiónico*; b) *cationes intercambiables*; c) *acidez hidrolítica*; d) *acidez intercambiable* y e) *acidez titulable*. Asimismo se estudian con la noción de suelo como "acidoide" algunos aspectos importantes de la determinación del pH en suelos.

El objeto principal de este trabajo, es el estudio de los métodos de determinación de las magnitudes del suelo vinculadas con el intercambio catiónico, analizándolos desde el punto de vista de la eficiencia con la que se determinan con ellos las magnitudes definidas, que se desean realizar.

SUMMARY. — Physico-chemical considerations upon the cationic exchange into the soil, by CARLOS A. MAZZA and CARLOS E. PRELAT. — In this paper the quantitative features of cation exchange in soils are studied from viewpoint of the phenomenology of adsorption-desorption equilibria. The soils are considered as made up, among others physico-chemical components, of an *active part* in respect to the above mentioned equilibria.

Through the use of general and particular equations for soils quantitative features of the exchange, particularly those in which the cation H⁺ participates, are studied.

Two original graphs are used which evidence conditions of the equilibria studied and the relations between the quantities defined.

A concept which is applied afterwards, i. e. *Cationic adsorption capacity* — a constant for a given soil under certain conditions — is established. On the basis of experimental data from the literature, it is shown that the soil, especially its active part, is a weak acid, the pK_D of which is about 6,9.

An important feature of soil behaviour is related to this fact: the soil at pH 3,5 is completely saturated with H⁺ ions; at pH 7,0 approximately 45 % of the H⁺ ions are replaced by metal cations, and only at pH 11,0 there are no more H⁺ ions adsorbed by the soil.

Those considerations permit to define precisely: a) *cation exchange capacity*; b) *exchangeable cations*; c) *hydrolytic acidity*; d) *exchangeable acidity*, and e) *titratable acidity*. Moreover, along with the concept of the soil as "acidoid" several important aspects of pH determination in soils are studied.

The main objective of this paper is to study the methods for determination of soil properties related to cationic exchange. Their efficiency for the determination of the defined quantities is discussed.

BIBLIOGRAFIA ANOTADA

1. BARBIER Y CHAMINADE *Soil Research*. vol. IV, 1934, nº 1.
2. La ecuación de Vageler ha sido tomada de la obra "Dynamique du Sol", de A. DEMOLON (Ed. Dunod, 1952), quien a su vez da como fuente bibliográfica, *Arbeiten über Kalidüngung*, de O. ECKSTEIN, Berlin, 1935. Las ecuaciones de este tipo son fundamentalmente empíricas. En los últimos tiempos se han hecho trabajos con el objeto de fundamentar teóricamente y, eventualmente, modificar dichas ecuaciones, sobre la base de los equilibrios Donnan de membrana. Para el estudio de suelos, en verdad, lo que interesa es disponer de ecuaciones exactas en el sentido de que reproduzcan bien los resultados experimentales y que, en consecuencia, permitan calcular en casos de interés práctico. No interesa tanto el origen de las ecuaciones.
3. KOLL. ZEITG., 1927, XLII, nº 3, pág. 268-272, citado por A. DEMOLON en *op.*, *cit.*
4. KAPPEN, H. *Transactions of the second commission of the International Society of Soil Science*, B, 179-180, 1927, citado por DA COSTA VERDADE, F., en *Bragantia*, vol. 15, nº 29, pág. 593. Este último autor ha aplicado un método que describe en el trabajo citado para determinar la acidez hidrolítica.
5. El concepto de "fracción activa" se ha expuesto en el trabajo: *The exchangeable cations in soils flooded with sea water* de W. E. VAN DER MOLEN, quien la denomina "active matter". Nos ha parecido más adecuada la denominación adoptada por nosotros. La publicación mencionada es de 1958.