

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO (CI)

Ing. Agr. Pellegrini Andrea- Dra. Vazquez Mabel

OBJETIVOS

- Comprender los conceptos del intercambio iónico del suelo (catiónico y aniónico) y su importancia.
- Analizar la incidencia de las características de los intercambiadores, iones y otras variables edáficas en el proceso.
- Entrenar en la interpretación de resultados analíticos para la evaluación de la fertilidad.
- Describir y analizar la metodología de determinación de la CI y los iones intercambiables.

INDICE

- I. CONCEPTOS GENERALES.
- II. NATURALEZA DE LOS INTERCAMBIADORES.
- III. CARACTERÍSTICAS DE LOS IONES INTERCAMBIABLES.
- IV. VARIABLES REGULADORAS DEL INTERCAMBIO.
- V. DISTRIBUCIÓN DE IONES EN EL SISTEMA.
- VI. VALORES DE HISSINK
- VII. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO EN ALGUNOS SUELOS ARGENTINOS Y ORDENES TAXONOMICOS.
- VIII. METODOS DE DETERMINACIÓN.
- IX. BIBLIOGRAFIA.
- X. CUESTIONARIO GUIA.

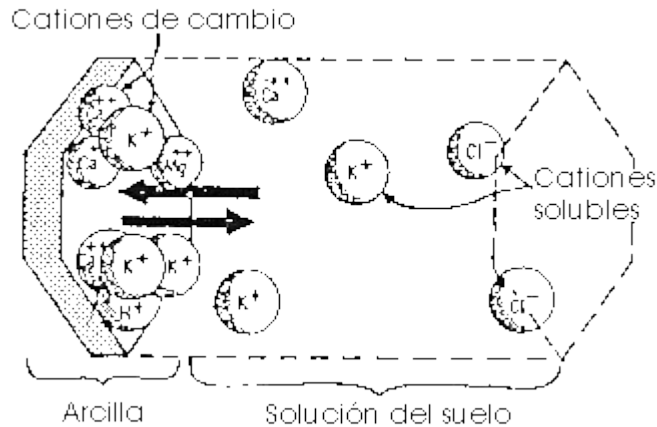
Este tema deberá complementarse con los contenidos del Libro de cátedra: Contenidos de Edafología. Génesis, evolución y propiedades físicas químicas del suelo. Autoria de Lanfranco JW; Pellegrini AE y Cattani VM. 2014. Ed. Edulp.

Capítulo IV (página 139 a 173)

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/37325>

I. CONCEPTOS GENERALES

Se define el cambio iónico como los procesos reversibles por los cuales las partículas sólidas del suelo **adsorben** iones de la fase acuosa liberando (**desorción**) al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose el equilibrio entre ambas fases.



Es un proceso dinámico que se desarrolla en la superficie de las partículas. Como los iones adsorbidos quedan en posición asimilable constituyen la reserva de nutrientes para las plantas.

Los elementos químicos constituyentes del suelo pueden ocupar distintas posiciones:

- *Fase sólida*: inmovilizados en estructuras cristalinas o amorfas, de naturaleza inorgánica y orgánica.
- *Interfase sólido-líquido*: ubicados en la superficie de determinadas partículas y su área de influencia (**solución interna**).
- *Fase líquida*: elementos disueltos o partículas en suspensión en el agua del suelo (**solución externa**)

La CI se expresa como “moles de iones carga intercambiados por unidad de masa seca de suelo” (**cmol_c kg⁻¹**). Un mol carga equivale a $6,02 \times 10^{23}$ iones adsorbidos. Antiguamente la expresión era **meq/100 g** de suelo seco. A pesar de que la unidad de expresión se modificó, numéricamente son iguales.

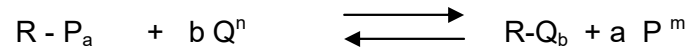
Los **mecanismos** que dan lugar al intercambio pueden ser:

- *Fuerzas de enlace entre moléculas sin carga* (fuerzas físicas) tales como:
 - a. **Fuerza de Van der Waals**: se originan por la polarización de la nube electrónica.
 - b. Fuerza de enlace por **puentes de Hidrógeno**.
- *Fuerzas de enlace entre átomos* debido a:
 - a. **Enlace iónico**: resultante de la interacción de cargas electropositivas y electronegativas por fuerzas de Coulomb.

b. **Enlace covalente:** 2 átomos comparten electrones

El intercambio puede producirse entre cationes (capacidad de intercambio catiónica “**CIC**”) y entre aniones (capacidad de intercambio aniónica “**CIA**”), siendo mas frecuente el primero por razones que se explicarán mas adelante.

La fórmula general del intercambio puede expresarse como sigue:



R: cuerpo del intercambiador;
P y Q: iones intercambiados;
m y n: cargas eléctricas respectivas;
a y b: coeficientes tales que $ma = nb$

II. – NATURALEZA DE LOS INTERCAMBIADORES

Los intercambiadores son fundamentalmente los siguientes:

- 1.- filosilicatos
- 2.- materia orgánica
- 3.- óxido e hidróxidos de Fe y Al
- 4.- ácido silícico y sílice hidratada amorfa.

1.- Filosilicatos: los mismos poseen capacidad de intercambio de iones en virtud de las cargas generadas ya sea por “sustitución isomórfica” (carga permanente) como por la denominada “carga variable”. La sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , a nivel de tetraedros, muy común en illitas y vermiculitas, así como Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} , a nivel de octaedros, como por ejemplo en montmorillonitas y vermiculitas, genera en el momento de génesis de estos minerales, desbalances de cargas denominadas **cargas permanentes**. Estas, como se desprende de las valencias de los elementos intercambiados, son siempre de naturaleza negativa y por ende confieren CIC a los minerales que las poseen.

La sustitución isomórfica es la mayor fuente de carga en arcillas trilaminares, mientras que en las bilaminares, como la caolinita es prácticamente inexistente.

Cuando la sustitución se produce a nivel de tetraedros la energía de retención es considerablemente mayor que cuando se produce a nivel de octaedros, por una cuestión de cercanía a la superficie.

Las **cargas variables** se producen por disociación de los grupos débiles - SiOH y -AlOH, en caras, aristas, puntas y zonas de fracturas de los minerales de arcilla, y son la principal fuente de cargas en las arcillas bilaminares y en los materiales amorfos. Si el pH del medio está por encima del pK de estas disociaciones, la carga generada será negativa, y si está por debajo será positiva, lo que redundará en CIC o CIA respectivamente

2.- Materia orgánica: los grupos funcionales responsables del intercambio iónico son fundamentalmente los carboxilos, oxhidrilos, fenoles y en menor medida aminas primarias y secundarias. Su disociación da origen a cargas positivas y negativas según el pH del suelo, de manera que en este caso también hablamos de

carga variable, con la diferencia que en la materia orgánica ésta es la única fuente de carga.

Las constantes de disociación de los distintos grupos funcionales de la materia orgánica constituyen una serie casi continua entre pH aproximadamente 3,5 y 10,5. Esto ocurre por la diversidad de radicales orgánicos a los que están unidos los grupos funcionales, vecindad de dobles ligaduras, núcleos aromáticos, entre otros factores que inciden en la disociación.

Al igual que en las arcillas, en la materia orgánica, cuantitativamente la CIC es de mucha mayor importancia que la CIA, para la mayoría de los suelos.

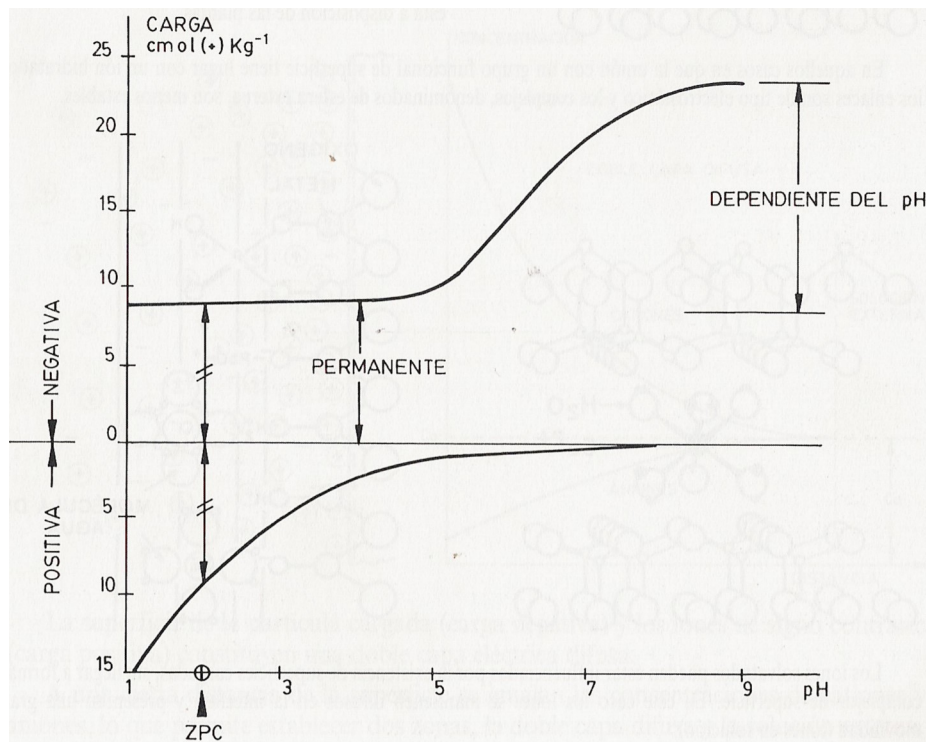
3.-Oxidos e hidróxidos de Fe y Al: las propiedades de estos compuestos varían entre amplios límites según las condiciones bajo las cuales se formaron, la naturaleza y duración de los procesos de envejecimiento que siguieron a su formación, y las condiciones momentáneas del medio, particularmente el pH. Como línea general puede decirse que su CI es máxima cuando son jóvenes y va disminuyendo con su envejecimiento, al punto de ser prácticamente inertes cuando son seniles. Con el envejecimiento, también disminuye el pK de sus disociaciones. En este caso, al igual que en la materia orgánica, la única fuente de carga es la carga variable.

En el siguiente cuadro pueden verse algunos puntos isoelectrónicos de diferentes compuestos, por encima de los mismos se comportarán como intercambiadores catiónicos y por debajo, aniónicos.

Ox. e hidróxido de Al.	PI	Ox. E hidróxido de Fe	PI
Hidrox. De Al amorfo	8,3	Hidrox. de Fe amorfo	8,5
Bayerita Al (OH) ₃	6,2-7,4	Lepidocrocita	5,4
Gibbsita Al(OH) ₃	4,8	Limonita FeO(OH)	3,6
Corindón Al ₂ O ₃	2,2	Goetita FeO(OH)	3,2

4.- Ácido silícico y sílice hidratada amorfa: se produce en los suelos por descomposición de los silicatos, de ahí que tengan cierta relevancia en suelos no seniles. Suelen ser efímeros a causa de la cristalización y la formación de minerales secundarios, así como su pérdida en el agua de percolación en regímenes húmedos. La carga de estos materiales también es de tipo variable.

A manera de síntesis, la CI en función del pH puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera:



Según se desprende del gráfico anterior, a pH ácidos existen en los suelos CIC debido a la carga permanente y CIA debido a la carga variable, mientras que a pH básicos, predomina la CIC y ésta es debida tanto a la carga permanente como variable.

A continuación presentaremos un cuadro indicando algunos valores de CI, superficie específica y densidad de cargas de diferentes materiales:

Material	CIC $\text{cmol}_c / \text{kg}$	Sup. específica m^2 / g
Arcillas		
Caolinita 1:1	10	30
Illita 2:1	30	100
Montmorillonita 2:1	100	800
Vermiculita 2:1	120-150	750
Alófanos	10-150	450
Materia orgánica	200-300	500-800
Arena	0	
Limo	Escasa	
Ox. de Fe amorfo	10-25	

Según se desprende del cuadro anterior la densidad de carga es similar para los distintos materiales, de manera que la gran diferencia ente la CIC de éstos, radica fundamentalmente en las diferencias que presentan los mismos en superficie por unidad de masa. La superficie específica se incrementa con la disminución del tamaño de partícula. Además en las arcillas laminares esta superficie se ve aumentada notablemente por los espacios interlaminares.

Es así como arcillas y materia orgánica son los principales responsables de la CI de los suelos en virtud de esta cualidad.

III.- CARACTERISTICAS DE LOS IONES INTERCAMBIABLES

1.- Cationes

Los cationes intercambiables proceden de la meteorización del material mineral, de la mineralización de la materia orgánica, y de aportes externos superficiales o subterráneos en las corrientes de agua. Los cationes más frecuentes son unos pocos y su comportamiento depende de las siguientes variables:

- Carga: a mayor carga mayor energía de retención, debido al aumento de la atracción electrostática.
- Diámetro: a menor diámetro mayor energía de retención, por mayor acercamiento del ión a la micela coloidal.
- Polaridad: determina la distribución de la carga eléctrica, frente a los efectos de un campo eléctrico.
Cuanto más polarizable mayor es la facilidad de amoldarse al intercambiador y por ende la energía de retención.
- Energía de hidratación: cuanto menor es esta energía, con mas facilidad el ión perderá el agua de hidratación, y se acercará al intercambiador.

En el siguiente cuadro pueden verse estas variables para algunos cationes:

Catión	Diam. Iónico (Å)	Molec.de H ₂ O/ ión (Nº)	Polaridad (cm ³)	Energía de hidratación Kcal/ión g
Na ⁺	1,96	1,6	0,17	114
K ⁺	2,66	1,0	0,80	94
NH ₄ ⁺	2,86	0,7	-	87
Mg ²⁺	1,56	7,0	0,10	490
Ca ²⁺	2,12	5,2	0,54	410

Los factores más importantes son la carga y el diámetro del ión, y de acuerdo a ello cabe esperar el siguiente orden de energías de retención:

Al > Ca > Mg > K > Na

En series de iones de igual valencia, a menor diámetro del ión hidratado mayor CI (el agua de hidratación aumenta considerablemente el diámetro del ión sin hidratar, por ejemplo Na vs K, o Mg vs Ca, considérese que el H₂O tiene un diámetro iónico de 2,90 Å). En series de iones de distinta valencia, predomina el efecto de la carga del ión, a mayor carga mayor CI (ejemplo Al > Ca > K).

Existen sin embargo, una serie de fenómenos denominados globalmente **interacciones específicas (selectividad)**, por los cuales ciertos iones son adsorbidos preferencialmente sobre determinados intercambiadores por diferentes cuestiones de naturaleza física, fisico-química o química, según los casos. Típico es el caso del K y la illita, que por razones estéricas y de geometría del ión y la arcilla, el K entra en el espacio interlaminar de la illita con gran adaptación. Al desecarse el medio, el ión quede entrampado en esa posición, alejándose por esta causa de las reglas generales del intercambio. El NH₄⁺ se comporta en forma similar al K⁺ respecto de la illita. En otros casos, la razón es de naturaleza química. Un ejemplo lo constituyen el óxidos de Fe o la caolinita con los aniones fosfato, donde la adsorción

involucra uniones covalentes de gran energía de retención. Otro ejemplo es el caso del Cu que se compleja con la materia orgánica, disminuyendo las posibilidades del intercambio de este elemento con otros cationes.

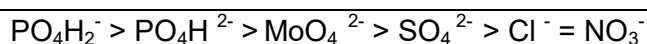
Estas interacciones son las responsables, entre otras causas, del alejamiento del proceso de adsorción-desorción de las formulaciones matemáticas que intentan describir el fenómeno y que se verán mas adelante.

2.- Aniones

Debido a la carga predominantemente negativa de la mayoría de los coloides del suelo, el intercambio de aniones es de mucha menor importancia que el de cationes, y el mismo se debe exclusivamente a la carga variable de los coloides.

En el proceso de adsorción de aniones las interacciones específicas juegan un rol mas importante que la atracción electrostática, a diferencia de los cationes.

A igualdad de pH, los aniones pueden clasificarse según su energía de unión con la siguiente secuencia:



A los efectos prácticos, los aniones pueden agruparse según la intensidad con que interactúan con el intercambiador en tres categorías:

- Interacción débil: NO_3^- y Cl^- , que prácticamente no interactúan y son poco retenidos por la fase sólida del suelo y migran con facilidad en el agua de percolación.
- Interacción moderada: es el caso de los SO_4^{2-} , que a valores de pH inferior a 6,5 son retenidos por la materia orgánica y minerales de arcillas a través de puentes cálcicos, sitios positivos en las aristas de minerales de arcilla, intercambio de OH^- de hidróxidos de Fe y Al, o cargas positivas de los mismos pH ácidos.
- Interacción intensa: corresponde especialmente al anión fosfato, que si bien puede unirse a los sitios positivos de los intercambiadores por el simple fenómeno de absorción de superficie, presenta uniones poco disociadas con Al, Ca y Fe, que van desde la adsorción a la precipitación y hasta la inclusión en estructuras cristalinas, como un continuum de energías de retención, no constituyendo fenómenos delimitados claramente. Este fenómeno muy común en suelos tropicales ricos en óxidos de Fe y caolinita, comienza en una primera etapa rápida de adsorción, para luego lentamente complejarse en forma insoluble, pasando en el caso de la caolinita al estado de variscita. Estos mecanismos que se detallarán específicamente en el capítulo de "P del Suelo", constituyen la denominada vulgarmente "fijación de fosfatos", típica de estos suelos, pero que en mayor o menor medida se presentan en la mayoría de los suelos.

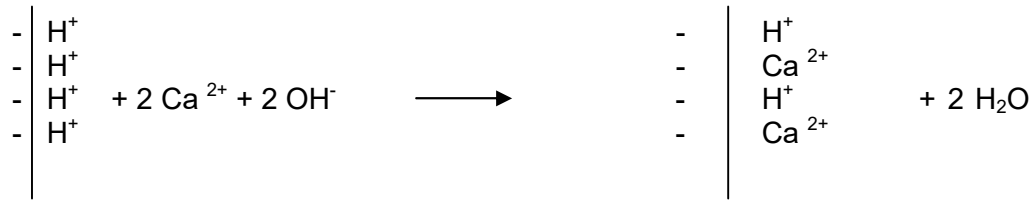
IV.- VARIABLES REGULADORAS DEL INTERCAMBIO

Además de las características del intercambiador y las de los iones intercambiados mencionadas en los puntos anteriores, existen otras variables que regulan el proceso de adsorción/desorción. A continuación describiremos algunas de ellas:

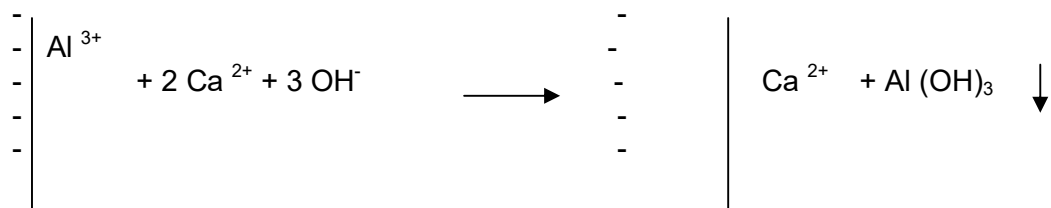
1) Efecto de ión acompañante: el ión acompañante puede influir decisivamente en el intercambio, creando situaciones de difícil reversibilidad en algunos casos.

Algunos ejemplos pueden ser los siguientes:

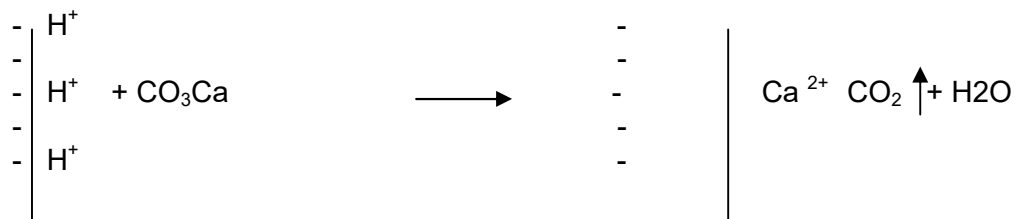
a) Formación de compuestos poco disociados:



b) Formación de compuestos insolubles



c) Formación de compuestos volátiles



2) Concentración de la solución externa: la solución del suelo pasa de estados de dilución a otros de mayor concentración según el nivel de humedad ocasional. En los estados de dilución de la solución llamada externa, es decir no afectada por la carga de la partícula coloidal, se produce una concentración de divalentes frente a los monovalentes en la solución interna.

Estos últimos pasan a la solución externa y en esas condiciones son susceptibles de ser llevados por el agua, por ejemplo a posiciones topográficas más bajas, donde se acumulan al disminuir las condiciones de drenaje. De ahí que en zonas húmedas, los suelos sódicos generalmente ocupen posiciones deprimidas del paisaje.

Supongamos una situación inicial de concentración de Na y Ca en la solución externa.

$$\frac{\text{Na}}{\sqrt{\text{Ca}}} = \frac{8}{\sqrt{64}}$$

De acuerdo a las formulaciones que rigen este tipo de equilibrios, los divalentes están afectados por el operador "raíz cuadrada". Imaginemos ahora una dilución de la solución externa:

$$\frac{\text{Na}}{\sqrt{\text{Ca}}} = \frac{5}{\sqrt{25}}$$

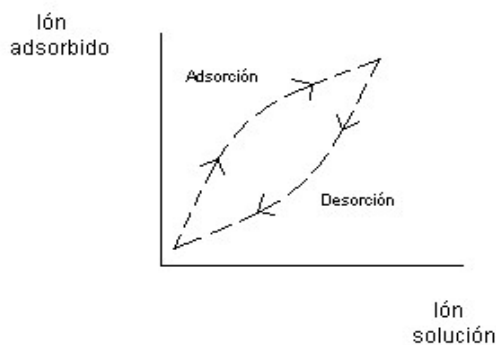
Mientras que 3 monovalentes (8-5) pasaron a la solución interna, 29 divalentes (64-25) lo hicieron. Mas detalles de este concepto se brindarán en los puntos siguientes.

3) Iones complementarios: la energía de retención de un ión adsorbido depende también del tipo de iones presentes en la solución interna. La regla general es que si un ión está acompañado de iones retenidos débilmente, el primero tendrá mayor atracción con la partícula. Por ejemplo el K será mas adsorbido si está acompañado por Na que si lo esta por Ca.

Este fenómeno es tenido en cuenta en el diseño de soluciones para la remoción de iones adsorbidos con fines de investigación o diagnóstico.

4) Efectos de histéresis: llamamos histéresis al fenómeno por el cual un proceso recorre caminos distintos según el sentido de la reacción. Aparentemente las cuestiones estéricas mencionadas con ejemplos anteriores, hacen que los primeros iones adsorbidos se “amolden” a la geometría del intercambiador y sean retenidos con mas energía que los siguientes. Cuando se produce la desorción el proceso será en consecuencia diferente al de adsorción inicial.

Un esquema de lo dicho puede verse a continuación:



5) Reacción del suelo: el pH del suelo no solamente afecta la carga variable de las partículas coloidales, sino también modifica la naturaleza del complejo de intercambio (iones adsorbidos). Así en condiciones de acidez, existe un predominio de H, Al y Fe. Cuanto mayor es el valor de pH mayor la participación de Ca, Mg, K y Na.

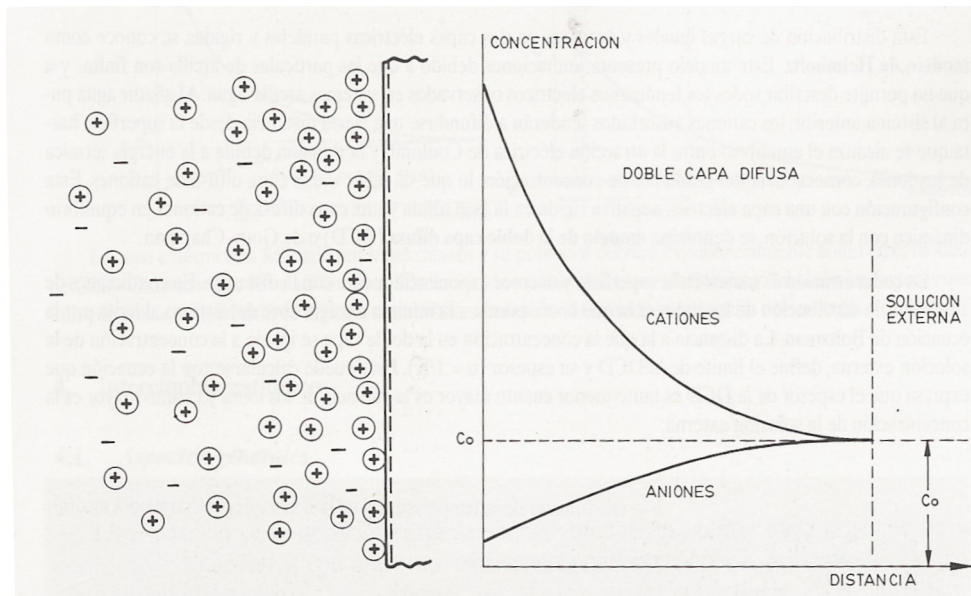
V.- DISTRIBUCIÓN DE IONES EN EL SISTEMA

La distribución de cargas eléctricas de signo contrario y del mismo signo, alrededor de una superficie cargada, ha sido explicada por medio de diversos modelos.

Nosotros desarrollaremos el de Chapman y Gouy de tipo exponencial, más aceptado en la actualidad. Los lectores pueden ver otros modelos como los de Helmholtz (lineal) y Stern (lineal/exponencial) en el taller de “Coloides”.

Los iones están sometidos por un lado a la atracción electrostática de la micela coloidal cargada con signo contrario, y por otro, tienden a difundir desde la superficie hacia la solución al existir un gradiente de concentración en este sentido.

Esta situación puede representarse por una superficie de arcilla cargada negativamente e iones a su alrededor, cuya concentración disminuye con la distancia a la superficie para los iones de signo contrario y aumenta para los del mismo signo. Un esquema de lo descrito puede verse a continuación:



La superficie de la partícula cargada (carga negativa) y los iones de signo contrario (carga positiva) constituyen una **doble capa eléctrica** que se ha dado en llamar **difusa** por las características de la capa iónica.

Sobre la superficie hay una elevada concentración de iones de signo contrario, en este caso cationes, y a una cierta distancia de la misma se igualan las concentraciones de cationes y aniones, pues la partícula a esa distancia ya no ejerce efecto de atracción alguno. Así se establecen 2 zonas: **la doble capa difusa** (partícula y solución interna) **y la solución externa**.

El grosor de la capa difusa depende del contenido de electrolitos y la valencia de los iones presentes.

Concentraciones más altas de electrolitos en la solución externa, así como la presencia de divalentes disminuyen el espesor de la doble capa. Esto explica que suelos salinos estén bien agregados pues las partículas sólidas del suelo tienen chance de acercarse y unirse. También explica que el Ca sea un ión estructurante en su carácter de divalente, frente al Na, elemento monovalente y dispersante.

Las dimensiones de la capa micelar varían entre 100-200 Å para las arcillas. El grosor de la doble capa se puede expresar matemáticamente, según la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k Z^{n+} \sqrt{C_0}}$$

1/K: representa el grosor de la doble capa difusa en Å

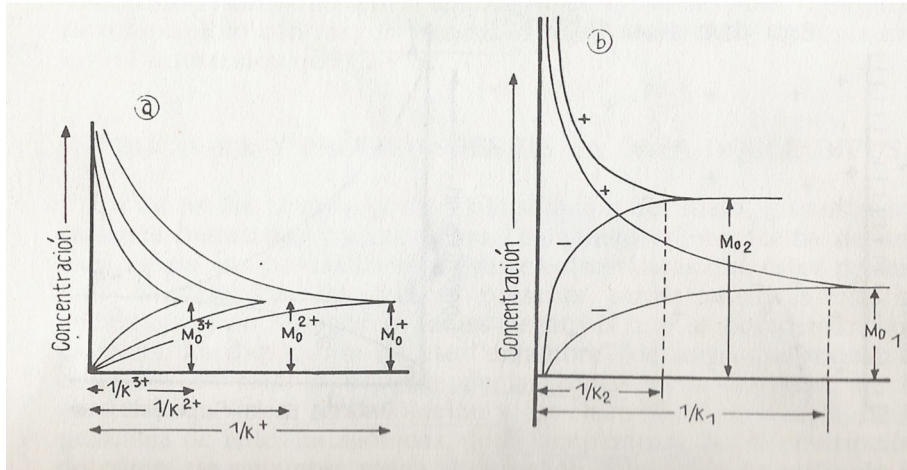
Zⁿ⁺: es la valencia de los cationes.

C₀: concentración molar de la solución externa.

k: cte. función de la T° y la constante dieléctrica del medio.

Los términos de esta formulación ponen en evidencia la dependencia del espesor respecto de la valencia y la concentración como se explicara en el párrafo anterior.

En el siguiente gráfico se analizan los efectos mencionados:



En la sección "a" de este gráfico se observa que a concentraciones iguales, los cationes trivalentes, por ejemplo Al^{3+} y Fe^{3+} , determinan un grosor mas delgado de la capa difusa, que los divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y que los monovalentes (K^+ , Na^+). En la sección "b" se muestra que el aumentar la concentración de electrolitos disminuye el grosor de la doble capa difusa.

VI. VALORES DE HISSINK

La **Capacidad de Intercambio de Cationes** del suelo expresada en $cmol_c/kg$, corresponden al valor **T** de Hissink.

La **basicidad cambiabile**, suma de Ca, Mg, Na, y K, es decir el total de cationes alcalinos o alcalino-térreos, con la misma expresión, es el valor **S**.

La suma de H, Al, Mn y Fe, denominada **acidez cambiabile**, es el valor **H** de Hissink.

En general:

$$T = S + H$$

Las expresiones porcentuales de estos valores son:

$$V = \frac{S}{T} \times 100 \quad \boxed{\% \text{ de saturación}}$$

$$I = \frac{H}{T} \times 100 \quad \boxed{\% \text{ de instauración}}$$

Estos valores se utilizan como criterios directos e indirectos de evaluación de fertilidad. El primer lugar dan idea de la provisión de nutrientes básicos para las plantas. En caso de suelos ácidos, permiten dimensionar el grado de insaturación. Esto último trae aparejado la alteración de muchos procesos biológicos del suelo dependiente del pH, relevante para la relación suelo-planta. Estos conceptos serán ampliados en el capítulo de Reacción del Suelo y K, Ca y Mg, respectivamente.

En general se considera que un suelo fértil posee una saturación del 75 al 90%.

VII.- ALGUNOS VALORES DE CIC EN SUELOS ARGENTINOS Y ORDENES TAXONOMICOS

Presentaremos sólo a título de ejemplo algunas cifras de CIC y Cationes intercambiables de los horizontes superficiales en distintos suelos del país.

Lugar Serie	Taxonomía	CIC (cmol _c /kg)	Ca (cmol _c /kg)	Mg (cmol _c /kg)	K (cmol _c /kg)	Na (cmol _c /kg)
Sta. Fe Serie Peyrano	Argiudol Vértico	21,7	11,9	4,2	2,0	0,3
Norte de Bs. As. Serie Pergamino	Argiudol Típico	21,1	1,5	3,1	1,6	0,6
Córdoba	Natracualf Típico	21,4	8,1	2,0	2,4	8,7
Chaco	Haplustol Udico	18,0	13,3	2,6	2,5	0,4
Chaco	Ustifluent Mólico	14,5	10,3	2,4	2,7	0,1
Misiones Serie Alem	Oxisol	10,7	1,5	0,9	0,3	0,06
Noroeste de Bs. As. Serie Ameghino	Hapludol Entico	8,0	5,2	2,4	1,4	0,3

A continuación transcribiremos un cuadro para diferentes órdenes taxonómicos extraído de Fassbender H. (1980). En él puede apreciarse la variación de la CIC y su asociación con los contenidos de arcilla y material orgánica, como principales intercambiadores del suelo.

Suelos	Nº de Muestras	CIC (cmol _c /kg)		% Materia Orgánica	% Arcilla
		Rango	Promedio		
Entisoles					
Psammentes	39	0,2-15,1	5,26	2,41	2,6
Quarzipsammentes	31	1,0-15,1	5,63	2,40	2,9
Inceptisoles	15	3,9-20,7	8,17	4,39	3,0
Molisoles	10	3,2-23,1	12,93	5,26	4,1
Spodosoles	19	0,8-13,2	5,53	3,5	0,8
Todos los suelos	83	0,2-23,1	6,77	3,28	2,5

Importancia de la capacidad de cambio

- Controla la disponibilidad de nutrientes para las plantas: K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , entre otros.
- Interviene en los procesos de floculación - dispersión de arcilla y por consiguiente en el desarrollo de la estructura y estabilidad de los agregados.
- Determina el papel del suelo como depurador natural al permitir la retención de elementos contaminantes incorporados al suelo.

VIII.- METODOS DE DETERMINACIÓN

La determinación de la CIC y cationes intercambiables debe adecuarse al tipo de suelo para el cual se esta haciendo la evaluación. Por ejemplo suelos calizos o salinos requieren metodologías específicas que no desarrollaremos aquí.

Para suelos cercanos a la neutralidad es conveniente la extracción de los cationes con una solución saturante de **acetato de amonio pH 7 1 N**. La standarización del pH persigue el objetivo de unificar las condiciones de cargas variables, mientras que la concentración el de forzar a todos los iones adsorbidos a desplazarse del complejo de intercambio. En este primer extracto se determinan los cationes intercambiables (Ca, Mg, Na, K) por las metodologías que se describirán más adelante. Una vez que el NH_4 ocupó todos los sitios de intercambio, se procede al lavado con alcohol etílico 70% para retirar el NH_4 no intercambiado (sc externa) y finalmente con cloruro de Na 10% se desplaza el NH_4 intercambiado, para posteriores evaluación del mismo (destilación Kjeldhal) y con él cuantificar la CIC de la muestra de suelo.

Ca y Mg pueden determinarse por complejometría con EDTA o absorción atómica, entre otros métodos, y Na y K por fotometría de llama.

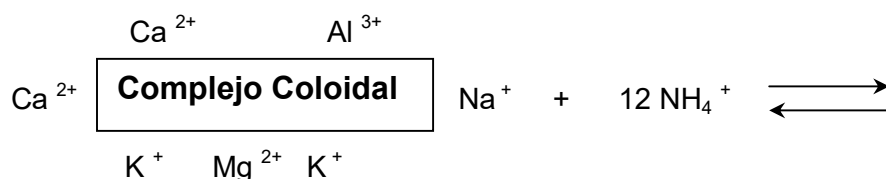
Se desarrollarán a continuación la metodología propuesta por el SAMLA (Sistema de Apoyo Metodológico de Laboratorios de Suelos y Aguas).

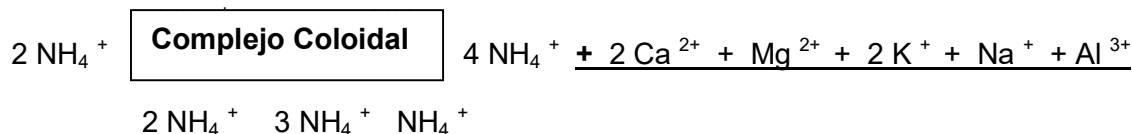
PROCEDIMIENTO

Extracción: Pesar 2 g de suelo seco y tamizado por 2 mm, en paralelas, en tubos de plástico de 50 ml con tapa.

- 1) Agregar 10 ml de acetato de amonio pH 7 1 N.
- 2) Tapar y agitar en posición vertical durante 5 min, en agitador alternativo.
- 3) Centrifugar, filtrar y recoger los filtrados en matraces de 50 ml.
- 4) Repetir los pasos 1, 2 y 3 dos veces, resuspender el suelo en cada ocasión (muy importante) Recoger cada filtrado en el matraz (total 3 filtrados por paralelas).

Esquema general del intercambio:





Lavado: Repetir los pasos 1 a 4 con alcohol 70%, recoger dichos filtrados en forma conjunta para posterior destilación y recuperación del alcohol etílico (tres lavados).

Extracción de CIC: Repetir los pasos 1 a 4 con NaCl 10% acidulado, recoger los filtrados en matraces de 50 ml.

Complejometría de Ca^{2+} y Mg^{2+} :

- 1) Colocar una alícuota de 10ml del extracto de cationes en un vaso de precipitados de 50ml.
- 2) Agregar cristales de clorhidrato de hidroxilamina o ácido ascórbico.
- 3) Agregar 1 ml de KCN al 2%, 1 ml de ferrocianuro de potasio al 2%.
- 4) Agitar y esperar 2 min.
- 5) Añadir 25 ml de buffer pH 10 en los extractos y 35 ml del mismo en los blancos.
- 6) Agregar una punta de espátula de eriocromo-T-NaCl.
- 7) Titular con EDTA 0,02 N previamente valorado con el patrón de Ca^{2+} 0,020 N en CaCO_3 .

El indicador vira del color violeta al azul.
Realizar blancos simultáneamente.

Complejometría de Ca^{2+} :

Repetir del paso 1 al 4 de la complejometría de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

- 5) Agregar 15ml de buffer pH 12 en los extractos y blancos.
- 6) Agregar una punta de espátula de murexida- K_2SO_4
- 7) Idem complejometría de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

El indicador vira del color rojo al violeta. Realizar blancos simultáneamente.

IMPORTANTE:

Verificar que el pH, luego del agregado del buffer, llegue a valores de 10 y 12 respectivamente. De no ser así, aumentar el volumen de los mismos y respetarlo entre paralelas.

Determinación de CIC

Colocar una alícuota de 1 ml en un tubo de ensayo. Agregar 2 ml de agua destilada y 0,5 ml de NaOH 50% p/p.
Destilar por arrastre de vapor aproximadamente 7 ml y recoger el destilado sobre 1,5 ml de H_3BO_3 con indicador. Titular con H_2SO_4 0,0025 N.

CALCULO

Cálculo de Ca²⁺ y Mg²⁺:

$$\text{cmol Ca y Mg / Kg} = \text{ml EDTA (E-T)} * \text{N EDTA} * 250$$

ml EDTA (E-T) = Volumen de EDTA gastado con eriocromo-T.

N EDTA = normalidad del EDTA.

250 = Factor de conversión a alícuotas usadas.

$$\text{cmolc Ca}^{2+} / \text{kg} = \text{EDTA (E - T)} * \text{N EDTA} * 250$$

ml EDTA (M) = volumen de EDTA gastados con Murexida.

$$\text{cmolc Mg}^{2+}/\text{kg} = (\text{cmolc Ca}^{2+} \text{ y Mg}^{2+} / \text{kg}) - (\text{cmol Ca}^{2+} / \text{kg})$$

Cálculo de la CIC

$$\text{cmolc CIC / kg} = (\text{M} - \text{B}) * \text{N (H}^+) * 2500$$

M = ml de ácido gastados en la muestra.

B = ml de ácido gastados en el blanco.

N (H⁺) = normalidad del ácido.

2500 = Factor de conversión según alícuotas utilizadas.

IX.- BIBLIOGRAFIA DE CONSULTA

- Fassbender H.W. 1984. Química de suelos. Inst. Interamericano de Ciencias Agrícolas. OEA. Turrialba. Costa Rica, 398 p.
- Porta J., M. López Acevedo, y C. Roquero Ed. 2003. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. 3º Ed. Ediciones Mundi Prensa, Madrid. 929 p. ISBN: 84-8476-148-7
- Sumner M.E. Ed. Handbook of soil science. CRC Press, Washington D.C. 134p. ISBN 0-8493-3136-6.

X.- CUESTIONARIO

- 1.- Explique con sus palabras y un pequeño esquema los siguientes términos:
 - intercambiador
 - iones intercambiables
 - capacidad de intercambio
 - doble capa difusa
 - solución interna
 - solución externa
- 2.- Qué se entiende por carga permanente y qué por carga variable. Mencione los componentes del suelo que poseen una y otra carga.
- 3.- Mencione los principales aniones y cationes intercambiados en el suelo. Dé ejemplos argentinos donde haya predominio de alguno de ellos. Proponga razones.
- 4.- Qué variables modifican la CI de los cationes y aniones.
- 5.- Podría explicar la razón de que los suelos salinos están bien estructurados y por el contrario los alcalinos generalmente dispersos. Si se lavaran ambos tipos de suelos, ¿cuáles serían las consecuencias? ¿En los suelos sódicos qué ocurriría si se agregara yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)? ¿Y si se agrega caliza (CaCO_3)?
- 6.- La CIA es un fenómeno menos difundido que la CIC en gran parte de los suelos. Explíquelo. Imagine qué consecuencias puede acarrear esto cuando se agregan fertilizantes nitrogenados.
- 7.- ¿En qué suelos la CIA puede ser relativamente más importante, esto tiene alguna implicancia práctica para los mismos?
- 8.- Calcule los valores de Hissink para los datos analíticos del perfil que se le suministre y haga los comentarios que le merezcan.
- 9.- Trate de explicar las causas de las diferencias entre los datos presentados para suelos argentinos en este texto.
- 10.- Explique por qué razón el método del acetato de NH_4 1N pH7 que se utiliza para determinar la CIC y los cationes intercambiables, emplea un monovalente como el NH_4^+ para el desplazamiento de los cationes intercambiados.