



HITOS DE LA QUÍMICA DEL SUELO

APROVECHANDO QUE EN 2015 SE CELEBRÓ EL AÑO INTERNACIONAL DE LOS SUELOS, PARA HABLAR SOBRE LA QUÍMICA DEL SUELO COMO UN PEQUEÑO HOMENAJE A UNA DISCIPLINA QUIZÁS POCO CONOCIDA ENTRE LOS PROPIOS QUÍMICOS E INCLUSO EN ESTA UNIVERSIDAD QUE HOY ME ACOGE, DE LA QUE PARADÓJICAMENTE HEMOS SALIDO MUCHOS QUÍMICOS ESPECIALISTAS EN ESTA DISCIPLINA.

DR. D. FRANCISCO DE PAULA CABRERA CAPITÁN

Profesor de Investigación del CSIC en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS)



Lo de los “hitos” pensé que iba a servir para indicar cuáles fueron los objetivos la Química del Suelo desde sus principios.

La química siempre ha sido una herramienta en los estudios de Ciencia del Suelo (Edafología) y de Agronomía. Los términos Química Agrícola y Química del Suelo a veces aparecen como sinónimos pero en opinión de muchos y en la mía propia son distintos. Agroquímica o Química Agrícola es la parte de la ciencia química y bioquímica que estudia las causas y efectos de las reacciones bioquímicas que afectan al crecimiento tanto animal como vegetal. Química del Suelo, por su parte, es la rama de la Ciencia del Suelo que se ocupa de las propiedades químicas, de los componentes y de las reacciones que ocurren dentro de los suelos.

Según muchos autores la Química del Suelo surge de las observaciones en las que se ponía de manifiesto que los suelos modificaban la composición química de las disoluciones que pasaban a su través. La paternidad de la Química del suelo se le atribuye a J. Thomas Way (1850)



quién siguió experimentado sobre los hallazgos de H.S. Tompson (1845) que había observado que cuando se pasaba una disolución de sulfato amónico a través de un suelo, la disolución se transforma en sulfato cálcico. En 1852 Way publicó el trabajo “On the power of soils to absorb manure”, en el que profundiza sobre el tema y establece los principios básicos del “intercambio iónico” en los suelos. Durante el siglo XX los estudios sobre la **Capacidad de Intercambio Catiónico** de los suelos fueron una extensión de los trabajos y teorías de Way, en los que se comprobaron que la mayor parte de sus teorías eran correctas, salvo en lo referente a su consideración de la irreversibilidad del proceso y a la exclusión de la materia orgánica en el mismo.

Éste, junto al **conocimiento de la Mineralogía de los suelos** y la elucidación del problema de la **acidez de los suelos.**, es uno de los hitos más importantes de la Química del Suelo según muchos autores. Yo no me resisto a considerar otros dos hitos, como son el de la **Composición de la materia orgánica de los suelos**, de gran importancia en la comprensión del fenómeno de **Intercambio Iónico en los suelos** y el de la **Elucidación del problema del fósforo** en los suelos.

El conocimiento de la **Mineralogía de los suelos** es otro de los hitos más importantes de la Química del suelo. Hendricks y Fry (1930) y Kelley et al. (1931) identifica-

ron que la mayor parte de los componentes inorgánicos de los suelos, eran minerales de la arcilla (aluminosilicatos) cristalinos: caolinita, en los suelos más alterados, y montmorillonita en los menos alterados (praderas). Pero quizás lo más importante fue el descubrimiento de la estructura de la mica por Linus Pauling (1930), y la posterior elucidación de las estructuras de otros aluminosilicatos: minerales 1:1 (caolinita), 2:1 (expandibles como la montmorillonita y no-expandibles, como la illita). El conocimiento de la composición y la estructura de los aluminosilicatos permitieron conocer que estos minerales poseen cargas eléctricas permanentes, generalmente negativas, debido a las sustituciones isomorfas en los principales componentes de sus estructuras, que se manifiestan en sus superficies planas. Los aluminosilicatos tienen además cargas negativas o positivas dependientes del pH, debidas a la protonación y desprotonación de los grupos OH⁻ y O²⁻ existentes en sus bordes y zonas de fractura.

En los suelos existen además óxidos e hidróxidos de Fe y Al (los denominados sesquióxidos) que en su superficie externa tienen iones cuya carga no está compensada y que como en el caso de los minerales de la arcilla, dan lugar a cargas positivas en medio ácido y negativas en medio alcalino. Estos óxidos por tanto, también contribuyen a la carga total del suelo.

Llegado a este punto me permito introducir uno de los que yo considero otro importante hito de la Química del Suelo, el conocimiento de la **Estructura de la Materia Orgánica del Suelo**. A pesar de que la Materia Orgánica del suelo representa sólo un 5% de la composición volumétrica del suelo, frente al 45% de los compuestos minerales, y muchos suelos, por ejemplo de Andalucía rara vez superan el 2% en peso del suelo, juega un papel primordial en las propiedades químicas, físicas y biológicas de los suelos.

En general, el estudio de la materia orgánica del suelo (sustancias húmicas) es mucho más complejo que la de los otros componentes del mismo, ya que se trata de un material extremadamente complejo con peso molecu-

Según muchos autores la Química del Suelo surge de las observaciones en las que se ponía de manifiesto que los suelos modificaban la composición química de las disoluciones que pasaban a su través

lar de hasta 2×10^6 . La estructura de las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos y huminas), que aún no es bien conocida, está constituida por multitud de compuestos alifáticos y aromáticos, con una gran cantidad de grupos funcionales: carboxílicos, carbonilos, fenil hidroxilos, amino, imidasol, sulfhídricos, sulfónicos, etc., susceptibles de protonarse o desprotonarse generando a cargas eléctricas dependientes del pH.

En el suelo, por tanto, coexisten materiales con cargas positivas y negativas, pero en la mayoría de los suelos la carga neta es negativa, se compensa con los cationes de intercambio y que se mide mediante la denominada **Capacidad de Intercambio Catiónico**, que se expresa en $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Su valor depende de la composición del suelo. El conjunto de cationes de intercambio constituye el **Complejo de Intercambio Catiónico**, que es una señal de identidad de los suelos, que en los suelos neutros está dominado por el ión Ca^{2+} , existiendo Mg^{2+} , Na^+ y K^+ en menor proporción, y que en los suelos ácidos está dominado por iones Al y en los sódicos por el Na^+ .

La compensación de las carga negativas de los componentes del suelo por los cationes de intercambio, o las positivas por los aniones de intercambio, tiene lugar mediante la adsorción de esas especies sobre las superficies por atracción electrostática (Fuerzas de Coulomb) cuya energía es de $1,4-3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A este tipo de adsorción se le denomina **adsorción no-específica** y se caracteriza por ser rápida, estequiometría y reversible.

Gran parte de los componentes del suelo, que tienen naturaleza coloidal, alta superficie específica y carga eléctrica, son los responsables de las principales propiedades químicas y físicas de los suelos, la más importante de todas es la **Capacidad de Intercambio Catiónico**. Los componentes del suelo gracias a esas propiedades son capaces de retener nutrientes que de otra forma estarían libres en la disolución del suelo y se perderían por lixiviación. Asimismo, la interrelación entre ellos hace que se formen estructuras que permiten el paso de las raíces y el transporte de nutrientes en la disolución del suelo. Y en general, la existencia del Complejo de intercambio es la responsable de la **Capacidad Buffer del suelo o Resiliencia**: Capacidad inherente para restaurar los procesos que sustentan la vida en el suelo, a condición de que la perturbación creada, especialmente por las actividades humanas, no sea demasiado drástica, y se deje tiempo suficiente para que estos procesos se restauren por sí mismos. Propiedad que tiene gran importancia desde el punto de la contaminación y recuperación de los suelos.

Llegado a este punto se puede hablar de **Química coloidal del suelo**, porque la Química coloidal puede ayudar a explicar la mayor parte de los fenómenos que tienen lugar en los suelos. El primero que se acerca al tema fue Sante Mattoncon (1929) con una serie de artículos en la revista Soil Science con el título "Laws of soil colloidal behavior", que no fueron bien acogidos hasta los 50 y 60 por Coleman y Rich.

Una de las principales preocupaciones de los químicos es la cuantificación de los fenómenos. La determina-

Gran parte de los componentes del suelo, que tienen naturaleza coloidal, alta superficie específica y carga eléctrica, son los responsables de las principales propiedades químicas y físicas de los suelos, la más importante de todas es la Capacidad de Intercambio Catiónico

ción de una constante de equilibrio para el intercambio iónico en el suelos constituye un problema derivado de la definición de las actividades de los iones adsorbidos y de la difusión de las especies en disolución al tratarse de un intercambiador poroso. Se han llevado cabo numerosos intentos dependiendo de la forma de definir la actividad de las especies adsorbidas: moles kg^{-1} (Kerr 1928), fracción molar (Vanselow 1932), fracción equivalente (Gaines and Thomas 1953), pero quizás la más usada para el intercambio entre iones monovalentes y divalentes es la denominada convención de Gapon (1933) que expresa la concentración de los iones en el cambiador en $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y en la disolución en meq l^{-1} .

El mecanismo de intercambio catiónico ha sido ampliamente estudiado mediante la teoría de la **Doble Capa Eléctrica** y los distintos modelos para explicar la estructura de la misma: Helmholtz, Gouy y Chapman y Stern. Este último explica bastante bien y cuantitativamente el fenómeno del intercambio iónico en las partículas de suelo. Según el modelo de Stern los cationes de intercambio se situarían en una capa adyacente a la superficie cargada negativamente (capa de Stern), seguida de una capa formada por un enjambre de cationes cuya concentración decrece exponencialmente (según el modelo de Boltzmann) a medida que se aleja de la superficie (capa de Gouy). Existen otros modelos teóricos que quizás se acercan mejor a la realidad pero que desde el punto de vista práctico resultan difíciles de aplicar. El conocimiento de la estructura de la **Doble Capa Eléctrica** tiene suma importancia para determinar muchas propiedades químicas y físicas de los suelos (permeabilidad, conductividad hídrica, etc.)

Otro de los problemas cuya comprensión ha supuesto muchos estudios en Química del suelo y que todavía tiene que seguir estudiándose para su completa comprensión es el del **fósforo en el suelo**. Desde antiguo se sabía que aun existiendo P en los suelos las plantas sufrían deficiencia y que cuando se aplicaba en forma de fertilizante parte quedaba inmovilizado. Los primeros estudios al respecto demostraron que el fósforo del suelo se encontraba en forma de compuestos insolubles (variscita, estrengita, fluorapatito, hidroxiapatito, octocálcico, fosfato dicálcico,

etc.) y que el fósforo soluble que se añadía como fertilizante quedaba precipitado formando esos mismo compuestos insolubles. Pero a la vez se observó que cuando la concentración de P era muy baja, a la que no se podía formar ningún precipitado, el P seguía inmovilizándose. La razón sin duda es la adsorción sobre los distintos componentes del suelo, lo que ocupó la atención de numerosos investigadores durante los años 60 y 70 del siglo pasado. La adsorción del P sobre las superficies de los componentes del suelo es de la que se denomina **adsorción específica**, que ocurre cuando existe afinidad entre los iones en disolución y los de las superficies. Se forma entonces un verdadero enlace químico (covalente) entre la especie adsorbida y las especies de las superficies, que tiene alta energía de adsorción (50-100 kcal/mol). La explicación del mecanismo de la adsorción específica se ha intentado utilizando numerosos modelos, como el de complejación superficial (SCM) que intenta una descripción molecular del proceso de adsorción en la interfase mineral/agua. Estos modelos tienen limitaciones derivadas de los múltiples parámetros que se necesitan para su aplicación, por lo que su interés es más teórico que práctico. De cualquier forma, el conocimiento del mecanismo de adsorción específica no quedaría resuelto hasta que fueran posible estudios a escala molecular, que podrían llevarse a cabo mediante las técnicas de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorción de rayos X (XAS), microscopía de barridos (SPM), etc.

Otro de los problemas de la química de los suelos es el de **los suelos ácidos**. Para Edmund Ruffin (1794-1865) el padre de la Química del Suelo en EEUU, los suelos calcáreos son fértiles naturalmente, mientras que los suelos pobres carecen de materiales calcáreos. Ruffin consiguió mejorar la fertilidad de sus suelos mediante la aplicación de polvo de ostras. Pero el problema desde el punto de vista teórico era si la acidez del suelo se debía a protones o a iones Al adsorbidos en el complejo de intercambio, que fue la base de muchos estudios. Estudios llevados cabo durante el siglo XX demostraron que el problema radica en que el Al se encuentra en el complejo de intercambio como especies poliméricas hidroxialumínicas cuya carga es menor que tres. Por otra parte los avances en el conocimiento de la química del Al en disolución concluyeron que la acidez del suelos se debía a la hidrólisis de las especies alumínicas poliméricas existentes en la disolución del suelo.

A partir de los años 70, debido a la preocupación por los problemas ambientales, los objetivos de los estudios de Química del suelo, centrados en el conocimiento de los componentes del suelo y en la dinámica de los nutrientes, se desplazan hacia la dinámica de los contaminantes. Los elementos traza, los plaguicidas, los radionúclidos, y otras sustancia orgánicas, principales contaminantes potenciales del aire, agua, y suelo, se convierten en el objetivo de muchos estudios, no sólo en los suelos, sino también en las aguas y los sedimentos, investigaciones que pueden considerarse dentro de la **Química ambiental del suelo**. Los objetivos de la **Química ambiental**

En la actualidad hay nuevas técnicas disponibles para los estudios de la interface suelo/agua. Destacan las técnicas de estudio a escala molecular in situ mediante las cuales se podrán monitorizar las reacciones químicas en medio acuoso

del suelo son ahora, los estudios sobre 1) los efectos de la lluvia ácida en los suelos y las aguas; 2) los efectos de los elementos traza de distinta procedencia (fertilizantes, composts, biosólidos) que llegan al suelos y sus efectos sobre las aguas subterránea, la plantas, los microorganismos del suelo; 3) la especiación de los contaminantes en el suelo; 4) el transporte de nutrientes y contaminantes en las aguas superficiales y subterráneas; 5) la elucidación de la estructura del material húmico; 6) el secuestro de C; 7) el tiempo de residencia de los contaminantes en los suelo; 8) las transformaciones redox de los contaminantes; 9) aplicación de los distintos modelos de doble capa eléctrica y de adsorción a los contaminantes del suelo; 10) recuperación química, microbiológica y fitorecuperación

El avance en los estudios de Química del suelo, de Química coloidal del suelo y de Química medioambiental del suelo han sido posible gracias al avance de las técnicas y al avance de otras disciplinas: Química Física, Química Analítica, Química Inorgánica, Química Orgánica, Bioquímica, etc. En la actualidad hay nuevas técnicas avanzadas disponibles para los estudios de la interface suelo/agua. Entre ellas destacan las técnicas de estudio a escala molecular *in situ* mediante las cuales se podrán monitorizarlas reacciones químicas en medio acuoso.

Respecto a los avances en los estudios de esta ciencia en el futuro, en opinión de Donald L. Sparks (2003), nacerán de la combinación de las nuevas tecnologías y de la investigación interdisciplinar: “las investigaciones a escala molecular están ya abriendo las nuevas fronteras de la Química del Suelo”, lo que incluye los estudios de: especiación, mecanismos, distribución espacial, transformaciones químicas, toxicidad, biodisponibilidad, las estrategias de recuperación, impacto sobre la salud humana, los ciclos de los elementos traza, C, N, S y su impacto en el Cambio Climático Global, los modelos de predicción de la velocidad, destino y transporte de los contaminantes, del esclarecimiento de los mecanismos de transformación microbiológico de los contaminantes, del preciso conocimiento de la estructura de la materia orgánica del suelo, comprensión de la Química de la rizosfera, etc.

El futuro ha empezado, es ya, por lo que los químicos del suelo ya hemos empezado a trabajar en esos campos que tanto prometen para el mejor conocimiento del suelo y del medioambiente.