

Ficha de Divulgación

Febrero 2003 - N°2

Técnica

Fundamentos químicos para la estimación de la cantidad de ácido dosificada en el ajuste automático del pH de las soluciones nutritivas para fertirrigación.

Un adecuado control de la fertirrigación exige el ajuste del pH y de la concentración de nutrientes en la disolución de riego a unos valores óptimos prefijados. Los modernos sistemas de inyección de fertilizantes permiten un buen control de los aportes de nutrientes, pero el ajuste del pH final requiere la adición de un ácido (normalmente nítrico) cuya dosificación es automática en función del pH marcado. Para el control total de la adición de fertilizantes al cultivo, se hace necesaria, pues, una estimación previa de la cantidad de ácido añadida. En este texto se explican los fundamentos químicos para hacer una previsión de la cantidad de ácido que se dosifica automáticamente en los cabezales de riego localizado en el ajuste final del pH de la solución nutritiva.

El pH de la solución nutritiva es un parámetro de cuyo control y ajuste depende, en buena medida, la eficacia de la fertilización en los sistemas de fertirrigación. Su importancia se explica tanto por la exigencia de mantener un pH óptimo en cuanto a que favorezca la disponibilidad y asimilabilidad de los elementos nutritivos para las plantas, como a la necesidad de generar unas condiciones de pH tendentes a prevenir la formación de precipitados y consiguientes obstrucciones en los diferentes componentes de la instalación.

Como consecuencia de ello, y de acuerdo con los numerosos estudios que se han realizado al respecto, en términos generales se entiende que la solución nutritiva debe ajustarse a un pH comprendido entre los valores de 5.5 y 6.5.

Atendiendo al hecho de que la inmensa mayoría de las aguas de riego presentan un pH superior a 6.5, la casuística más común es la que implica la necesidad de disminuir el pH de éstas hasta los valores arriba indicados. El ajuste para aguas de pH con valores por debajo de 5.5, que supondría la adición de un agente alcalino, no es un caso práctico frecuente.

Las modernas instalaciones de fertirrigación, cuentan con la posibilidad de automatizar este ajuste de pH y, a tal fin, disponen de sondas para la determinación de este parámetro que se colocan en la red de riego después de los inyectores de fertilizantes y que están asociadas a un dispositivo que, en función de su lectura, inyectan un ácido (normalmente nítrico) para disminuir el pH de la solución hasta el valor prefijado. Esta forma de operar determina que, si se pretende optimizar adecuadamente el ajuste de la solución nutritiva en lo que a la concentración de macronutrientes se refiere, se haga imprescindible disponer de las herramientas de cálculo adecuadas para realizar una estimación suficientemente fiable de la cantidad de ácido que se va a inyectar finalmente para la corrección del pH en cada caso. Téngase en cuenta que la inyección de ácido conlleva el incremento de la concentración prevista de los aniones asociados al agente acidificante utilizado, concretamente nitrato en caso de que éste sea el ácido nítrico.

Ficha de Divulgación Técnica N° 2

Fundamentos químicos para la estimación de la cantidad de ácido dosificada en el ajuste automático del pH de las soluciones nutritivas para fertirrigación.

Para estimar la cantidad de ácido precisa para el ajuste de pH de cada solución nutritiva particular, habitualmente se sigue una norma, ampliamente difundida, según la cual, neutralizando las especies básicas de la disolución (iones hidroxilo, carbonatos y bicarbonatos) hasta dejar una concentración de 0.5 meq/l de iones bicarbonato, el pH se logra ajustar, muy aproximadamente, a 5.5, que es el valor que normalmente se marca en estas instalaciones como pH final para la disolución de riego. La realización de este cálculo requiere, por tanto, el conocimiento preciso de las concentraciones de los iones básicos del agua (iones hidroxilo, carbonatos y bicarbonatos) y de la capacidad acidificante o alcalinizante (aporte de H^+ o de OH^-) de cada fertilizante empleado, debiendo cumplirse que la diferencia, en meq/l, entre el sumatorio de los primeros y el aporte neto de protones resultante de la dosificación del conjunto de los fertilizantes, incluido el ácido regulador utilizado, sea igual a 0.5. Calculando de esta forma los meq/l de H^+ que aportará el Ácido regulador (un miliequivalente de ácido neutraliza un miliequivalente de bases), se puede estimar la concentración de anión del ácido aportado en la regulación final del pH.

En el Cuadro 1 se exponen los datos de poder acidificante o alcalinizante, según el caso, de algunos fertilizantes líquidos empleados habitualmente en fertirrigación y, con relación a esto, se presenta un ejemplo de aplicación de la regla de los 0.5 meq/l de bicarbonatos para estimar la cantidad de ácido nítrico que es necesario dosificar a una solución nutritiva para ajustar su pH final a 5.5.

La experiencia muestra que este método resulta una aproximación válida para optimizar el ajuste de las soluciones nutritivas en la mayoría de los casos. No obstante no deja de ser una aproximación generalista, en el sentido de que es tanto más exacta cuanto más nos acercamos a un contenido de bicarbonatos en las aguas de riego próximo a 3 meq/l, perdiendo precisión al alejarnos de este valor. Cabe indicar que no tiene en cuenta el pH del agua de riego que, como veremos, es un factor que afecta a su concentración real de bicarbonatos y, por tanto, también, a la que debemos dejar sin neutralizar en la solución nutritiva para acercarnos a un pH dado.

Cuadro 1. Poder acidificante (meq/g de H^+) y alcalinizante (meq/g de OH^-) de fertilizantes líquidos de carácter ácido y básico, respectivamente, utilizados habitualmente en fertirrigación.

Fertilizante	Poder acidificante
Ácido Nítrico 54%	8.60 meq /g de H^+
Ácido Fosfórico 75% (blanco)	7.65 meq /g de H^+
Ácido Fosfórico 72% (verde)	7.30 meq /g de H^+
Solución potásica (1.8)-0-10S	1.43 meq /g de H^+
Solución PK 0-20-10	1.21 meq /g de H^+
Solución potásica (1.3)-0-10P	1.20 meq /g de H^+
Solución potásica (2)-0-10NS	0.31 meq /g de H^+
CALCYTRÓN 15.5	0.10 meq /g de H^+
NYCKAL 8-0-6-12.3 CaO	0.09 meq /g de H^+
NYCKAL 10-0-7-13.5 CaO	0.08 meq /g de H^+
Solución potásica (1.4)-0-10NP	0.05 meq /g de H^+
FLUICAL 917	0.02 meq /g de H^+
Solución de Nitrato de Magnesio	0.00 meq /g de H^+
Solución de Sulfato de Magnesio	0.00 meq /g de H^+
Solución nitrogenada N20	0.03 meq /g de OH^-
Solución PK 0-15-15	1.10 meq /g de OH^-
Solución potásica 0-0-23	4.90 meq /g de OH^-

Fuente: GUIA DE FERTILIZANTES LIQUIDOS PARA FERTIRRIGACION HIDROPONICA. A. Fuentes Méndez, S.A. 1999.

Además, no considera la influencia de la naturaleza de las sustancias empleadas en la acidificación, siendo este otro factor que puede afectar en alguna medida al pH final. A estas limitaciones debemos unir el hecho de que sólo es aplicable para estimar la concentración de ácido cuando el pH prefijado es próximo a 5.5. Sin embargo, en algunos casos, por ejemplo para determinados cultivos cuya tendencia natural durante su desarrollo en hidroponía es disminuir el pH de la solución nutritiva, a veces, es necesario fijar un pH de partida más elevado para que, finalmente, éste no disminuya excesivamente causando un daño fisiológico a la planta. En consecuencia, es preciso contar con herramientas de cálculo alternativas que, al menos, contemplen la influencia de la concentración de bicarbonatos y del pH del agua de riego en el pH final de la solución nutritiva, y que permitan estimar la concentración de ácido dosificada por los equipos

Ficha de Divulgación Técnica N° 2

Fundamentos químicos para la estimación de la cantidad de ácido dosificada en el ajuste automático del pH de las soluciones nutritivas para fertirrigación.

automáticos cuando el pH prefijado es diferente a 5.5. En este sentido, y como la regla que se aplica en la práctica es consecuencia de la relación existente entre el pH final de la solución y el pH del agua de riego sobre la que se trabaja y sus concentraciones de especies carbonatadas, con el conocimiento de los fundamentos químicos de dicha relación, el cálculo se puede hacer extensivo a otros valores de pH. En este texto se recogen las directrices para llevar a cabo esta estimación.

Ejemplo 1. Aplicación de la regla de los 0.5 meq/l de bicarbonato para la estimación de la cantidad de ácido nítrico que es preciso aplicar para ajustar el pH de una solución nutritiva a aproximadamente 5.5.

Aniones básicos del agua de riego, según análisis:

0.20 meq/l CO_3^{2-}

7.30 meq/l HCO_3^-

Total: 7.50 meq/l

Contribución ácida o básica de los fertilizantes inyectados:

	meq/l H^+
0.26 g/l de Ácido Fosfórico Verde	1.90
2.83 g/l de (1.8)-0-10S	4.05
1.08 g/l de Calcytrón 15.5	0.11
Total	6.06

Aporte neto ($\text{H}^+ \cdot \text{OH}^-$): 6.06 meq/l H^+

Como el pH prefijado es 5.5, tendremos que neutralizar:

$7.50 - 0.50 = 7.00$ meq/l HCO_3^- a neutralizar

Como con la adición previa de fertilizantes se añaden 6.06 meq/l H^+ , el Ácido Nítrico dosificado automáticamente en este ajuste deberá neutralizar:

$7.00 - 6.06 = 0.94$ meq/l HCO_3^-

Y para esto se añadirán automáticamente:
 $0.94/8.6 = 0.11$ g/l de ácido nítrico

La adición de esta cantidad de ácido nítrico conlleva la adición de 0.94 meq/l de NO_3^- , con los que se habrá que contar en el ajuste de macronutrientes de la solución nutritiva.

El sistema de carbonatos y sus equilibrios ácido-base.

El sistema de carbonatos es un conjunto de especies químicas, iónicas y moleculares, relacionadas mediante una serie de reacciones de equilibrio químico, que determinan que, en mayor o menor concentración, siempre estén presentes en el agua. En ausencia de otras sustancias específicas, este sistema regula el pH de las disoluciones acuosas y las especies que lo componen son: dióxido de carbono gaseoso ($\text{CO}_2(\text{g})$), dióxido de carbono acuoso o disuelto ($\text{CO}_2(\text{aq})$), ácido carbónico (H_2CO_3), ion bicarbonato (HCO_3^-) e ion carbonato (CO_3^{2-}).

Las reacciones de equilibrio químico son aquellas que nunca se desplazan totalmente en un sentido, esto es, que permiten la coexistencia, en equilibrio, de todas las especies situadas a un lado y otro del símbolo de reacción. Este tipo de reacciones se caracteriza mediante una constante de equilibrio, valor numérico que determina las concentraciones relativas de las especies que intervienen en la reacción. Así, en la reacción de equilibrio por la que las sustancias A y B reaccionan entre sí para formar los productos C y D:

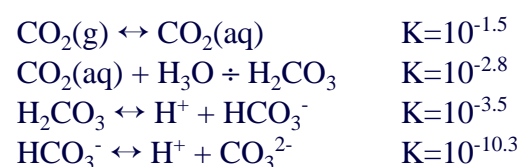


la constante de equilibrio se define como:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

en la que los corchetes indican la concentración de cada sustancia en el estado de equilibrio.

Las reacciones de equilibrio que intervienen en el sistema de carbonatos y sus respectivas constantes de equilibrio son:



De un estudio más profundo de esta última reacción

Ficha de Divulgación Técnica N° 2

Fundamentos químicos para la estimación de la cantidad de ácido dosificada en el ajuste automático del pH de las soluciones nutritivas para fertirrigación.

y de su constante de equilibrio, que queda fuera de las pretensiones divulgativas de este texto, se deduce que para los valores de pH usuales en las disoluciones nutritivas y en las aguas de riego, la concentración de iones carbonato es mínima, siendo siempre despreciable, en un cálculo estimativo como éste, frente a la concentración de iones bicarbonato. Esta conclusión permite aceptar que, a los efectos prácticos que nos interesan aquí, es válida la aproximación de que, en el tipo de disoluciones que consideramos, el ácido carbónico (H_2CO_3) es un ácido monoprotónico, esto es, que sólo es capaz de ceder uno de los dos protones que contiene.

Por otra parte, debido a la dificultad de distinguir por métodos analíticos, entre las especies $CO_2(aq)$ y H_2CO_3 , a efectos de cálculo se conviene en utilizar la especie hipotética $H_2CO_3^*$, en la que se engloban las dos anteriores. Con esta convención, la obtención de bicarbonato respondería al equilibrio:



Fracciones de ionización de ácidos

Se definen las fracciones de ionización de un ácido monoprotónico, como los factores a_0 y a_1 que, multiplicados por la concentración total de ácido (fracción ionizada + fracción sin ionizar) da la concentración de cada una de esas dos especies:

$$\begin{aligned} [AH] &= a_0 \cdot [AH_t] \\ [A^-] &= a_1 \cdot [AH_t] \end{aligned}$$

$$\text{siendo } [AH_t] = [AH] + [A^-]$$

Aplicando este concepto al equilibrio al ácido carbónico ($H_2CO_3^*$), la concentración total de ácido es:

$$[H_2CO_3^*]_t = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-]$$

y sus fracciones de ionización serán:

$$\begin{aligned} a_0 &= [AH] / [AH_t] = [H_2CO_3^*] / [H_2CO_3^*]_t \\ a_1 &= [A^-] / [AH_t] = [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*]_t \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que para el equilibrio:



Su constante es:

$$K = 10^{-6.3} = ([HCO_3^-] \cdot [H^+]) / [H_2CO_3^*]$$

Se deducen las expresiones que permiten conocer las fracciones de ionización del ácido carbónico para cada valor de pH, esto es:

$$a_0 = [H^+] / (10^{-6.3} + [H^+]) \quad [1]$$

$$a_1 = 10^{-6.3} / (10^{-6.3} + [H^+]) \quad [2]$$

El estudio más detenido de estas relaciones muestra cómo en medios más ácidos predomina la especie no ionizada, y cómo al acercarnos a la neutralidad, predomina la especie bicarbonato.

Estimación de la concentración de iones bicarbonato que hemos de dejar sin neutralizar en una disolución nutritiva para que su pH se ajuste a un valor dado.

Aceptando como válida la aproximación de que el pH de una disolución viene determinado por las concentraciones relativas de las especies que conforman su sistema de carbonatos, según:

$$[HCO_3^-] = (10^{-6.3} \cdot [H_2CO_3^*]) / [H^+]$$

podremos conocer, resolviendo esta ecuación, qué concentración de iones bicarbonato hemos de dejar sin neutralizar en la disolución nutritiva para que el pH se ajuste a un valor dado, sustituyendo aquí los valores de la especie $H_2CO_3^*$ y el valor de pH deseado ($[H^+] = 10^{-pH}$).

Para calcular la concentración final de $H_2CO_3^*$, tras la adición de los fertilizantes, se suma a la inicialmente presente en el agua de riego, que calculamos a partir de las fracciones de ionización y el pH inicial, la que proviene de la neutralización de los bicarbonatos por los fertilizantes ácidos añadidos, por cuanto cada meq de H^+ da lugar a un meq de $H_2CO_3^*$ al interaccionar con un meq de HCO_3^- , según la reacción:

Ficha de Divulgación Técnica N° 2

Fundamentos químicos para la estimación de la cantidad de ácido dosificada en el ajuste automático del pH de las soluciones nutritivas para fertirrigación.



Una vez resueltos y simplificados los cálculos señalados, la ecuación a aplicar para estimar la concentración de bicarbonatos a dejar sin neutralizar para que la solución nutritiva tenga un pH dado es:

$$[\text{HCO}_3^-]_F = \frac{([\text{HCO}_3^-]_I \cdot 10^{-6.3} \cdot ((10^{-\text{pH}_I} / 10^{-6.3}) + 1))}{(10^{-\text{pH}_F} + 10^{-6.3})}$$

donde:

$[\text{HCO}_3^-]_F$ es la concentración final de bicarbonatos
 $[\text{HCO}_3^-]_I$ es la concentración de bicarbonatos en el agua

pH_I es el valor del pH del agua

pH_F es el valor del pH de la solución nutritiva

Ejemplo 2. En un agua de riego con $\text{pH}=7.56$ y concentración inicial de bicarbonatos 3.55 meq/l, ¿qué concentración de bicarbonatos deberíamos dejar en disolución tras neutralizar con los fertilizantes, para que el pH sea 5.50?

La ecuación a resolver será:

$$[\text{HCO}_3^-] = (10^{-6.3} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]) / [\text{H}^+]$$

$$\text{Donde } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5.50}$$

Como inicialmente para el agua de pH 7.56, aplicando las fórmulas [1] y [2]:

$a_0 = 0.05209$ y $a_1 = 0.94791$, la concentración de H_2CO_3^* en la disolución final será:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = ((3.55/a_1) \cdot a_0) + (3.55 - [\text{HCO}_3^-])$$

Sustituyendo y despejando en la ecuación a resolver se obtiene como concentración final de bicarbonatos 0.51 meq/l.

A este mismo resultado hubiéramos llegado sustituyendo directamente en la ecuación final:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(3.55 \cdot 10^{-6.3} \cdot ((10^{-7.56} / 10^{-6.3}) + 1))}{(10^{-5.50} + 10^{-6.3})} = 0.51 \text{ meq/l}$$

Ejemplo 3. Para el mismo agua de riego del Ejemplo 2 ($\text{pH}=7.56$ y concentración inicial de bicarbonatos 3.55 meq/l), ¿qué concentración de bicarbonatos deberíamos dejar en disolución tras neutralizar con los fertilizantes, para que el pH sea 6.00?

La ecuación a resolver será:

$$[\text{HCO}_3^-] = (10^{-6.3} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]) / [\text{H}^+]$$

$$\text{Donde } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6.00}$$

Como inicialmente para el agua de pH 7.56, aplicando las fórmulas [1] y [2]:

$a_0 = 0.05209$ y $a_1 = 0.94791$, la concentración de H_2CO_3^* en la disolución final será:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = ((3.55/a_1) \cdot a_0) + (3.55 - [\text{HCO}_3^-])$$

Sustituyendo y despejando en la ecuación a resolver:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(3.55 \cdot 10^{-6.3} \cdot ((a_0/a_1) + 1))}{(10^{-6.00} + 10^{-6.3})} = 1.25 \text{ meq/l HCO}_3^-$$

A este mismo resultado hubiéramos llegado sustituyendo directamente en la ecuación final:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(3.55 \cdot 10^{-6.3} \cdot ((10^{-7.56} / 10^{-6.3}) + 1))}{(10^{-6.00} + 10^{-6.3})} = 1.25 \text{ meq/l}$$