

EFICACIA DE LOS QUELATOS Y COMPLEJOS DE FE, ZN Y MN Y ÚLTIMOS AVANCES EN ESTOS COMPUESTOS

Fertilización con micronutrientes metálicos

Si bien la carencia de Fe es bien conocida desde el siglo XIX, no es hasta mediados del siglo XX que se hace patente la necesidad de corregir deficiencias de Mn, Cu y Zn. A pesar del esfuerzo en investigación realizado sobre nuevos productos y técnicas de fertilización, la corrección de las deficiencias de micronutrientes metálicos si-

que siendo realizada de manera empírica y con costes elevados. En el Departamento de Química Agrícola de la UAM se investigan nuevos productos, más baratos y biodegradables, que aplicados en dosis y forma adecuada pueden ayudar a reducir el problema agronómico que estas carencias producen.

Juan José Lucena Marotta.

Catedrático del Departamento de Química Agrícola de la UAM.
Miembro del Comité de Expertos en Fertilizantes. MARM

La carencia de Fe (clorosis férrica) es bien conocida desde antiguo, pero es a partir de la segunda mitad del siglo pasado cuando la disminución de los factores limitantes al desarrollo de los cultivos debido a los macronutrientes condujo a la necesidad de profundizar en el estudio de fertilizantes férricos así como de otros micronutrientes metálicos (manganeso, cinc y cobre). En las **fotos 1, 2 y 3** se muestran las sintomatologías más típicas de deficiencias de Fe, Mn y Zn.

El hierro es muy abundante en todos los suelos (**cuadro 1**) (Lindsay, 1979). De hecho es el nutriente más abundante en casi todos los suelos. Teniendo en cuenta esta alta abundancia es impensable considerar la deficiencia de este elemento (clorosis férrica) como resultado de su escasez. Por tanto las consideraciones normales de entradas y salidas que se hacen para otros nutrientes no reflejan su disponibilidad para la planta. En efecto, la clorosis férrica es el resultado tanto de la baja solubilidad de Fe en el suelo como de la sensibilidad de plantas a la clorosis (Tagliavini y Rombolà, 2001). La baja solubilidad del hierro en el suelo es consecuencia de los altos pHs típicos de suelos calizos (7,5-9), donde la solubilidad de los óxidos férricos es mínima (Lindsay,



Síntomas de clorosis férrica en frutales y detalle de hojas de cítricos.

1979). Igualmente en suelos calizos hay una gran presencia de ión bicarbonato, que por una parte hace que las plantas sensibles a la clorosis disminuyan su capacidad para tomar el hierro y por otro lado tamponan el medio de manera que el pH no pueda bajar en la rizosfera evitando micrositios con posible solubilización de hierro (Lucena, 2000). Condiciones como un ex-

cesivo riego, suelo frío, presencia de nematodos, etc., agravan la clorosis férrica. En resumen la deficiencia de hierro no es un problema de falta de hierro en el suelo sino de una combinación de las condiciones del propio suelo que impiden una adecuada solubilización y de la capacidad disminuida de absorción de Fe por la planta en variedades sensibles.

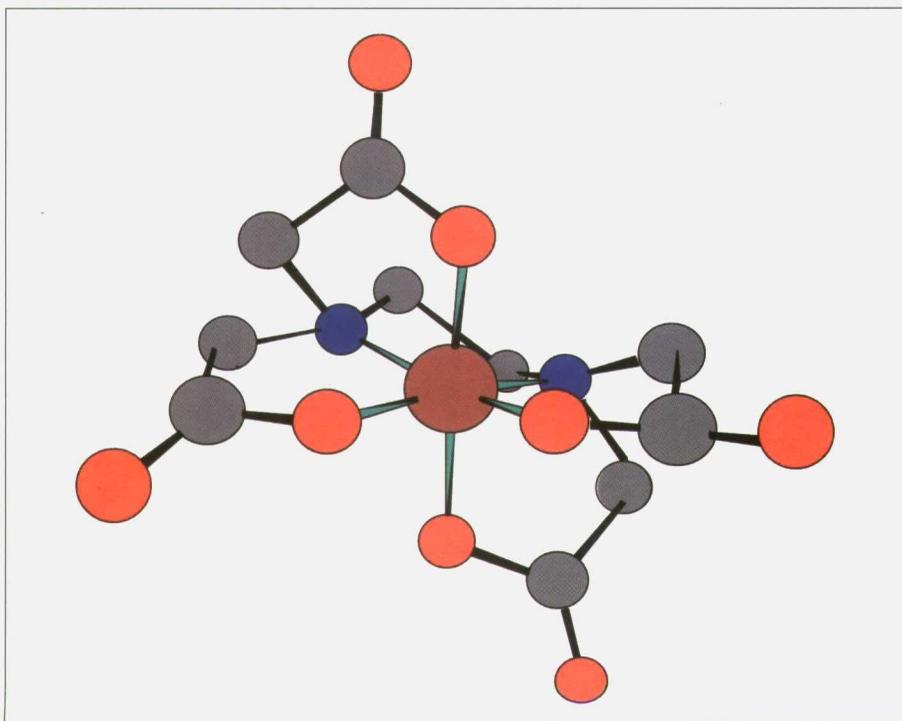
CUADRO I.

Contenidos medios de micronutrientes metálicos en suelos.

Contenido medio en suelos (%)	
Hierro (Fe)	3,80
Manganeso (Mn)	0,06
Cinc (Zn)	0,005
Cobre (Cu)	0,003
Datos de Lindsay, 1979.	

FIGURA 1.

Estructura química del EDDHA/Fe³⁺ mostrando al ión férrico (en marrón) completamente rodeado de la molécula de EDDHA que le mantiene soluble y disponible para las plantas.



Los micronutrientes metálicos manganeso (Mn), cinc (Zn) y cobre (Cu) se encuentran en los suelos en concentraciones mucho más bajas que el Fe (cuadro I). Su problemática en suelos calizos es similar a la del hierro, ya que pueden encontrarse inmovilizados a altos pHs. El problema se agrava por adiciones elevadas de fosfato.

Recientemente el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino ha editado la "Guía Práctica de la Fertilización Racional de los Cultivos en España" en donde se incluye un capítulo sobre los fertilizantes y fertilización con micronutrientes en nuestras condiciones de cultivo.

Las soluciones a las deficiencias de micronu-

trientes deben responder a sus causas. Así la mejora genética mediante selección varietal permite una mejor adaptación de las plantas a las condiciones de baja disponibilidad, pero dado el gran número de genes implicados en la regulación de estos procesos, aún no se ha logrado una solución definitiva. La mejora de las condiciones del suelo puede favorecer un ambiente más adecuado para mejorar la disponibilidad de los micronutrientes pero su eficacia es muy limitada. Las aplicaciones foliares tienen una respuesta variable dada la dificultad en la absorción y redistribución de estos micronutrientes. La solución más eficaz hasta el momento es la aplicación de fertilizantes

que mantengan una buena solubilidad (o disponibilidad) de estos nutrientes. Así no serían efectivas las sales inorgánicas como los sulfatos o cloruros ya que los iones así aplicados precipitarían incrementando la ya elevada presencia de formas insolubles. Los fertilizantes más adecuados son los quelatos, con eficacia contrastada, y los complejantes, actualmente en estudio.

Quelatos

Los quelatos son productos de alta estabilidad capaces de mantener los iones metálicos rodeados de una molécula orgánica (agente quelante) de modo que queden salvaguardados del entorno que favorecería su precipitación en forma de hidróxido insoluble y no disponible para la planta (Lucena, 2006). En la figura 1 se presenta como ejemplo la estructura química del Fe-EDDHA.

Tipos de quelatos

Los quelatos férricos más eficaces son los fenólicos como el Fe-EDDHA (Álvarez-Fernández et al, 2005). El agente quelante EDDHA puede pre-



Síntomas de deficiencia de manganeso en frutales.

sentar dos isómeros posicionales, el *orto-orto* (*o,o*-EDDHA) (**figura 1**) de alta estabilidad y eficacia a largo plazo y el *orto-para* (*o,p*-EDDHA) de menor estabilidad, pero de rápida respuesta (García-Marco *et al.*, 2006a). Existen productos con una elevada presencia en *orto-para* y otros en cuya composición predomina el *orto-orto* (García-Marco *et al.*, 2006b). Además suelen estar presentes productos de policondensación de baja actividad agronómica. Es por ello que es importante tener en cuenta la riqueza en los isómeros *orto-orto* y *orto-para* y no en el dato de Fe soluble, ya que si no está quelado precipitará y no será usado por las plantas. EDDHMA, EDDHSA y EDDCHA forman también quelatos férricos de alta estabilidad. Los dos últimos son los más solubles por lo que pueden ser usados en fertilizantes líquidos. Recientemente en nuestro laboratorio se han estudiado nuevos agentes quelantes como el HBED y el DCHA. El HBED forma un quelato férrico muy estable y que sólo recientemente se está sintetizando comercialmente con alta pureza (más del 9% de Fe quelado) a un precio asequible para su uso como fertilizante. Su alta estabilidad asegura una alta perdurabilidad en el suelo. Este agente quelante puede encontrarse muy pronto entre la lista de los agentes quelantes autorizados por la legislación española y en los próximos años en la europea. El DCHA es una molécula de comportamiento intermedio entre el *orto-orto* EDDHA y el *orto-para* EDDHA, es decir tiene una rápida respuesta y una razonable persistencia en el medio.

Para dicotiledóneas y dentro de los quelatos fenólicos de Fe (tipo EDDHA) de alta estabilidad, los más estables son los que más se mantienen en el suelo, pero esta alta estabilidad también hace que a la planta le cueste más absorber el hierro que aportan

Para cultivos poco sensibles, o sustratos no tan calcáreos y con adición frecuente de quelato es posible usar los quelantes de menor estabilidad para el Fe como son EDTA, HEEDTA o DTPA. Recientemente también se ha propuesto el uso de IDHA, como agente quelante biodegradable (Lucena *et al.*, 2008) y cuya incorporación a la lista de agentes quelantes en la legislación europea está próxima.

Los quelatos más usados para los micronutrientes Mn, Zn y Cu son los de DTPA, EDTA, HEEDTA y también IDHA (Lucena *et al.*, 2008). Aunque su efectividad en condiciones de suelos o disoluciones nutritivas ácidas es elevada, ninguno es una solución completamente satisfactoria, sobre todo para el Mn, si el contenido de caliza del suelo es elevado.

Eficacia de los quelatos

La eficacia de los quelatos depende de su reactividad en el medio en que se apliquen y de la capacidad de la planta en tomar el elemento aportado. Las aplicaciones foliares de quelatos férricos son en general poco efectivas y no se ha descrito una relación clara entre la composición química del quelato y su efectividad. Cuando la aplicación es al suelo, forma más reco-

Sembradora AIRSEM



Tolva de gran capacidad.
Presiembra independiente.
Tramos laterales flotantes.
Plegado a 2,5 mt.



GIL

Calidad rentable



Desde 1954

Julio Gil Águeda e hijos, S.A.
Ctra. de Alcalá-Torrelaguna, Km 10.1
28814 - Daganzo de Arriba (MADRID)
Tf. (+34) 91 884 54 29/91 884 54 49 Fax. (+34) 91 884 14 87
E-mail: ventas@sembradorasgil.com

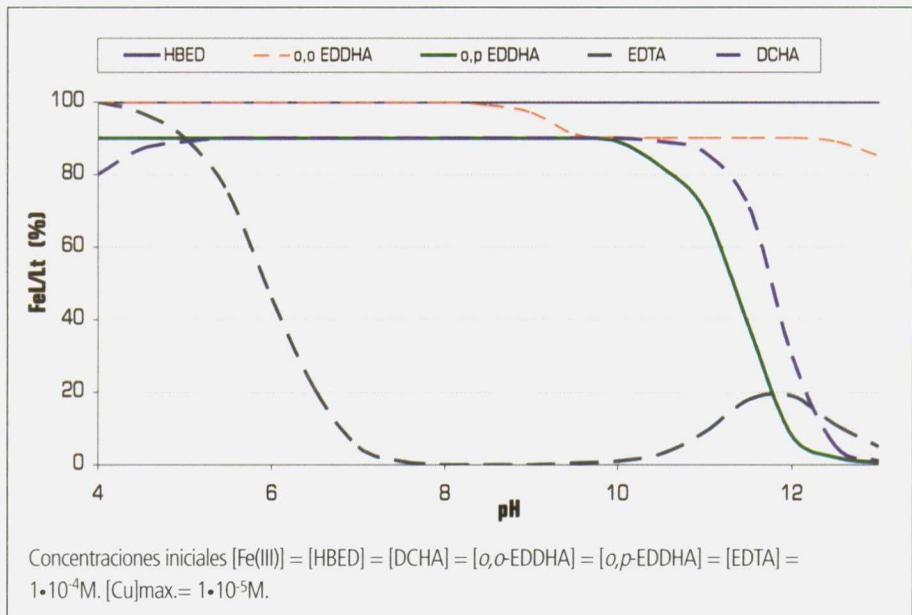
www.sembradorasgil.com

mentada, el quelato puede perderse por sufrir reacciones de disociación y competencia con otros iones, por lixiviación o por retenerse en las superficies de intercambio. El quelato que quede en disolución deberá ceder a la planta el elemento que aporta. En general la planta sólo toma el metal, por lo que el agente quelante liberado podrá reaccionar con el suelo y perderse o disolver más elemento nativo del suelo para volver a comenzar el ciclo (efecto de recarga).

Los estudios teóricos y la especiación son una buena herramienta para predecir el comportamiento de un gran número de quelatos en muy diversas condiciones. Como ejemplo en la **figura 2** se presenta el porcentaje de hierro quelado por los nuevos agentes quelantes DCHA y HBED en comparación con *o,o*EDDHA, *o,p*EDDHA y EDTA. Se observa como HBED tiene una gran estabilidad en un amplio margen de pH y que el DCHA tiene un comportamiento intermedio entre *o,o*EDDHA y *o,p*EDDHA y que es capaz de mantener la mayor parte de Fe quelado en disolución a los pH típicos de suelos calizos. Igualmente se puede deducir que Fe-EDTA no es estable en suelos calizos y Fe-*o,p*EDDHA se ve más afectado por el desplazamiento del Cu que el Fe-*o,o*EDDHA.

Estos estudios teóricos quedan confirmados por ensayos de reactividad en suelos, de agitación o de lixiviación en columnas. En este tipo de ensayos se ha constatado cómo los quelatos fe-

FIGURA 2.
Porcentaje de Fe(III) quelado en presencia de HBED, DCHA, *o,o*-EDDHA, *o,p*-EDDHA y EDTA calculada en condiciones de suelos.



nólicos (análogos a EDDHA) tienen más retención cuanto menos polar es el agente quelante. Fe-*o,o*EDDHA es parcialmente retenido por óxidos del suelo y materiales orgánicos, mientras que el Fe-EDDHA, de gran polaridad apenas sufre re-

tención. En ensayos de interacción se demuestra fácilmente la baja capacidad de Fe-EDTA y Fe-DTPA en mantener hierro soluble en suelos calizos. En menos de cinco días se pierde más del 80% del hierro adicionado en estos quelatos (García-Mina *et al.*, 2003).

Los estudios biológicos son los que definitivamente confirmarán la eficacia de los quelatos. Éstos se pueden realizar en condiciones muy controladas en hidroponía, donde se puede investigar la interacción de los quelatos con las plantas o con suelo, donde tanto los factores de la planta como los del propio suelo interaccionan para determinar la eficacia de los quelatos. Así, y de manera muy general, se puede afirmar que para dicotiledóneas y dentro de los quelatos fenólicos de Fe (tipo EDDHA) de alta estabilidad, los más estables son los que más se mantienen en el suelo, pero esta alta estabilidad también hace que a la planta le cueste más absorber el hierro que aportan.

Los ensayos en campo van a incluir el resto de factores que afectan a la eficacia de quelatos como son las técnicas de cultivo, clima, interacción con plaguicidas, etc., por lo que son completamente necesarios para validar la acción de los quelatos como fertilizantes. Cuando se realizan con árboles sensibles se deben realizar durante varios años y en condiciones

Los complejantes son sustancias reconocidas capaces de complejar micronutrientes, Ca o Mg. Son materiales derivados de productos naturales que mantienen a los micronutrientes disponibles para las plantas

CUADRO II.

Peso de hoja y concentración de Zn en raíces en plantas de pepino tratadas foliarmente con distintos complejos.

Tratamiento	Peso seco hojas (g planta ⁻¹)	Zn en raíces (µg g ⁻¹)
Zn-LS	1,86 a	94,4 b
Zn-AA	1,53 ab	77,4 b
Zn-GA	2,12 a	220,8 a
Zn-H4	0,98 b	48,5 d
- Zn	0,23 c	33,0 d
Control +Zn	1,77 a	93,3 b

LS: lignosulfonato, AA: aminoácidos, GA: ácido glucónico. H: humatos. (Villén, 2007)

muy controladas para poder observarse diferencias entre quelatos de alta estabilidad (Álvarez-Fernández, *et al.*, 2005). Sin embargo en cultivos hortícolas con sustratos inertes las diferencias son observables más fácilmente incluso usando quelatos de menor estabilidad (Lucena *et al.*, 2008).

Complejos

Los complejantes son sustancias reconocidas por el Reglamento EC 2003/2003 (legislación europea), RD 824/2005 y Orden APA/1470/2007 (legislaciones españolas), capaces de complejar micronutrientes, Ca o Mg. Son materiales derivados de productos naturales que mantienen a los micronutrientes disponibles para las plantas. Dado que por lo general son complejos de menor estabilidad en suelo que los quelatos, su principal vía de actuación es en disolución nutritiva o por aplicación foliar. Así su eficacia no sólo depende de la capacidad de complejación de los metales sino también de otros factores como la capacidad



Síntomas de deficiencia de cinc en frutales.

de penetración foliar, etc.

El desarrollo del método que determina la capacidad de complejación, (Villén *et al.*, 2007) ya estudiado en CEN (Comité Europeo

de Normalización) para su incorporación como norma europea ha permitido que se pueda iniciar una evaluación pormenorizada que relacione la estructura de los agentes complejantes

Sembradora arrastrada para mínimo laboreo AMAZONE CIRRUS



- Preparación del terreno mediante grada de discos con ajuste hidráulico de profundidad.
- Capacidades de tolva de hasta 5000 litros.
- Rodillos compactador de 800 mm. de diámetro.
- Discos de siembra RoTec +
- Ancho de trabajo: 3, 4, 6, 8 y 9 metros.
- Control de las funciones hidráulicas y calibración mediante el ordenador AMATRON +



"Dedicación y Tecnología
Cosechando Éxitos"

Teléfono 979 728 450
www.deltacinco.es

IMPORTADOR EXCLUSIVO
PARA ESPAÑA



AMAZONE



con la efectividad de los correspondientes complejos. Las conclusiones iniciales de este estudio, han sido la base para la inclusión en la legislación española de fertilizantes, por primera vez, de una serie de agentes complejantes (ligandosulfonatos, humatos, citrato, gluconatos, heptagluconatos y aminoácidos; RD 824/2005). Además existe también una solicitud para la creación de dicha lista en la legislación europea (Reglamento EC 2003/2003).

En cuanto a la eficacia de complejos, aunque la aplicación a suelos puede ser problemática, en aplicaciones foliares o en hidroponía puede ser suficiente como para proporcionar una alternativa más barata a los quelatos sintéticos. Esto es así para aplicaciones foliares de Zn (cuadro II). Sin embargo la aplicación de complejos de Fe vía foliar es menos efectiva.

Conclusión

Si bien la eficacia de quelatos está suficientemente contrastada y los nuevos productos vienen a mejorar en estabilidad y biodegradabi-

La eficacia de complejos, aunque la aplicación a suelos puede ser problemática, en aplicaciones foliares o en hidroponía puede ser suficiente como para proporcionar una alternativa más barata a los quelatos sintéticos. Esto es así para aplicaciones foliares de Zn. Sin embargo la aplicación de complejos de Fe vía foliar es menos efectiva

lidad, el uso de complejos tiene todavía un menor apoyo científico y con resultados variables en campo. Es necesario un mayor esfuerzo en la comprensión y evaluación tanto de los productos como de su modo de acción. ●

Agradecimientos

Las investigaciones de nuestro grupo cuentan actualmente con la financiación del proyecto

de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia AGL2007-63756 y de colaboraciones con el sector empresarial.

Bibliografía ▼

Existe una amplia bibliografía a disposición de nuestros lectores que pueden solicitar en el e-mail: redaccion@eumedia.es



DÚPLEX TORNADO

LA PERFECCIÓN EN LA PULVERIZACIÓN

Atomizador Dúplex Tornado Torre especial olivar

Atomizador Dúplex Tornado especial cítricos

Modelo patentado

Dos ventiladores de rotación invertida.

Un deflector central móvil crea movimientos oscilantes del aire.

El sistema TORNADO evita la creación de pantallas en el árbol.

Llegará donde otros no pueden llegar.

Con el DÚPLEX TORNADO ahorrará tiempo y dinero.

No hay plaga que se le resista.



MARISAN DÚPLEX TORNADO
Galdonado Novedad Técnica
FIMA 2010

ATOMIZADOR DÚPLEX TORNADO

Evita la formación de pantallas de hojas, permitiendo la entrada del producto nebulizado hasta las zonas más internas y difíciles de los árboles. Versátil para cualquier tipo de cultivo, sea de alta o baja estatura.



ESPECIAL CÍTRICOS



Turbina



Acabado delantero



Fácil regulación de la velocidad Tornado

MODELO POLIETILENO CON TORRE

Olivar y árboles de gran altura



Acabado delantero



Torre

MODELO POLIÉSTER

Cítricos y plantaciones frondosas

BALBASTRE Y SANJAIME S.L.

Tel.: 96 225 00 54 • 96 225 03 67 • Fax: 96 292 71 59 • C/ Marxillent, 49. La Pobla del Duc (Valencia) • www.marisan.es • marisan@marisan.es