

## El empleo de complejantes y quelatos en la fertilización de micronutrientes

Juan José Lucena<sup>1</sup>

### RESUMEN

Las deficiencias de micronutrientes metálicos se pueden tratar efectivamente con el uso de quelatos sintéticos. En este trabajo se presentan los distintos tipos y los factores de los que depende su eficacia, como es su estabilidad, reactividad en el suelo e influencia en el proceso de absorción del elemento por las plantas. A pesar de su alta eficacia su elevado costo hace que no siempre sea una solución adecuada por lo que también se estudia el uso de complejos metálicos. Los complejantes de micronutrientes (lignosulfonatos, humatos, citrato, gluconatos, heptagluconatos y aminoácidos) tienen como objetivo mantener los elementos complejados en forma soluble. 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 de penetración foliar.

**Palabras-clave:** Fertilizantes, hierro, manganeso, cobre, zinc, quelatos, complejos metálicos.

### RESUMO

#### O uso de complexantes e quelatos na fertilização com micronutrientes

As deficiências de micronutrientes metálicos podem ser efetivamente corrigidas com o uso de quelatos sintéticos. Neste trabalho abordam-se os diferentes tipos de quelatos e os fatores que afetam sua eficácia, tais como, estabilidade e reatividade no solo e, influência da quelatação no processo de absorção do elemento pelas plantas. Apesar da eficácia elevada, o custo limita o seu uso, razão pela qual se estuda também o emprego de complexos metálicos. Os complexantes de micronutrientes (lignosulfonatos, humatos, citrato, gluconatos, heptagluconatos e aminos-ácidos) têm como o objetivo manter os elementos complexados em forma solúvel. Como geralmente os complexos têm menor estabilidade no solo do que os quelatos, suas principais vias de fornecimento são a solução nutritiva ou a aplicação foliar. Assim sua eficácia não depende somente da capacidade de complexação dos metais, mas também de outros fatores, como por exemplo a capacidade de penetração foliar.

**Palavras-chave:** Fertilizantes, ferro, manganês, cobre, zinco, quelatos, complexos metálicos

Recebido para publicação em março de 2009 e aprovado em maio de 2009

<sup>1</sup> Departamento de Química Agrícola, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid. Email: juanjose.lucena@uam.es.

## NECESIDADES DE Fe, Mn Cu y Zn

Desde que Liebig enunciara el principio de la nutrición mineral de las plantas en 1840, se reconoce que una nutrición mineral completa y equilibrada requiere de aporte de todos los nutrientes esenciales en las cantidades adecuadas. A partir de entonces se desarrollan los fertilizantes minerales basados en macronutrientes que tanto han contribuido a la producción de alimentos. La disminución de las limitaciones de desarrollo de los cultivos debida a los macronutrientes, condujo en la segunda mitad del siglo pasado al desarrollo de fertilizantes de micronutrientes, en especial la de los metálicos (Fe, Mn, Z y Cu). La denominación de micronutriente es consecuencia de su menor contenido (micro) en planta pero no a su menor importancia, ya que su carencia puede ser tan desastrosa para el desarrollo de los cultivos como la de cualquier macronutriente. Su presencia en suelos es variable.

Así el hierro es muy abundante en todos los suelos (media de 3.8%) (Lindsay, 1979). De hecho el es 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 falta. 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 & Rombolà, 2001). La baja solubilidad del hierro en el suelo es consecuencia de los altos pHs típicos de suelos calizos (8-9), donde la solubilidad de los óxidos férricos es mínima (Lindsay, 1979). Igualmente en suelos calizos hay un 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 micrositos con posible solubilización de hierro (Lucena, 2000). Condiciones como un excesivo riego, suelo frío, presencia de nematodos, etc, agrava la clorosis férrica. En resumen la deficiencia de hierro no es un problema de falta de hierro en el suelo sino de las condiciones del propio suelo que impiden una adecuada solubilización y absorción por la planta. Es por eso que la adición de más hierro al suelo, como sería con la adición de sales inorgánicas como el sulfato ferroso, no es una buena solución. Es necesario adicionar productos que puedan asegurar una permanencia en forma soluble en el suelo como es el caso de los quelatos y de los complejos, aunque estos últimos presentan mejor eficacia en aplicaciones foliares.

Los micronutrientes metálicos manganeso (Mn), zinc (Zn) y cobre (Cu) se encuentran en los suelos es concentraciones mucho más bajas que el Fe (valores

medios de 0,06%, 0,005% y 0,003%) respectivamente (Lindsay, 1979). 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. La solución es similar a la del caso del Fe: deben ser aplicados al suelo de forma soluble y asimilable por la planta. Sin embargo Mn y sobre todo Zn pueden ser lavados en suelos ácidos o fijados por óxidos férricos o de aluminio de manera que es usual ver deficiencias de estos elementos también en suelos ácidos. Si bien la adición de cantidades elevadas de óxidos o sales de estos elementos pueden tener cierta efectividad en estas condiciones, el uso de quelatos y complejos permite ser más eficaz en el tratamiento de estas deficiencias.

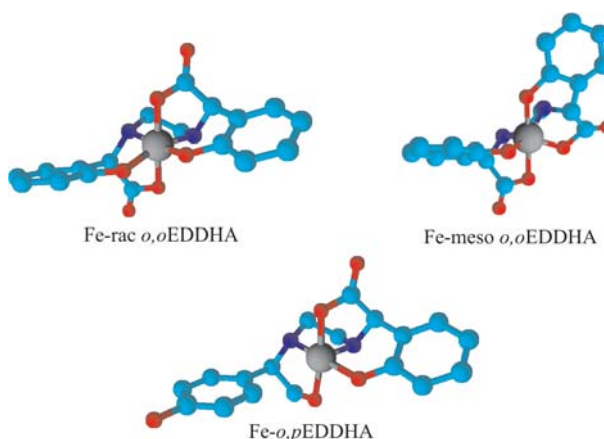
A continuación se hace mención a los productos a base quelatos y complejos que en la actualidad están siendo utilizados o están siendo estudiados y que tienen un cierto apoyo o regulación legal por las normativas Europeas o Española.

## 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 (Chen & Barak, 1982, Lucena, 2006).

### *Tipos de quelatos*

Entre ellos los más usados para el hierro son los que tienen EDDHA (Álvarez-Fernández *et al*, 2005 - ver figura 1). Este compuesto puede presentar dos isómeros posicionales, el *orto-orto* (*o,o*-EDDHA- ácido etilendiamino-N,N'-di[[*orto*-hidroxifenil]acetico], que a su vez presenta isomería óptica: isómeros meso y mezcla *dl*-racémica) de alta estabilidad y



**Figura 1:** Estructura química de los isómeros geométricos racémico y meso del Fe-*o,o*EDDHA y del posicional Fe-*o,p*EDDHA. Nótese la protección al del ión férrico central, rodeado de 6 grupos donadores en el *o,o*EDDHA y cinco en el *o,p*EDDHA.

eficacia a largo plazo y el *orto-para* (*o,p*EDDHA- ácido etilendiamino-N,-[(*orto*-hidroxifenil)acético]-N'-[(*para*-hidroxifenil)acético] 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 sólo hay *orto-orto* (García-Marco *et al.*, 2006b). Sea como sea es importante tener en cuenta la riqueza en los isómeros y no en el dato de Fe soluble, ya que si no está quelado precipitará y no será usado por las plantas (Hernández-Apalolaza *et al.*, 2000; García-Marco & Lucena, 2009). EDDHMA- ácido etilendiamino-N,N'-di(*orto*-hidroximetilfenilacético), EDDHSA- ácido etilendiamino-N,N'-di[(2-hidroxi-5-sulfofenilacético)] y EDDCHA- ácido etilendiamino-N,N'-di[(5-carboxi-2-hidroxifenil)acético] forman también quelatos férricos de alta estabilidad. Los dos últimos son los más solubles por lo que pueden ser usados en fertilizantes líquidos (Lucena *et al.*, 2004). HBED – ácido N,N'-bis (2-hidroxibenzil) etilendiamino-N,N'-diacético y DCHA- ácido 2-(2-((2-hydroxybenzyl) amino) ethylamino) -2-(2-hidroxifenil) acético son dos nuevas soluciones en estudio. 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- ácido etilendiamino tetraacético, HEEDTA- ácido N-(2-hidroxietil) etilendiaminotriacético y DTPA- ácido dietilentriaminopentaacético. Recientemente también se ha propuesto el uso de IDHA – ácido imidodisuccínico, como agente quelante biodegradable (Lucena *et al.*, 2008).

Los quelatos más usados para los micronutrientes Mn, Zn y Cu son los de DTPA, EDTA, HEEDTA (Lindsay & Sommers 1997) y también IDHA (Lucena *et al.*, 2008). Si bien su efectividad en condiciones de suelos ácidos es elevada, sin embargo ninguno es una solución completamente satisfactoria, sobretodo para el Mn, si el contenido de caliza del suelo es muy elevado.

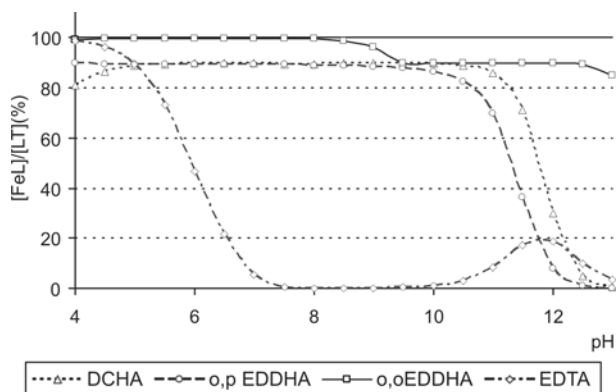
### Eficacia de los quelatos

La eficacia de quelatos va a depender 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 son en general poco efectivas y no se ha descrito una relación clara entre la composición química del quelato y su efectividad. En el capítulo de complejos se hará mención a estudios realizados con aplicaciones foliares de complejos y quelatos. Cuando la aplicación es al suelo, el quelato sufrirá reacciones de disociación y competencia por otros iones (1) o podrá retenerse en las superficies de intercambio (2). El quelato que quede en disolución deberá ceder a la planta por el elemento que aporta (3). En general la planta sólo toma el metal, por lo que el agente quelante liberado podrá reaccionar con el suelo (4) o disolver más elemento nativo del suelo para volver a comenzar el ciclo (efecto de recarga) (5). Los

procesos 1 y 4 pueden ser estudiados con modelos teóricos de especiación (Lindsay, 1979) mientras que otros procesos más complejos (2 y 5) en suelos son más convenientemente estudiados mediante estudios de interacción de quelatos con suelos o materiales del suelo (García-Mina *et al.*, 2003). Para la absorción vegetal (4) se requiere de experimentos vegetales en hidroponía y suelo.

Los estudios teóricos y la especiación son una buena herramienta para predecir el comportamiento de un gran número de quelatos en muy diversas condiciones. Para realizarlos es necesario conocer las constantes de estabilidad de los quelatos con el elemento de interés y con todos los posibles competidores. Los cálculos pueden realizarse usando programas de especiación como Vminteq (<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>). Como ejemplo en la figura 2 se presenta el porcentaje de hierro quelado por el nuevo agente quelante DCHA (Sierra *et al.*, 2006) en comparación con *o,o*EDDHA, *o,p*EDDHA y EDTA. Se observa que tiene un comportamiento intermedio entre *o,o*EDDHA, *o,p*EDDHA y que es capaz de mantener la mayor parte de Fe 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.

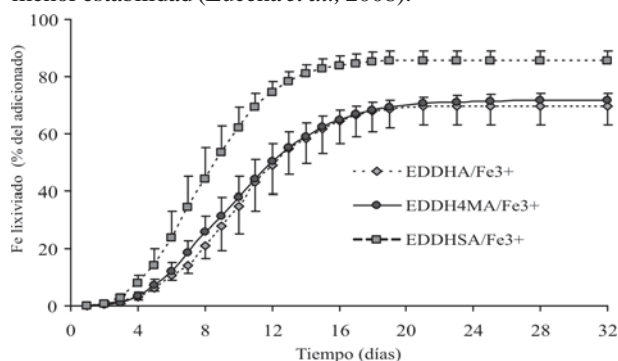
Los estudios de reactividad en suelo en ensayos de agitación o de lixiviación en columnas proporcionan una información rápida de la reacción de quelatos puros y comerciales incluyendo no solo las reacciones de equilibrio sino también los procesos de adsorción. Así se ha constatado como los quelatos fenólicos (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-EDDHSA, de gran polaridad apenas sufre retención. Esto queda ilustrado en la figura 3 que presenta las cantidades acumuladas de Fe lixiviadas en columnas de suelos cuando



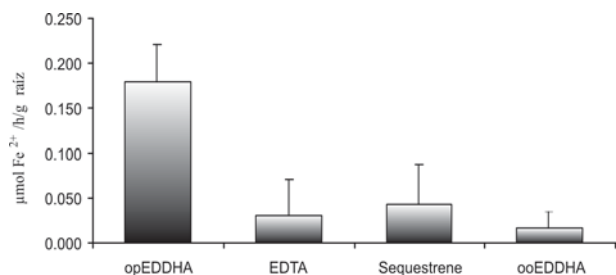
**Figura 2.** Porcentaje de Fe(III) quelado en presencia de DCHA, *o,o*-EDDHA, *o,p*-EDDHA y EDTA calculada en condiciones de suelos. Concentraciones iniciales  $[Fe(III)] = [DCHA] = [o,o-EDDHA] = [o,p-EDDHA] = [EDTA] = 1 \cdot 10^{-4} M$ .  $[Cu]_{max.} = 1 \cdot 10^{-5} M$ .

se les ha aplicado Fe-EDDHA, Fe-EDDHMA y Fe-EDDHSA. 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 5 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. El comportamiento del quelato como sustrato del sistema enzimático hierro-quelato-reductasa, sistema enzimático requerido para la reducción de Fe previa a su absorción por dicotiledóneas y monocotiledóneas no gramíneas, dará idea de su velocidad de acción. Así el Fe-opEDDHA se ha revelado como un quelato extraordinariamente eficaz en suplir Fe a corto plazo (ver figura 4). Esta rápida acción implica una respuesta eficaz en cultivos hidropónicos cuando se aplica a bajas dosis (Figura 5). Sin embargo cuando los ensayos se realizan sobre suelo todos los factores hasta ahora considerados se interrelacionan por lo que en algunas condiciones agronómicas puede que los resultados no sean tan satisfactorios (Rojas *et al.*, 2008). Los ensayos en campo con árboles sensibles necesitan ser realizados durante varios años y en condiciones 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).



**Figura 3.** Porcentaje de Fe lixiviado en columnas respecto al adicionado en distintas formas de quelatos. (Adaptado de Lucena *et al.*, 2004)



**Figura 4.** Actividad de la enzima Fe quelato reductasa en función del quelato de Fe utilizado como sustrato (Adaptado de Lucena, 2004)

## 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. Mientras que sólo se ha solicitado la incorporación de los lignosulfonatos en la legislación Europea, en la Española se recogen lignosulfonatos, humatos, citrato, gluconatos, heptagluconatos y aminoácidos como agentes complejantes. El objetivo es mantener los elementos complejados en forma soluble. 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 de penetración foliar, etc.

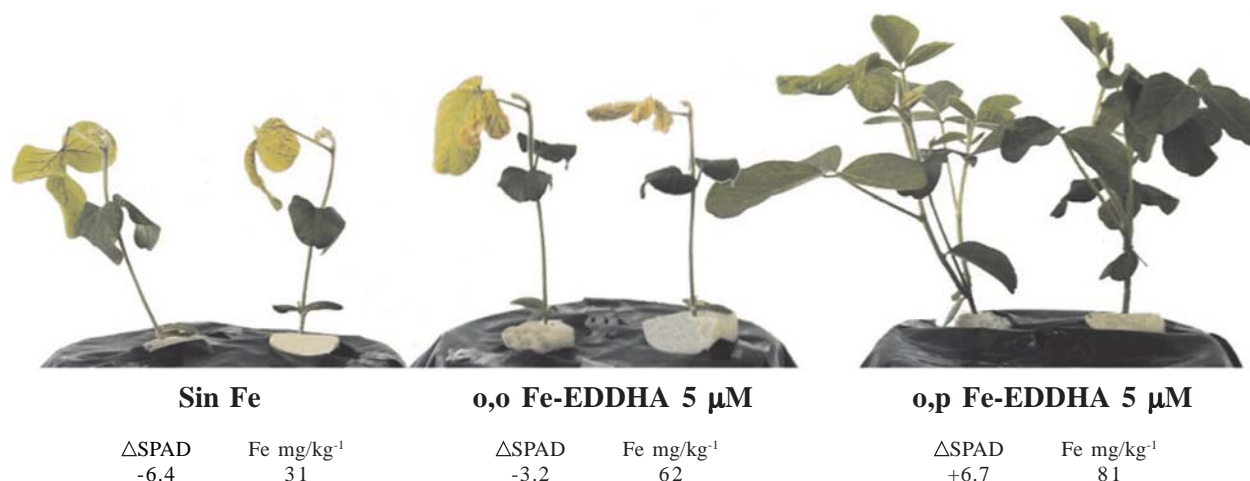
Respecto a la **capacidad de complejación**, hasta hace poco no había un método que permitiera su determinación. (Villén *et al.*, 2007) proponen un método basado en la precipitación del elemento no complejado a pH 9, actualmente en estudio en CEN (Comité Europeo de Normalización) para su incorporación como norma Europea, y que puede ser un buen índice de la cantidad de micronutriente complejado en los productos comerciales. No es válido para Ca y Mg, ya que estos cationes no precipitarían totalmente a estos pH cuando están libres. Aplicado a varios productos comerciales dio los resultados de elemento complejado y proporción respecto al soluble que se recoge en la tabla 1. Destaca la diversidad de porcentajes de complejación entre ligandos, metales e incluso entre productos comerciales con el mismo ligando.

El desarrollo del método ha permitido que se pueda iniciar un estudio pormenorizado que relacione la estructura

**Tabla 1.** Concentración de elemento complejado y porcentaje respecto al soluble en varios productos comerciales. (Villén *et al.*, 2007)

<i>muestra</i>	<i>elemento</i>	<i>elemento complejado (g kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Fración complejada (%)</i>
FeAA3	Fe	0.2	0.4
ZnAA3	Zn	12.3	21
AA multi	FeZnMnCu	0.73.10.74.6	18624.6112
ZnOA	Zn	44.7	96
FeGA	Fe	78.6	89
FeGA2	Fe	3.5	6
MnGA	Mn	70.9	91
GA multi	FeZnMn	11.114.411.4	9483104
FeLS3	Fe	119	98
FeLS4	Fe	44.6	83
ZnLS3	Zn	97.7	82
ZnLS4	Zn	74.2	98
Fe-CuH	FeCu	2.72.6	8890





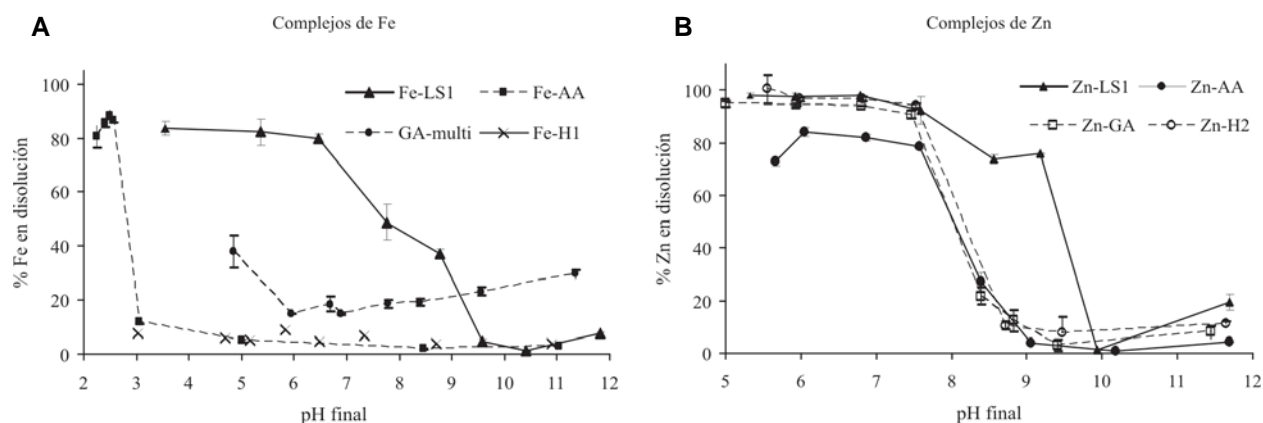
**Figura 5.** Aspecto visual de plantas de soja a la semana de ser tratadas con bajas dosis de quelatos, mostrando la rapidez de recuperación de las plantas tratadas con Fe-*o,p*EDDHA. Se indica también la variación del índice SPAD (color) durante la primera semana y la concentración de hierro en hoja después de 2 semanas de tratamiento. (datos de García-Marco 2006a)

de los agentes complejantes con la efectividad de los correspondientes complejos. Las conclusiones iniciales de este estudio, han permitido incluir en la legislación española de Fertilizantes, por primera vez, una serie de agentes complejantes (R.D. 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. BOE núm. 171 de 19 de Julio de 2005). Además existe también una solicitud para la creación de dicha lista en la legislación Europea (DOUE, 2003).

Dada la complejidad estructural de estos productos, los estudios sobre su eficacia han dado resultados dispares. Goos & Germain 2001 y Villén 2007 concluyen que la interacción de varios complejos férricos, de Mn y Zn con suelos calizos produce la inmediata precipitación de la práctica totalidad de los metales soportados, por lo que su adición a suelos calizos no resultaría en un aumento de los micronutrientes solubles. Sin embargo en disolución o en reacciones con algunos materiales edáficos la interacción no es tan fuerte, por lo que su uso en sistemas acuosos (hidroponía) sí sería factible. En la figura 6 se

presenta el porcentaje de elemento que permanece en disolución respecto al pH para varios complejos. Los lignosulfonatos estudiados serían los que son capaces de mantener más Fe y Zn a mayores pHs.

Los **lignosulfonatos** se obtienen de la industria de producción de la celulosa y derivados, en la que la madera es tratada al sulfito. Se emplea bisulfito sódico para promover la separación de la lignina de las fibras celulósicas. La acción del bisulfito sobre la lignina produce la sulfonación de las moléculas de lignina, generando ácidos lignosulfónicos más hidrofílicos y con nuevos grupos fenólicos. Con respecto a la aplicación de lignosulfonatos de Zn a suelos ácidos, éstos producen un aumento de Zn en maíz con respecto al tratamiento control (López-Valdivia *et al.*, 2002). Los mayores contenidos de Zn en planta se producen para los tratamientos de EDTA/Zn<sup>2+</sup> y lignosulfonato Zn. Además, la especiación del Zn en el suelo después de la cosecha muestra que, cuando se trata con fertilizantes a base de lignosulfonatos, los suelos



**Figura 6.** Efecto del pH final en el porcentaje de Fe (a) y Zn (b) que permanece en disolución respecto la cantidad de elemento añadida con los complejos comerciales a los 3 días de interacción en disolución. LS: Lignosulfonato, AA: aminoácidos, GA: ácido glucónico. H: humatos. Datos de Villén, 2007.

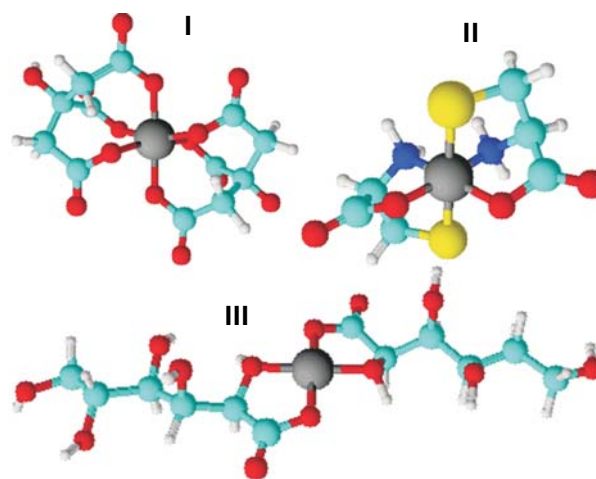
presentan contenidos de Zn lábil comparable al EDTA/ $Zn^{2+}$ . Álvarez *et al.*, (1996) estudiaron la movilidad relativa del lignosulfonato de Zn y EDTA/ $Zn^{2+}$  en suelos calizos. Observaron que para el lignosulfonato de Zn se producía una baja migración del producto, mientras que el EDTA/ $Zn^{2+}$  migraba a lo largo de la columna, perdiéndose alrededor del 50% del Zn por lixiviación. La aplicación foliar de lignosulfonatos de Zn fue capaz de recuperar completamente plantas de pepino deficientes cultivadas en hidroponía (Tabla 2, Villén, 2007). En ensayos de campo con cultivos extensivos se han encontrado muy buena respuesta a la incorporación de complejos de lignosulfonato de Zn a los fertilizantes NPK para evitar la reducción de producción que implica la baja disponibilidad de este elemento en el suelo.

Las **sustancias húmicas** son consideradas complejantes y abonos especiales según la legislación Española. Las sustancias húmicas son el resultado de las transformaciones químicas y biológicas llevadas a cabo por los microorganismos del suelo de los residuos procedentes de plantas, animales y microbios. Esta definición implica la formación de macromoléculas de variada estructura y composición a partir de residuos orgánicos incorporados en el suelo, pero a nivel fertilizante incluye una serie de materiales de estructura similar e incluye, aparte de las obtenidas del suelo, las de turbas, las derivadas de leonarditas (lignitos parcialmente reoxidados tras su afloramiento a la superficie) y los derivados de sistemas acuáticos. Para su caracterización, las sustancias húmicas pueden fraccionarse en componentes con diferentes propiedades físicas y químicas. El método más común y aceptado se basa en la diferente solubilidad en agua a varios pH (Aiken, 1985). Los ácidos húmicos son definidos como la fracción insoluble en agua a pH inferiores a 2, pero soluble a pH superiores; los ácidos fúlvicos es la fracción que es soluble en agua en todo el intervalo de pH y las huminas la que es insoluble en todo el intervalo de pH. Cuando el objetivo es formar complejos solubles de elevada estabilidad nos encontramos que deben ser formados por ácidos

fúlvicos, en una relación metal:fulvato no demasiado elevada, ya que de otra manera se produce la coagulación de estos complejos. La reactividad de los humatos de micronutrientes en suelos calizos puede ser muy elevada ya que el Ca es un gran competidor por los lugares de retención en esas condiciones donde los micronutrientes tienden a precipitar. (Pérez-Sanz *et al.*, 2002 y 2006) estudiaron la complejación de Fe y la eficacia agronómica de complejos de Fe con biosólidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas limpias, concluyendo que éstas eran de naturaleza preferentemente fúlvica. La caracterización de los extractos solubles indicó la presencia de un complejo férrico de alta estabilidad, incluso a pH de suelos calizos, en los que compuestos de bajos pesos moleculares enlazarían y solubilizarían al hierro, haciéndole disponible para las plantas. Los ensayos vegetales confirmaban su acción. Sin embargo la asociación del Fe en esos biosólidos era preferentemente con las fracciones de mayor peso molecular (hasta 50000 Da), lo cual no excluía óxidos de hierro coloidal recubriendo sustancias húmicas que pudiera actuar como fertilizante de liberación lenta. Sin embargo hay evidencias de la corrección de la clorosis férrica con mezclas de sales inorgánicas de Fe (particularmente vivianita) y sustancias húmicas (De Santiago & Delgado, 2007). La materia orgánica tiene efecto sobre la cristalización de los óxidos de Fe (Schwertmann *et al.*, 2005) que puede llegar a tener un efecto significativo sobre la movilización de Fe por las raíces y que explicaría este fenómeno. La presencia de fosfato como ligando adicional ayudaría a estabilizar las moléculas, formando un nuevo complejo tipo humato-Fe-fosfato (Guardado *et al.*, 2007). A pesar de los prometedores resultados obtenidos con los biosólidos enriquecidos con Fe, en las condiciones de suelos calizos, no pueden satisfacer completamente las necesidades férricas de los cultivos.

**Tabla 2.** Peso de hoja y concentración de Zn en raíces en plantas de pepino tratadas foliarmente con distintos complejos. LS: Lignosulfonato, AA: aminoácidos, GA: ácido glucónico. H: humatos. (Villén, 2007)

Tratamiento	peso seco hojas (g planta <sup>-1</sup> )	Zn en raíces (µg g <sup>-1</sup> )
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

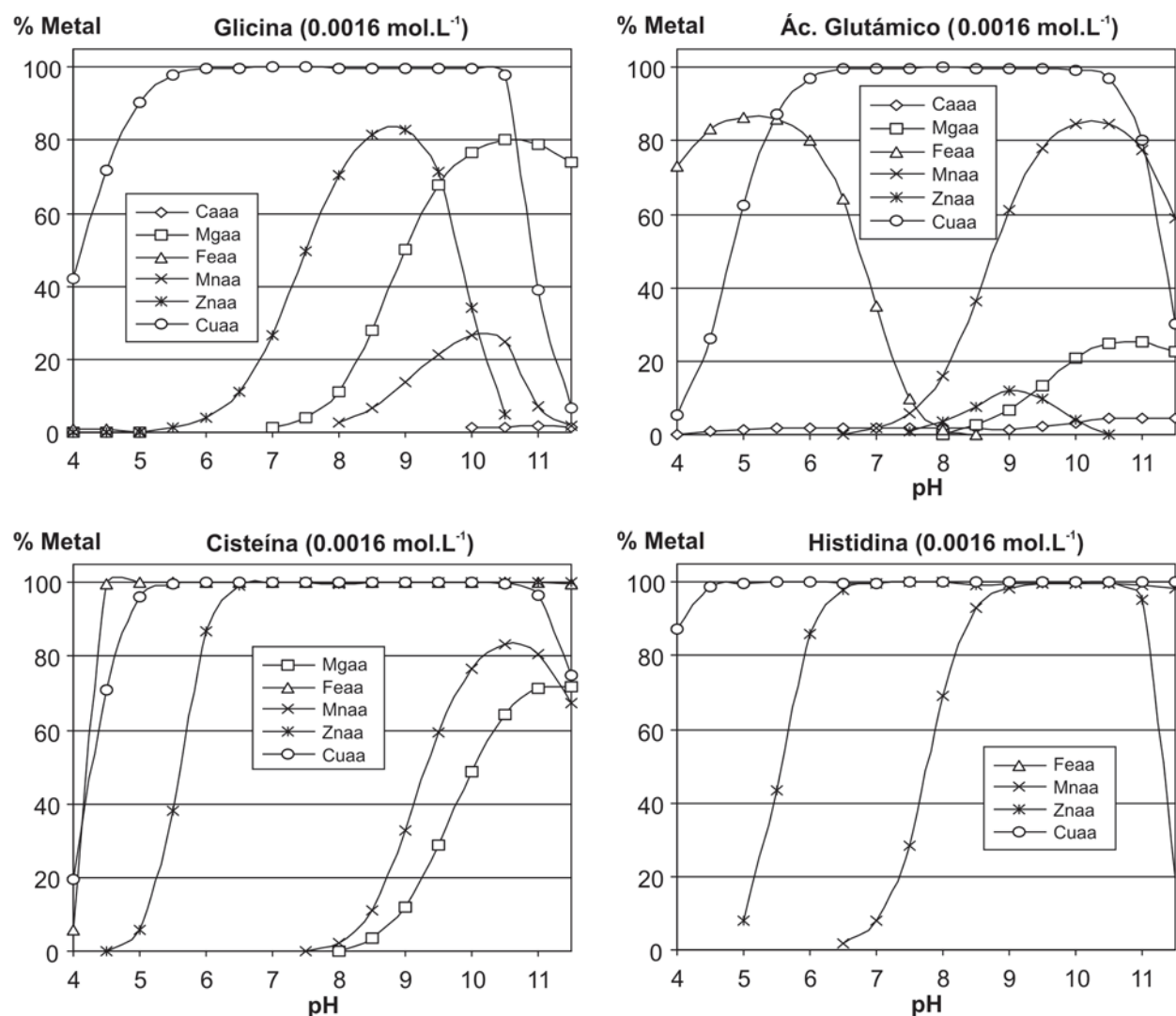


**Figura 7.** Estructuras de los complejos I: Fe (Citrate)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, II: Zn (Cysteine)<sub>2</sub> and III: Zn (gluconate)<sub>2</sub><sup>0</sup>

**Citrato, gluconato y heptagluconato** son agentes complejantes recientemente incorporados a la legislación española y que a pesar de que normalmente son de origen natural presentan moléculas discretas. Los complejos que forman (ver figura 7) son normalmente de baja estabilidad por lo que su permanencia en suelos es mínima aunque en disolución pueden mantenerse ciertos complejos como los de Zn a pH neutros y ácidos (ver figura 6).

Si bien los **aminoácidos** son considerados abonos especiales por su acción sobre la fisiología de la planta, también han sido propuestos como complejantes de metales. Entre los distintos complejantes actualmente comercializados, los aminoácidos parecen prometedores, ya que son de origen natural y su biodegradación está asegurada, por lo que no es lógico pensar que su uso cause preocupación medioambiental. Además se originan como subproductos de otro tipo de procesos

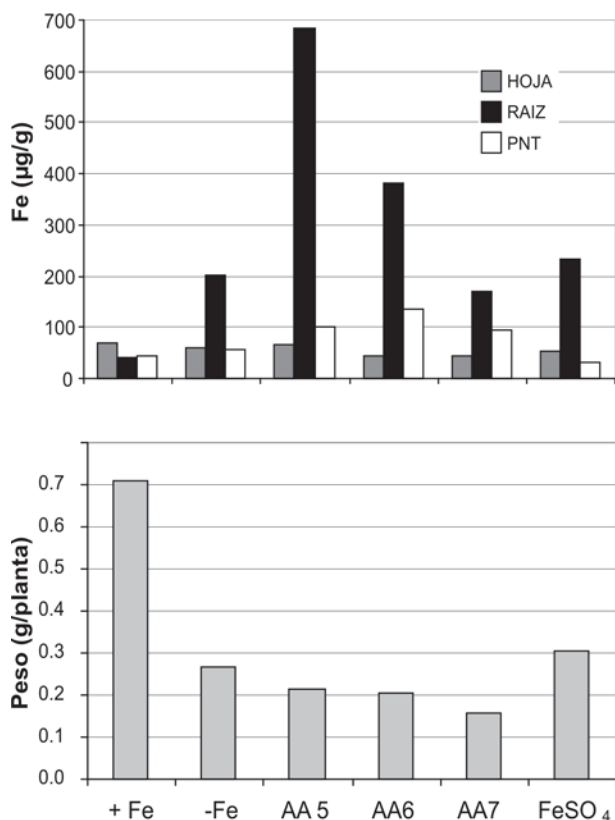
industriales en los que se generan en gran cantidad, reduciendo así su coste. No hay que olvidar que las moléculas naturales o sintéticas con elevada capacidad de complejación son derivados de los aminoácidos como son los sideróforos, fitosideróforos, y agentes quelantes EDTA, EDDHA y homólogos. En ellos la capacidad complejante se ve favorecida por la presencia de grupos funcionales amino, carboxilo, fenoles y en algunos casos sulfidrilo, dispuestos en una orientación espacial adecuada para aislare el elemento complejoado del medio que lo rodea. Investigaciones de los últimos años apuntan a que los aminoácidos y otros ácidos orgánicos de bajo peso molecular son agentes complejantes que de forma natural utilizan las plantas en la adsorción y asimilación de elementos secundarios y micro elementos (Mullins *et al.*, 1986). Los aminoácidos naturales libres tienen una capacidad de complejación media, que



**Figura 8.** Estabilidad teórica de complejos de aminoácidos en disolución nutritiva de Hoagland ( $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ ,  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ,  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ ,  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $4,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ ,  $1,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ,  $3,15 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ,  $2,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $1,04 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$  y  $9,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ) y  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de aminoácido, frente al pH.

no evitaría la precipitación de elementos en el suelo. En la figura 8 se representa para algunos aminoácidos el porcentaje de metal complejo en disoluciones nutritivas de Hoagland, observándose que el hierro sólo puede ser mantenido en disolución por un exceso del aminoácido azufrado cisteína. Sin embargo todos los aminoácidos complejan bien Cu, y en varios casos la complejación de Zn es también significativa. Hay que hacer notar que la complejación de Fe(II) por histidina sí es posible siempre y cuando el  $pH$  sea inferior a 16. Además es posible que los oligopéptidos puedan tener también una buena capacidad de complejación de los metales. Tienen como inconveniente la menor fuerza como bases de Lewis de los grupos carboxilos no terminales, que se encuentran enlazados a los amino de otro aminoácido en el enlace peptídico. Estos grupos amino (ahora amido) también tendrían reducida su capacidad como bases. Sin embargo es más fácil encontrar esas formaciones espaciales en las que un solo elemento puede tener más de dos uniones, y así formar complejos más estables.

Otra característica del uso de aminoácidos se debe a su presentación como mezclas en las cuales hay productos de distinta polaridad que podrían ser útiles para la absorción foliar donde es necesario atravesar barreras tanto lipofílicas como hidrófilas. En un ensayo



**Figura 9.** Peso seco de hojas jóvenes no tratadas y distribución de Fe en plantas de pepino a los 21 días de tratamientos foliares.

**Tabla 3.** Valores medios de peso, incremento de índice SPAD respecto al primer día de tratamiento y concentración de Fe en hoja para 5 tratamientos con quelatos (EDTA, IDHA y EDDSA) y 10 complejos férricos aplicados en hidroponía a bajas dosis de Fe.

Tipo de Tratamiento	Peso seco (g planta <sup>-1</sup> )	ΔSPAD	Fe en hoja (µg g <sup>-1</sup> )
+Fe	3,83 a	13,1a	184a
quelatos	2,31b	4,2 b	56 b
complejos	1,33c	-1,4 c	39 c
- Fe	0,96 c	-2,4 c	27d

realizado con la aplicación de distintos productos comerciales a base de aminoácidos, complejados con Fe en el laboratorio, a plantas de pepino crecidas en hidroponía sin Fe, resultó sorprendente observar que, si bien no se apreció recuperación del color de las hojas sí existe una translocación importante del Fe a órganos no tratados (ver figura 9) como las raíces. Es posible que hierro en esta forma pueda ser absorbido via foliar y transportado, pero que sin embargo permanezca inactivo.

En cuanto a la **eficacia** de complejos si bien 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 (ver tabla 2). Sin embargo la aplicación de complejos de Fe via foliar es menos efectiva. En la tabla 3 se compara la eficacia de 5 quelatos y 10 complejos férricos, aplicados en dosis bajas en hidroponía para aliviar la clorosis a plantas de soja (Rodríguez-Lucena *et al.*, 2008). Los valores medios para los complejos apenas si se diferencian del control -Fe.

## CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se ha hecho una somera revisión sobre la eficacia quelatos y complejos. La eficacia de quelatos está suficientemente contrastada aunque hay que tener en cuenta que deben emplearse siempre los productos adecuados a cada condición agronómica y elemento, a la dosis correcta y con productos que presenten una calidad comercial contrastada.

El uso de complejos tiene todavía un menor apoyo científico y con resultados variables en campo. Si bien estamos hablando de productos que pueden tener una buena aceptación y eficacia en la Agricultura la falta de técnicas de validación y caracterización hace difícil su presentación. Esto hace que sus criterios de aplicación sean más comerciales que científicos o de eficacia.

Es necesario un mayor esfuerzo en la comprensión y evaluación tanto de los productos como de su modo de acción.



## REFERENCIAS

- Aiken G (1985) Humic substances in soil, sediment, and water; Geochemistry, isolation, and characterization. New York, J. Wiley and Sons. 692p.
- Álvarez JM, Rico MI & Obrador A. 1996 Lixiviation and extraction of zinc in a calcareous soil treated with zinc chelate fertilizers. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44: 3383-3387.
- Álvarez-Fernández A, García-Marco S & Lucena JJ (2005) Evaluation of synthetic iron(III)-chelates (EDDHA/Fe<sup>3+</sup>, EDDHMA/Fe<sup>3+</sup> and EDDHSA/Fe<sup>3+</sup>) to correct iron chlorosis. *European Journal of Agronomy*, 22: 119-130.
- Chen Y & Barak P (1982) Iron nutrition in calcareous soils. *Advances in Agronomy*, 35:217-240.
- De Santiago A & Delgado A (2007) Effects of humic substances on iron nutrition of lupin. *Biology and Fertility of Soils*, 43:829-836.
- García-Marco S, Martínez N, Yunta F, Hernández-Apaolaza L. & Lucena JJ (2006a) Effectiveness of ethylenediamine- N-(*o*-hydroxyphenylacetic)- N'-(*p*-hydroxyphenylacetic) acid (*o,p*-EDDHA) to supply iron to plants. *Plant and Soil*, 279: 31-40.
- García-Marco S, Torreblanca A & Lucena JJ (2006b) Chromatographic determination of Fe chelated by ethylenediamine- N-(*o*-hydroxyphenylacetic)- N'-(*p*-hydroxyphenylacetic) acid in commercial EDDHA/Fe<sup>3+</sup> fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 1380-1386.
- García-Marco S & Lucena JJ (2009) Mercado español de quelatos férricos sintéticos: evolución de su calidad. *Phytoma*, 205: 32-36.
- García-Mina J, Cantera RG & Zamarreño A (2003) Interaction of different iron chelates with an alkaline and calcareous soil: a complementary methodology to evaluate the performance of iron compounds in the correction of iron chlorosis. *Journal of Plant Nutrition*, 26:1943-1954
- Goos RJ & Germain S (2001) Solubility of twelve iron fertilizer products in alkaline soils. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 32:2317-2323.
- Guardado I, Urrutia O & García-Mina JM (2007) Size distribution, complexing capacity, and stability of phosphate-metal-humic complexes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55:408-413.
- Hernández-Apaolaza L, Álvarez-Fernández A & Lucena JJ (2000) Chromatographic determination of commercial Fe(III)-chelates. *Journal of Plant Nutrition*, 23: 2035-2045.
- Lindsay WL (1979) *Chemical Equilibria in Soils*. New York, J Wiley & Sons. 449 p.
- Lindsay WL & Sommers LE (1997) Complexation of metals by synthetic chelating agents. In DC Adriano Ed. *Biogeochemistry of Trace Metals*. Northwood, Science Reviewers. Pp. 283-303.
- López-Valdivia LM, Fernández MD, Obrador A & Álvarez JM (2002) Zinc transformations in acidic soil and zinc efficiency on maize by adding six organic zinc complexes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 1455-1460.
- Lucena JJ (2000) Effect of bicarbonate, nitrate and other environmental factors on iron deficiency chlorosis. A review. *Journal of Plant Nutrition*, 23: 1591-1606.
- Lucena JJ (2004) Quelatos de hierro conteniendo *o,p*-EDDHA. Estudios sobre su eficacia. *Phytoma*, 163: 26-32.
- Lucena JJ (2006) Iron Fertilizers in Correcting Iron Deficiencies in Plants. In: Barton LL & Abadía J (Eds.) *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganism*. Dordrecht, Springer-Verlag Academic Pubs. Pp. 103-127
- Lucena JJ, Sentís JA, Villén M, Lao T & Pérez-Sáez, M (2008) IDHA Chelates as a micronutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics. *Agronomy Journal*, 100: 813-818.
- Lucena JJ, García-Marco S, Yunta F, Hernández-Apaolaza L & Navarro-Rodríguez T (2004) Theoretical modelization and reactivity of the iron chelates in Agronomic conditions. In: J.M. VanBriesen and B. Nowack (Eds.) *Biogeochemistry of chelating agents*. New York, American Chemical Society. Pp. 348-365
- Mullins GL, Sommers LE & Housley TL (1986) Metal speciation in xylem and phloem exudates. *Plant and Soil*, 96:377-91.
- Pérez-Sanz A, Álvarez-Fernández A, Casero T, Legaz F & Lucena JJ (2002) Fe enriched biosolids as fertilizers for orange and peach orchards in field conditions. *Plant and Soil*, 241:145-153.
- Pérez-Sanz A, Lucena JJ & Graham MC (2006) Characterization of Fe-humic complexes in an Fe-enriched biosolid by-product of water treatment. *Chemosphere*, 65: 2045-2053
- Rodríguez-Lucena P, Hernández-Apaolaza L. & Lucena JJ (2008) Comparison of chelates and complexes as iron chlorosis correctors in foliar sprays and nutrient solution applications. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* (en prensa).
- Rojas CL, Romera FJ, Alcántara E, Pérez-Vicente R, Sariego C, García-Alonso JI, Boned J, Martí G (2008) Efficacy of Fe(*o,o*-EDDHA) and Fe(*o,p*-EDDHA) isomers in supplying Fe to strategy I plants differs in nutrient solution and calcareous soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56:10774-10778.
- Schwertmann U, Wagner F & Knicker H (2005) Ferrihydrite-humic associations: Magnetic hyperfine interactions. *Soil Science Society American Journal*, 69:1009-1015.
- Sierra MA, Gómez-Gallego M, Escudero R, Lucena JJ & García-Marco S (2006) New non-symmetrical ethylene diamino hydroxyphenyl acetic acid products for the treatment of the iron chlorosis. WO patent 2008077897.
- Tagliavini M & Rombolà (2001) Iron deficiency and chlorosis in orchard and vineyard ecosystems. *European Journal of Agronomy*, 15:71-92.
- Villén M (2007) *Correctores biodegradables de carencias de Ca y micronutrientes: Determinación del elemento complejo, reactividad y efectividad*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 209 pp..
- Villén M, Lucena JJ, Cartagena MC, Bravo R, García-Mina JM & Martín de la Hinojosa MI (2007) Comparison of two analytical methods for the evaluation of the complexed metal in fertilizers and the complexing capacity of complexing agents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 5746-5753.