Universidad de Alicante

Estabilidad de los isómetros de FeEDDHA y FeEDDHMA en diferentes medios nutritivos

Mª del Mar Cerdán Sala

Tesis de Doctorado

Facultad de Ciencias

Directoras: Dra. Dª. Juana Dolores Jordá Guijarro
Dra. Dª. Dolores Bermúdez Bellido

2003

Universidad de Alicante

Facultad de Ciencias

Departamento de Agroquímica y Bioquímica

Estabilidad de los isómeros de FeEDDHA y FeEDDHMA en diferentes medios nutritivos

Mª del Mar Cerdán Sala

2003

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN 1

I.1. La clorosis férrica 1

I.1.1. Causas de la clorosis férrica 2

I.2. El Fe en el sistema suelo-planta 14

I.2.1. Toma del Fe por la planta 14

I.2.2. El Fe en la planta 24

I.2.2.1. Distribución del Fe en los tejidos 24

I.2.2.2. Funciones metabólicas del Fe en la planta 27

I.3. Métodos de corrección de la clorosis férrica 31

I.4. Quelatos sintéticos de Fe 35

I.4.1. Legislación española y de la CE 40

I.4.2. Agentes quelantes EDDHA y EDDHMA 41

I.4.3. Eficacia de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA 49

I.5. Quelatos naturales de Fe 70

I.5.1. Definición y fraccionamiento de las sustancias húmicas 70

I.5.2. Composición y estructura 71

I.5.3. Efectos de las sustancias húmicas 76

I.5.4. Sustancias húmicas comerciales 84

II. OBJETIVOS 89

III. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL 91

IV. EXPERIENCIA I: ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA EN FERTIRRIGACIÓN 95

IV.1.ENSAYO 0: CARACTERIZACIÓN DE LOS QUELATOS EDDHA Y EDDHMA QUE INTERVIENEN EN EL ESTUDIO..... 97
IV.1.1.Materiales y métodos..... 97
IV.1.1.1.Síntesis de los patrones..... 97
IV.1.1.2.Caracterización de los patrones..... 99
IV.1.1.3.Caracterización de los quelatos comerciales..... 99
IV.1.2.Resultados y discusión..... 101
IV.1.2.1.Caracterización de los patrones..... 101
IV.1.2.2.Caracterización de los quelatos comerciales..... 112

IV.2.ENSAYO 1: REACCIONES DE LOS QUELATOS FeEDDHA Y FeEDDHMA CON IONES COMPETIDORES..... 119
IV.2.1.Materiales y métodos..... 119
IV.2.2.Resultados y discusión..... 122
IV.2.2.1.Procesos de descomposición-recomposición de los quelatos FeEDDHA en presencia de iones competidores..... 122
IV.2.2.2.Procesos de descomposición-recomposición del FeEDDHMA comercial en presencia de iones competidores..... 136

IV.3.ENSAYO 2: EFECTO DE LA PRESENCIA CONJUNTA DE LOS IONES COMPETIDORES EN LA ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA..... 145
IV.3.1.Materiales y métodos..... 145
IV.3.2.Resultados y discusión..... 147
IV.3.2.1.Comportamiento del FeEDDHA estándar en disolución nutritiva..... 147
IV.3.2.2.Comportamiento del FeEDDHA comercial en disolución nutritiva..... 163
IV.3.2.3.Comportamiento del FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva..... 177

IV.4.ENSAYO 3: EFECTO DE LOS ANIONES CLORURO, SULFATO Y NITRATO EN LA ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA..... 195
IV.4.1.Materiales y métodos..... 195
IV.4.2.Resultados y discusión..... 198
IV.4.2.1.Comportamiento del FeEDDHA estándar en disolución nutritiva..... 198
IV.4.2.2.Comportamiento del FeEDDHA comercial en disolución nutritiva..... 210
IV.4.2.3.Comportamiento del FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva..... 223

V.EXPERIENCIA II: TOMA DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA POR PLANTAS DE ESTRATEGIA I Y II..... 233
V.1.Materiales y métodos..... 235
V.1.1.Parámetros cinéticos de la toma del Fe procedente de los isómeros d,l-racémico y meso..... 239
V.2.Resultados y discusión..... 243

VI.EXPERIENCIA III: EFICACIA DE LAS MEZCLAS FeEDDHA-SUSTANCIAS HÚMICAS COMO FUENTE DE Fe EN SUELOS DE CULTIVO..... 263

VI.1.ENSAYO O: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES..... 265
VI.1.1.Materiales y métodos..... 265
VI.1.1.1.Caracterización de los quelatos FeEDHA..... 265
VI.1.1.2.Caracterización de las sustancias húmicas..... 265
VI.1.1.3.Caracterización de los suelos..... 269
VI.1.1.4.Síntesis y caracterización de los materiales edáficos..... 270
VI.1.2.Resultados y discusión..... 273
VI.1.2.1.Caracterización de las sustancias húmicas comerciales..... 273

VI.1.2.2.Caracterización de los suelos..... 277
VI.1.2.3.Caracterización de los materiales edáficos..... 278

VI.2.ENSAYO 1: COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS QUELATO+SUSTANCIA HÚMICA EN DIFERENTES SUELOS Y MATERIALES EDÁFICOS..... 283
VI.2.1.Materiales y métodos..... 283
VI.2.1.1.Parámetros cinéticos..... 285
VI.2.2.Resultados y discusión..... 292
VI.2.2.1.Interacción con $CaCO_3$..... 292
VI.2.2.2.Interacción con óxidos de Fe..... 302
VI.2.2.3.Interacción con óxido de Cu..... 322
VI.2.2.4.Interacción con óxido de Zn..... 341
VI.2.2.5.Interacción con óxido de Mn..... 357
VI.2.2.6.Interacción con hidróxidos de Al..... 374
VI.2.2.7.Interacción con turba..... 378
VI.2.2.8.Interacción con suelos agrícolas..... 392

VII.CONCLUSIONES..... 403
VII.3.Conclusiones Experiencia I..... 403
VII.4.Conclusiones Experiencia II..... 404
VII.5.Conclusiones Experiencia III..... 405

VIII.BIBLIOGRAFÍA..... 407

IX.ANEXOS..... 447
IX.1.Experiencia I..... 447
IX.2.Experiencia II..... 469
IX.3.Experiencia III..... 472

RESUMEN

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN.

I.1. LA CLOROSIS FÉRRICA.

Para que un cultivo se desarrolle de manera óptima es necesario que la concentración de nutrientes en la disolución del suelo sea suficiente para satisfacer las necesidades del vegetal. Sin embargo, las condiciones ambientales que envuelven a estos cultivos (características de los suelos y sustratos, estrés hídrico, ataque de insectos, hongos, bacterias y virus, etc...), pueden causar deficiencias nutricionales sobre todo en lo que se refiere a los micronutrientes, dando lugar a lo que se conoce como clorosis.

La clorosis férrica es producida por una deficiencia de hierro en la planta, que se manifiesta como un amarilleamiento de las zonas intervenales de las hojas jóvenes, y que se corrige con la aplicación de $FeSO_4$ o FeEDDHA, pero que no lo hace cuando se trata con cualquier otro nutriente (N, S, Zn, Mn, Cu, Co...) (Chaney, 1984). Un aspecto importante de la clorosis férrica es que provoca una disminución o inactivación de todos los procesos fisiológicos en los que interviene el Fe y en particular, de la síntesis de clorofilas (Miller et al., 1984), lo que se traduce en una reducción de la producción y de la calidad de los cultivos (Tagliavini et al., 2000) e incluso en la muerte prematura del vegetal (Sanz et al., 1992).

Esta alteración nutricional está fundamentalmente asociada al empleo de suelos de cultivo y aguas de riego calizos (Sánchez-Andréu et al., 1991), situación muy común en la cuenca mediterránea. De esta forma, en España presenta una destacada incidencia en gran número de cultivos de alto interés comercial tales como: cítricos, frutales de hoja caduca, arroz, tomates, etc...(Sanz et al., 1992).

A pesar que la clororis férrica es un problema que ya fue descrito rigurosamente a principios del siglo XX por Molz (1907) (tesis doctoral citada por Mengel, 1995), su extrema complejidad ha provocado que casi

100 años de estudio no hayan permitido encontrar una metodología que consiga erradicarla de una forma totalmente satisfactoria.

I.1.1. Causas de la clorosis férrica.

Las causas que originan la clorosis son múltiples y de distinta naturaleza. A continuación se describen los factores más importantes que provocan este desorden nutricional:

Bajas concentraciones de Fe disponible en el suelo.

A pesar de que en suelos calizos es frecuente la aparición de clorosis férrica (Sánchez-Andréu et al., 1991), este hecho no se produce porque existan bajas concentraciones de Fe, ya que es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno, silicio y aluminio (el valor medio de Fe estimado en los suelos es de 3'8%). Sin embargo, existen varios factores tales como el pH, el potencial rédox, el tipo de mineral al que está asociado el hierro,..., que hacen que la cantidad que permanece en disolución sea muy baja, produciendo carencias de este elemento en la planta que inhiben tanto su absorción como su incorporación en los procesos metabólicos del vegetal (Marschner et al., 1986; Römheld, 1987a; Lindsay, 1995; Marschner, 1995).

Uren (1984) realizó una clasificación de las distintas formas en las que el Fe se encuentra en los suelos (Fig.I.1). Este autor consideró que las formas móviles son las que constituyen el hierro soluble y por tanto, las que están disponibles para la planta. Por este motivo, todos los factores que influyan en la solubilidad del hierro, afectarán de forma directa a la absorción de este nutriente por el vegetal.

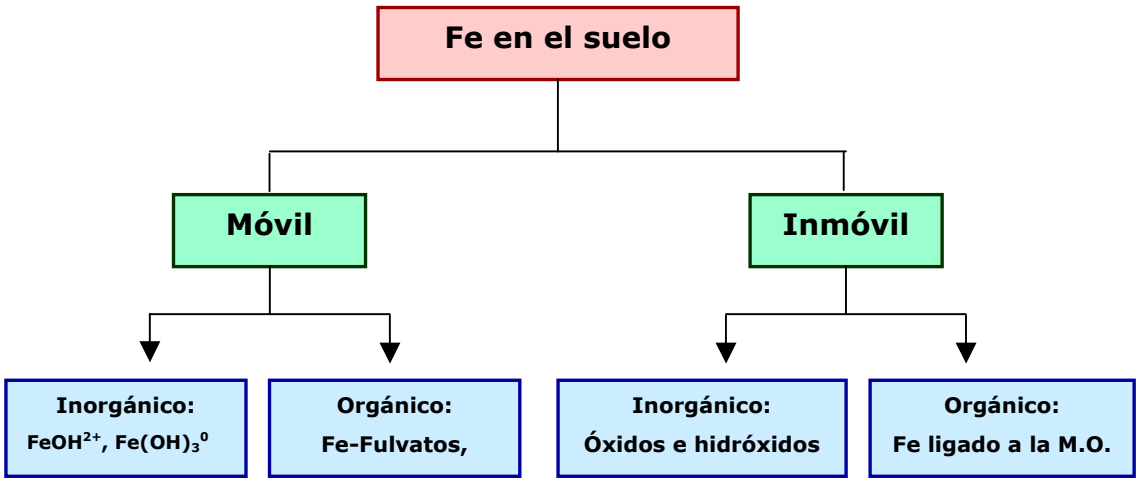


Fig.I.1. Formas del Fe en el suelo (Uren, 1984).

En la mayoría de los minerales primarios del suelo el hierro se encuentra como Fe(II), que durante la meteorización en medios aeróbicos precipita como óxidos e hidróxidos de Fe(III) muy insolubles. Este hecho provoca que en los suelos puedan coexistir óxidos e hidróxidos de hierro con distintas composiciones y grados de cristalización y por tanto, con distinta solubilidad. Así, el óxido de Fe amorfo sería el más soluble mientras que la goethita sería el de menor solubilidad (Fig.I.2).

La precipitación de Fe(III) en el suelo dará en primer lugar, hidróxidos férricos amorfos ($Fe(OH)_3$-amorfo) que tras un período de varias semanas, se van transformando en estructuras más ordenadas y menos solubles que se identifican como Fe-suelo, que controlan la solubilidad del Fe(III) en suelos bien aireados mediante la reacción (Lindsay, 1991):

$$\text{Fe-suelo} + 3\ H^+ \leftrightarrows Fe^{3+} + H_2O \quad \text{Log K= 2'70}$$

El Fe-suelo, es un óxido de Fe(III) amorfo que se ha estabilizado, menos soluble que el material recién precipitado, y que podría corresponder con la ferrihidrita (Fig.I.2) (Lindsay, 1979).

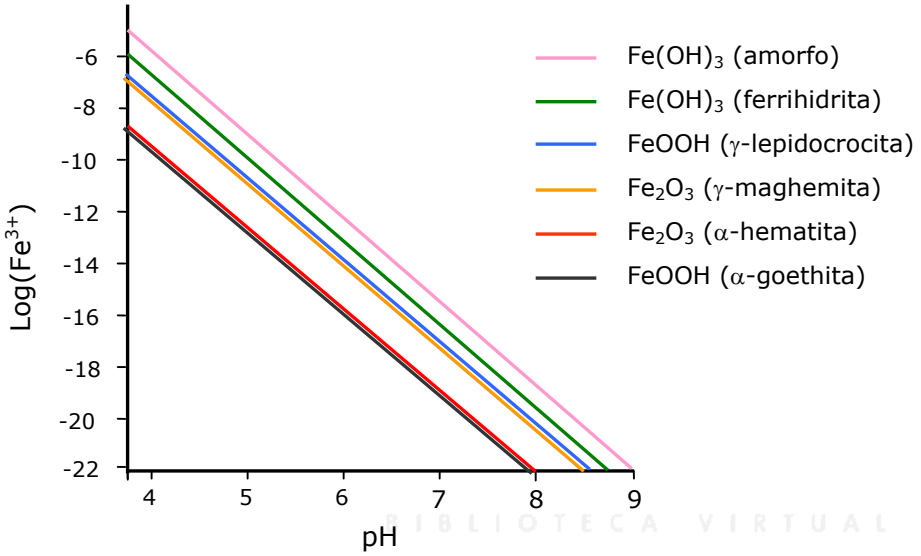


Fig.I.2. Actividad del Fe^{3+} en varios óxidos e hidróxidos férricos presentes en suelos en función del pH (Linsday, 1979).

La solubilidad de los óxidos e hidróxidos de Fe(III) presentes en el medio está muy relacionada con el **pH del suelo**, de este modo la solubilidad desciende 1000 veces por cada unidad que aumenta el pH, reduciendo la concentración de Fe soluble a niveles por debajo de 10^{-20} M para un valor de pH en torno a 7'5 (Fig.I.2 y I.3).

Estudios realizados por Lindsay (1979 y 1991) muestran que la región de mínima solubilidad del hierro corresponde al rango de pH entre 7'5 y 8'5 (Fig.I.3), que coincide con el de los suelos calizos. La concentración de Fe para este intervalo de pH es de $10^{-10'4}$ M aproximadamente (Fig.I.3), cantidad insuficiente para el óptimo crecimiento de las plantas que requieren un intervalo de Fe soluble de 10^{-9} a 10^{-4} M en el medio (Guerinot y Yi, 1994). Estudios realizados por Römheld y Marschner (1986) muestran que en suelos bien aireados, la cantidad de hierro en disolución a valores de pH superiores a 4, es inferior al requerido por la mayoría de los vegetales, provocando que en las plantas cultivadas sobre estos suelos se den deficiencias de hierro.

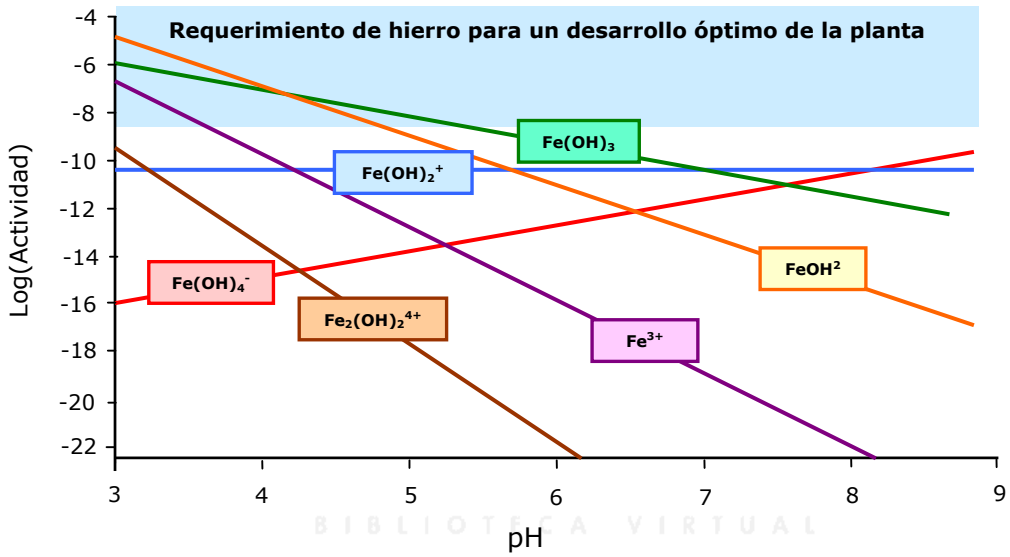


Fig.I.3. Especies hidrolizadas de Fe(III) en equilibrio con el Fe-suelo (Lindsay, 1979).

Cabe señalar que la solubilidad del Fe en un suelo también depende del **contenido de materia orgánica** del mismo. Así, la asociación del Fe con los agentes quelantes de la materia orgánica da lugar a la formación de complejos que incrementan considerablemente la concentración y la movilidad de este nutriente en la disolución del suelo (Lobartini y Orioli, 1988; Cesco et al., 2000). Estos agentes quelantes tienen distinta procedencia tales como la degradación de la materia orgánica (ácidos fúlvicos, aminoácidos, ...), los compuestos exudados por las raíces del vegetal (fitosideróforos), y los segregados por los microorganismos (sideróforos).

Puesto que el Fe puede presentar dos estados de oxidación, el **potencial rédox del suelo** es otro de los factores que influye en el contenido de este nutriente en disolución (Fig.I.4). La reacción de equilibrio de los dos estados de oxidación del hierro viene dada por:

$$Fe^{3+} + 1e^{-} \leftrightarrows Fe^{2+} \quad \log K^{0}=13'04$$

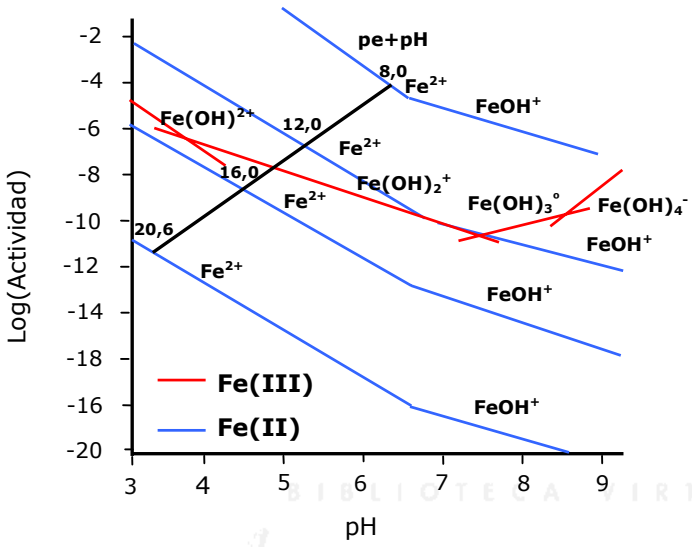


Fig.I.4. Efecto del potencial rédox sobre las especies Fe^{2+} y $Fe(OH)^{+}$ en comparación con las especies hidrolizadas de Fe(III) en equilibrio con el Fe-suelo (Lindsay y Schwab, 1982).

En suelos bien aireados, condiciones en las que se encuentran normalmente los suelos de cultivo, el Fe(III) no se ve alterado por el potencial rédox, siendo las especies hidrolizadas y la fase sólida las que controlan la solubilidad (Fig.I.4).

Con respecto al Fe (II), presenta distintas especies dependiendo del pH del suelo. Así, a valores inferiores a 6'7, la especie predominante es el Fe^{2+} mientras que a valores de pH superiores, la especie principal es $FeOH^{+}$ (Fig.I.4). En condiciones aeróbicas estas especies son inestables, sin embargo, cuando se dan condiciones reductoras, estas dos especies son las más abundantes y las que controlan el hierro disponible para las plantas (Lindsay, 1991).

Lindsay (1995) señaló la hipótesis de la existencia de microlugares en el suelo, cerca de las zonas de respiración de las raíces y los microorganismos, en los que existirían temporalmente condiciones de anaerobiosis, y en las que la solubilidad del Fe estaría controlada por la

especie $Fe_3(OH)_8$, la cual combina ambas formas iónicas del Fe (ión ferroso y férrico). Este compuesto es más soluble que el Fe-suelo. Si las raíces de las plantas pueden acceder hasta estos microlugares se podría llevar a cabo una nutrición férrica óptima.

En suelos que estén altamente reducidos, la solubilidad del hierro estará aparentemente controlada por la siderita ($FeCO_3$). Incrementos en la concentración de CO_2 del suelo producirán un descenso de la solubilidad del Fe^{2+}, pero la presencia de siderita asegurará una adecuada disponibilidad de hierro para las plantas (Lindsay y Schawb, 1982).

BIBLIOTECA VIRTUAL

Presencia del ión bicarbonato.

El bicarbonato es uno de los factores que induce la aparición de clorosis férrica en las plantas cultivadas sobre suelos calizos (Mengel y Malissiovas, 1981; Coulombe et al., 1984; Bloom e Inskeep, 1986).

La presencia de altas concentraciones de este ión en los suelos de cultivo influye en la biodisponibilidad del hierro provocando grandes alteraciones metabólicas en el vegetal (Sanz et al., 1992). Este ión inhibe el crecimiento y el metabolismo de las raíces (Yang et al., 1994), la absorción del Fe y su translocación al resto de órganos vegetales (Rutland y Bukovac, 1971; Dockendorf y Höfner, 1990; Mengel, 1995) y los mecanismos de respuesta de las plantas ante situaciones de deficiencia de Fe (Susín et al., 1996).

El bicarbonato se produce como consecuencia de la disolución del CO_2 de acuerdo con la reacción:

$$CO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(l)} \leftrightarrows H_2CO_{3\,(ac)} \leftrightarrows HCO_3^-{}_{(ac)} + H^+{}_{(ac)}$$

Cuando el bicarbonato y el ácido carbónico se encuentran en la disolución del suelo en concentraciones similares, se produce un acusado efecto amortiguador. Como el pH está fuertemente tamponado, el bicarbonato neutraliza tanto los protones que existen en el medio como los liberados por la bomba de protones de la membrana plasmática de las raíces, lo que se traduce en un aumento del pH del apoplasto y del citoplasma radicular (Romera et al., 1992; Mengel, 1995), y en una inhibición de la actividad de la reductasa férrica de la raíz. La alcalinización del apoplasto y citoplasma radicular puede causar la precitación del Fe en dichos compartimentos, impidiendo el transporte al resto de los órganos vegetales mientras que la inhibición de la capacidad reductora, disminuye la toma de Fe por las raíces (Susín et al., 1996).

En estudios realizados con plantas de *Prunus Persica* cultivadas en hidroponía, se ha observado que cuando en la disolución nutritiva las concentraciones de bicarbonato y Fe son de 10 mM y 2'5 μM respectivamente, se produce una disminución de la capacidad de las raíces para reducir el Fe(III) a Fe(II) y en consecuencia, la aparición de clorosis férrica. Sin embargo, cuando la disolución nutritiva se sustituye por otra similar a la anterior pero en la que la concentración de Fe es de 100 μM, la capacidad de reducción de la planta aumenta significativamente aún en presencia del ión bicarbonato, produciéndose una recuperación total de los síntomas cloróticos (Alcántara et al., 2000). Estos resultados confirman los obtenidos por Bloom e Inskeep (1986), Romera et al. (1992) y Alcántara et al. (1988), de lo que se deduce que la inhibición de la capacidad reductora de las raíces no sólo depende de la concentración de bicarbonato, si no también de la cantidad de hierro presente en el medio.

Además de los efectos que el bicarbonato provoca en las raíces, la presencia de elevadas concentraciones de este ión en la disolución del suelo, también produce la inactivación del Fe en las hojas. Mengel et al. (1994) encontraron que esta inactivación estaba generada por un aumento del pH del apoplasto y por la inhibición del proceso de reducción del Fe(III)

en las hojas. Por el contrario, otros autores como Biino et al. (1997) y Nikolic y Römheld (1999) observaron que cuando se adicionaba bicarbonato en concentraciones de 20 mM a cultivos de viña, girasol y haba, no se producían aumentos significativos del pH del apoplasto ni disminuciones en la capacidad de reducción de Fe(III) en las hojas.

Nikolic y Kastori (2000) realizaron una experiencia con viña cultivada en hidroponía pura en la que la disolución nutritiva contenía carbonatos en una concentración de 10 mM. La presencia de este ión indujo la aparición de clorosis férrica, ya que inhibió la adquisición del Fe por las raíces, sin embargo, no se confirmó que produjese una inactivación del hierro en las hojas.

Presencia del ión nitrato.

La presencia de altas concentraciones de nitratos en el sustrato de cultivo, también puede ser otro de los factores que induzca la aparición de clorosis férrica (Wallace y Abou-zamzam, 1984; Mengel et al., 1994; Mengel, 1995; Kosegarten y Englisch, 1997; Smolders et al., 1997).

A pesar de que todavía no se sabe con exactitud cual es el mecanismo por el que el nitrato produce deficiencias de hierro en las plantas, se piensa que como en la rizosfera la reducción de nitrato a nitrito y amonio está favorecida termodinámicamente frente a la reducción del Fe(III) a Fe(II), el nitrato puede ser el aceptor final de los electrones liberados por las plantas, impidiendo la reducción del Fe(III). También puede ocurrir que una vez se haya producido la reducción del Fe(III), el Fe(II) sea reoxidado por el nitrato presente en el medio. En ambos casos, la concentración de Fe(II) en la rizosfera disminuye, lo que conlleva a la aparición de síntomas cloróticos. Además hay que tener en cuenta que la reducción de nitrato a nitrito consume dos protones del medio, dando lugar a un aumento del pH de la rizosfera y/o a la neutralización de los protones liberados por las raíces. Este aumento del pH provocará una disminución de

la actividad reductasa de la raíz y una menor solubilidad del Fe en el suelo, creando situaciones de déficit de Fe para el vegetal (Lucena, 2000).

Presencia del ión fosfato.

La presencia de iones fosfato también produce clorosis férrica en los cultivos, ya que estos aniones pueden competir con la planta por el hierro. Lindsay et al. (1963) observaron que la adición de P a un suelo con deficiencias de Fe acentuaba todavía más esta carencia. Parece ser que la clorosis férrica inducida por la presencia de fósforo se agrava cuando el pH, el potencial rédox, o la concentración de fosfato en el medio aumentan (Adams, 1980). El-Garabby y El-Razek (1982) encontraron que cuando se adicionaban altas concentraciones de fertilizantes fosforados a un suelo calizo-arenoso, se producía un efecto antagonista del P sobre el Fe. Del mismo modo, Juárez y Sánchez-Andréu (1996) indican que altas concentraciones de P disminuyen la absorción y movilización del Fe en el suelo, debido a la formación de fosfatos férricos insolubles o a la adsorción de los fosfatos sobre la superficie de los coloides férricos.

Otro de los efectos por el que el fósforo puede inducir a la aparición de la clorosis férrica, es que interfiere en el transporte interno de Fe en el vegetal debido a la formación de fosfatos de hierro insolubles (Biddulph, 1953; Rediski y Biddulph, 1953). Por el contrario, Tiffin (1970) afirmó que el hecho de que el transporte del Fe en la planta se produzca en forma de complejo Fe-citrato, debe proteger a este nutriente de la precipitación en forma de fosfato.

Interacciones entre el hierro y otros nutrientes.

La presencia de elevadas concentraciones de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados pueden afectar el grado de clorosis desarrollado por los cultivos.

En relación a los macronutrientes, Loeppert et al. (1994) observaron que altos niveles de **Na** y **K** provocaban un incremento de la clorosis en el vegetal debido al deterioro que generan en la estructura del suelo, en las relaciones suelo-agua y en la aireación bajo condiciones de humedad. Del mismo modo, Belkhodja et al. (1998) encontraron elevadas concentraciones de K en hojas y flores de melocotoneros deficientes en Fe. Estos autores sugirieron que el aumento foliar de K podía ser consecuencia del incremento de la actividad de las ATPasas implicadas en la secreción de protones de la membrana plasmática radicular durante la época de crecimiento.

Por otro lado, la presencia de elevadas concentraciones de metales como **Cu, Zn, Cd, Ni**... en el medio, también pueden afectar a la respuesta de las plantas frente a situaciones de estrés férrico. Alcántara et al. (1994) encontraron que concentraciones superiores a 20 μM de Ni y a 5 μM de Cu y Cd, inhibían considerablemente el funcionamiento de la reductasa férrica de la raíz en plántulas cloróticas de pepino (*Cucumis sativus L.*), mientras que el Mn, Zn, Pb y Mo tenían un efecto limitado incluso a concentraciones superiores a los 20 μM. Cabe señalar que la inhibición que sufre esta enzima va a depender del cultivo y de las concentraciones en las que los metales se encuentren en la disolución del suelo. Así, Schmidt et al. (1997) observaron que con una concentración de 0'7 μM de Cu en el suelo, se producía una estimulación en la actividad de la Fe(III)-reductasa en la zona radicular en *Plantago lanceolat*. Sin embargo, cuando la concentración de este elemento superaba los 5 μM, la inhibición de la actividad de la enzima en plantas cloróticas llegaba a ser del 98%. Del mismo modo, O'nan et al. (1997) observaron que la presencia de Co disminuía la capacidad de reducción de la Fe(III) quelato-reductasa de la raíz de alfalfa.

Estos iones también compiten con el Fe(II) a nivel absorción. Así, cuando el Zn está presente en altas concentraciones puede competir con el Fe^{2+} por las zonas de transporte o bien, producir una menor afinidad de dicho ión por esos sistemas de transporte debido a que se producen alteraciones estructurales o bioquímicas (Zaharieva y Römheld, 2000).

Estos mismos autores indican que cuando en la disolución nutritiva existe un exceso de Cd, también se observan desórdenes fisiológicos que provocan que la toma de Fe sea menor.

Humedad.

En los suelos encharcados se produce una acumulación de CO_2 debido a la menor velocidad de difusión de los gases en el agua. Este exceso de CO_2 provoca la aparición de bicarbonato y protones según la reacción:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \quad pK=-7'82$$

De este equilibrio se deduce que por un lado, tiene lugar un aumento de la concentración de bicarbonato en el medio con los efectos mencionados anteriormente (Loeppert et al., 1994) y por otro, un incremento de la concentración de protones en disolución que producirá una disminución del pH del suelo. Esto, junto al hecho de que es un medio muy reductor, favorecerá la reducción de Fe(III) a Fe(II), lo que podría contribuir a que hubiese más Fe disponible para la planta, disminuyendo los síntomas cloróticos. Yen et al. (1988) encontraron que el aumento de la humedad en un suelo no parecía estar relacionado con la clorosis en gramíneas como sorgo, pero sí en dicotiledóneas como la soja.

Enmiendas orgánicas.

Durante mucho tiempo, uno de los métodos de corrección de la clorosis férrica ha sido la aplicación de materia orgánica, ya que mejora la estructura del suelo, disminuye el pH y puede actuar como quelante del hierro, aumentando la concentración de este nutriente disponible para el vegetal. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que la materia orgánica en determinadas circunstancias, puede inducir la aparición de clorosis férrica. Cuando los materiales aplicados al suelo son poco evolucionados, con el paso del tiempo pueden producir un aumento en la

concentración de CO_2 que acabará transformándose en bicarbonato e incrementando la concentración de este ión en la disolución del suelo (Mengel y Kirkby, 1982; Römheld y Marschner, 1986).

La aplicación de materia orgánica fresca al suelo puede agravar la clorosis en suelos compactos y húmedos debido a que se produce un incremento de la concentración de etileno en el medio (Peret y Koblet, 1984). Esta sustancia es una hormona reguladora del crecimiento vegetal que puede inhibir diversos procesos fisiológicos y/o morfológicos. Así, a determinadas concentraciones inhibe el crecimiento vegetativo y de las raíces, induce la maduración y la senescencia y reduce el contenido de clorofilas en hojas de pepino y lechuga (Mortensen, 1989).

Temperaturas extremas.

Las temperaturas extremas de un suelo puede ser otro de los factores que incremente la clorosis férrica de los cultivos (Wei et al., 1997).

Las bajas temperaturas disminuyen el desarrollo radicular y por tanto, provocan una reducción en la capacidad de absorción del Fe por la planta (Chaney, 1984). Lahav y Turner (1984) estudiaron el efecto de la temperatura en el proceso de absorción del Fe en plataneras. Estos autores encontraron que el máximo de absorción se producía por encima de los 37/30ºC (temperatura día/noche) y que cuando las temperaturas descendían hasta los 17/10ºC, la absorción era dos o tres veces menor que en el óptimo de temperatura.

En resumen, las causas que producen y/o incrementan la clorosis férrica en los vegetales están relacionadas con el comportamiento del Fe en el sistema Suelo-Planta.

I.2. EL Fe EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA.

Hasta el momento se ha descrito ampliamente cual es el comportamiento del Fe en los suelos, por lo que en este apartado nos centraremos en conocer como es el proceso de toma de este nutriente por el vegetal así como su comportamiento en el mismo.

I.2.1. Toma de Fe por la planta.

La toma de Fe por parte de la planta se produce generalmente en forma de Fe(II). Sin embargo en suelos bien aireados, condiciones en las que se encuentran normalmente los suelos de cultivo, la forma predominante es el Fe(III). Es por tanto necesario que bajo estas condiciones se produzca el paso previo de reducción del Fe(III) a Fe(II). Este proceso lo realiza una enzima reductasa que se encuentra en la membrana plasmática de la raíz (Bienfait, 1985; Römheld, 1987b), la cual es capaz de reducir aceptores externos de electrones de alto potencial, tales como el ferricianuro o el oxígeno, pero no compuestos de Fe quelado, debido a que éstos poseen potenciales rédox más bajos. El pH idóneo para que la reductasa estándar alcance su máxima actividad está entre 4 y 5. Por otro lado, las temperaturas extremas (muy por encima o por debajo de 25ºC), los valores de pH mayores de 7’5 y la presencia de metales pesados afectarán su actividad (Lucena, 2000). Una vez que el hierro esté en forma de Fe(II), un transportador específico de este ión lo transportará por la raíz (Chaney et al., 1972).

En situaciones en las que existe una carencia de hierro en el medio, las plantas superiores han desarrollado una serie de mecanismos para aumentar la disponibilidad del Fe en la disolución del suelo. Dichas plantas se dividen en dos grupos dependiendo del modelo de respuesta que desarrollen bajo este déficit, plantas de estrategia I y de estrategia II (Chaney et al., 1972; Marschner et al., 1986; Römheld, 1987b; Bienfait, 1988; Brown y Jolley, 1988; Hopkins et al., 1992).

Plantas de estrategia I.

Este tipo de respuesta se observa en las plantas di- y monocotiledóneas, excepto gramíneas. Los mecanismos que muestran estas plantas vienen resumidos en la Fig.I.5.

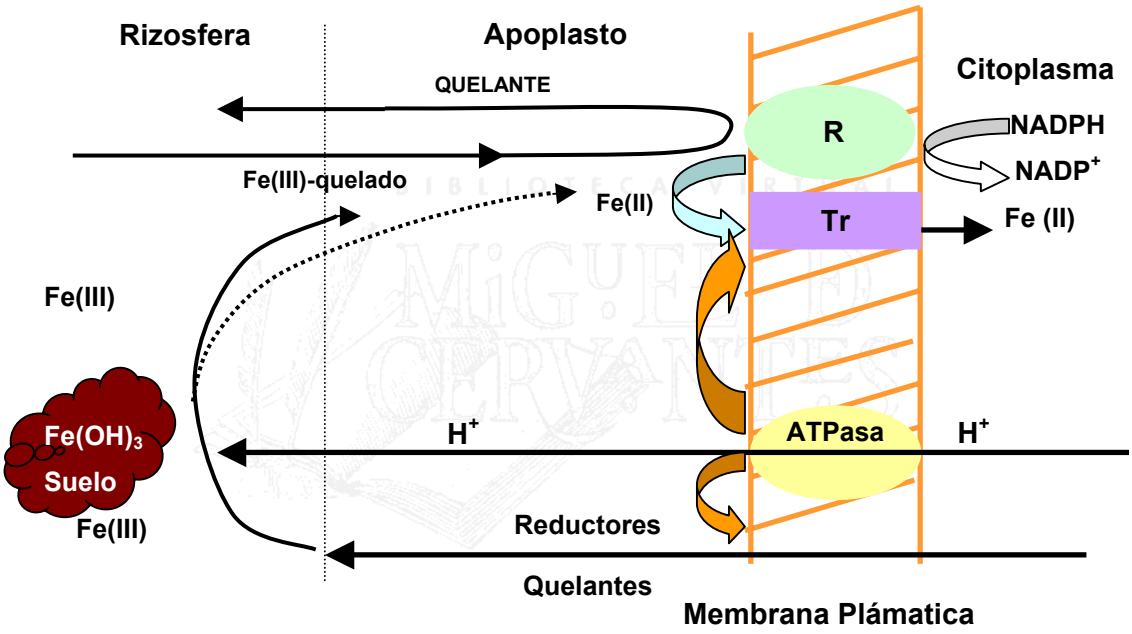


Fig.I.5. Modelo de respuesta de las plantas de Estrategia I ante situaciones de déficit de Fe (Marschner y Römheld, 1995). (R=Reductasa); (Tr=transportador Fe(II)).

- **Aumento de la capacidad reductora de la membrana plasmática de la raíz.**

Ante situaciones de deficiencia de Fe se activa un nuevo sistema rédox, la *reductasa turbo* (R Fig.I.5) que es una enzima transmembrana capaz de reducir el Fe quelado con electrones provenientes de NADPH citoplasmático, lo que no es posible mediante la reductasa estándar (Moog y Brüggemann, 1994; Rabotti y Zocchi, 1994; Susín et al., 1996). Existen dos

hipótesis sobre la reductasa turbo. Autores como Susín et al. (1996) afirman que esta enzima se origina ante situaciones de déficit de hierro, mientras que otros como Holder et al. (1991), Buckhout et al. (1989) y Moog y Brüggeman (1994), opinan que es una proteína que se encuentra en las raíces de las plantas, tanto en situaciones de deficiencia como de aporte normal de Fe, y que se activa cuando la concentración de hierro en el medio es insuficiente.

La activación de la reductasa turbo hace que la capacidad reductora de las raíces del vegetal en situación de deficiencia de Fe, aumente 20 veces con respecto al control (Moog y Brüggeman, 1994).

Cabe señalar que la enzima reductasa turbo sólo ha podido ser parcialmente purificada, por lo que no es posible conocer la secuencia de aminoácidos que permita su clonación. Este hecho se debe probablemente, a que es una proteína de la membrana plasmática y las cantidades obtenidas en la purificación no son suficientes para poder realizar el análisis de la proteína (Chaney et al., 1972; Holden et al., 1991). Sin embargo, Robinson et al. (1999) han aislado el gen FRO2 que se expresa en raíces de *Arabidopsis* (planta eficiente de estrategia I) deficientes en Fe, lo que ha permitido investigar la contribución de las diferentes reductasas en la adquisición de Fe exógeno y la distribución del mismo en los diferentes tipos de células y órganos, resultados que se han aplicado en la creación de plantas transgénicas que presentan una mayor actividad de la Fe(III) quelato-reductasa.

- **Disminución del pH de la rizosfera.**

Este efecto es debido a la inducción de una bomba de H^+ (Fig.I.5), que depende del ATP de la membrana plasmática (Zocchi y Cocucci, 1990; Toulon et al., 1992). Al aumentar la capacidad de excretar protones, se produce una disminución del pH de la rizosfera, con lo que se consigue una aumento de la solubilidad del Fe presente en el suelo y de la actividad turbo

reductasa, dado que esta enzima alcanza su máxima actividad a pH 6'5 (Holden et al., 1991).

Jolley et al. (1988) destacan el papel del K^+ en el funcionamiento de la bomba de protones. Así, plantas de tomate y soja no son capaces de responder al estrés férrico en ausencia de K^+, ni sustituyendo este ión por Na^+ o Rb^+. Parece ser que el potasio es un estimulador específico de la ATPasa.

- **Generación de otros reductores y/o quelantes.**

Chaney y Bell (1987) observaron que cuando la concentración de Fe disponible en el medio es suficiente para el desarrollo óptimo de la planta, la liberación de reductores es muy escasa, en cambio en plantas sometidas a estrés férrico la liberación de reductores se ve favorecida (Marschner et al., 1986). Brown y Jolley (1988) encontraron que en plantas de tomate sometidas a estrés férrico, se produce un aumento de sustancias reductoras en el medio. Se han identificado en exudados de plantas de tomate y sorgo sustancias reductoras tales como ácido cafeíco y ftalato de butilo, respectivamente (Kannan y Ramani, 1988).

En muchos casos, la disminución del pH de la rizosfera está asociada con un aumento en la liberación de ácidos orgánicos por parte de las raíces, principalmente ácido cítrico y oxálico, los cuales son potentes quelantes del Fe (Wallace et al., 1976; Tyler y Ström, 1995). Soleen y Tyler (2000) afirmaron que la concentración de Fe que puede solubilizar el citrato liberado por las plantas, es superior a la conseguida por agentes quelantes sintéticos tales como el EDTA.

Por otro lado, destacar que Welkie y Miller (1993) encontraron que en plantas cloróticas, no sólo se produce un aumento de la concentración de ácidos orgánicos en la rizosfera sino también en el resto de la planta,

fenómeno que parece estar relacionado con la secreción de protones al medio (Fig.I.5).

- **Transporte activo del Fe por la raíz.**

Las plantas que presentan estrategia I se caracterizan por la inducción de un sistema de transporte de Fe^{2+} por la raíz (Fig. I.5) (Young y Terry, 1982; Fox et al., 1996).

En levaduras se ha demostrado que la reducción del Fe^{3+} y el transporte del Fe^{2+} son regulados independientemente (Eide et al., 1992) mientras que en *A. Thaliana*, se observa la existencia de un único sistema de regulación (Eide et al., 1996). Zaharieva y Römheld (2000) determinaron que en plantas de tomate, con una mutación que provoca la imposibilidad de inducir la reductasa turbo en situaciones de deficiencia de hierro, el transporte de Fe^{2+} en la raíz sí se produce, aunque de una forma menos eficiente. Este hecho pone en evidencia que en las plantas de tomate y probablemente en otras plantas de estrategia I, existe un sistema de regulación para la reducción de Fe^{3+} y otro para el transporte del Fe^{2+}.

Estudios cinéticos llevados a cabo con plantas de pepino muestran que existen dos sistemas de transporte de Fe distintos (uno de alta y otro de baja afinidad). En condiciones de suficiencia de Fe^{+2}, el sistema de baja afinidad es el que aporta hierro a la planta mientras que cuando se producen deficiencias de este elemento, el sistema de alta afinidad es activado (Zaharieva y Römheld, 2000). Estos autores observaron que en el rango de concentraciones de 0'03-400 μM de Fe^{2+} ambos sistemas se encuentran activos. Dix et al. (1994) indicaron que el desarrollo de células de levadura en situaciones de carencia de Fe también produce la activación de dos sistemas de transporte, los cuales presentan distintos caminos para la toma del Fe, siendo ambos biológicamente relevantes para la adquisición de este nutriente.

- **Modificaciones de la morfología de la raíz.**

Como respuesta a las deficiencias de Fe se pueden producir cambios morfológicos en la raíz.

A nivel macroscópico se produce un engrosamiento de las zonas subapicales y la aparición de pelos radiculares, lo que aumenta la superficie de adsorción (Welkie y Miller, 1993).

En cuanto a los cambios microscópicos se observa la presencia de células de transferencia en la zona de engrosamiento en las que se incrementa la superficie de contacto entre la pared celular y el citoplasma (Welkie y Miller, 1993).

Parece ser que tanto la disminución del pH de la rizosfera, como la liberación de reductores y/o quelantes, y el incremento de la capacidad reductora de la raíz no son respuestas independientes, sino que es un mecanismo global cuya respuesta se verá afectada si cualquiera de los tres factores disminuye (Brown y Jolley, 1988).

La importancia relativa de los tres mecanismos de respuesta frente a la deficiencia de Fe parece que difiere según genotipos. En general, el mecanismo más probable es el aumento de la actividad reductasa, al menos en plantas anuales mientras que, la liberación de reductores, es menos común si bien, también es más difícil de identificar (Marschner, 1991).

Plantas de estrategia II.

Este tipo de respuesta únicamente la desarrollan las gramíneas (Fig.I.6).

La respuesta de las plantas de Estrategia II ante situaciones de deficiencia de Fe se caracteriza por la liberación en la zona radicular de

unos compuestos quelantes de Fe de bajo peso molecular llamados fitosideróforos, por las similitudes que presentan con los sideróforos liberados por los microorganismos (Neilands y Leong, 1986; Takagi et al., 1984; Marschner et al., 1990), y por un sistema de transporte de alta afinidad de los quelatos de Fe(III)-fitosideróforos en la membrana plasmática de las células radiculares (Römheld y Marschner, 1990) (Fig.I.6).

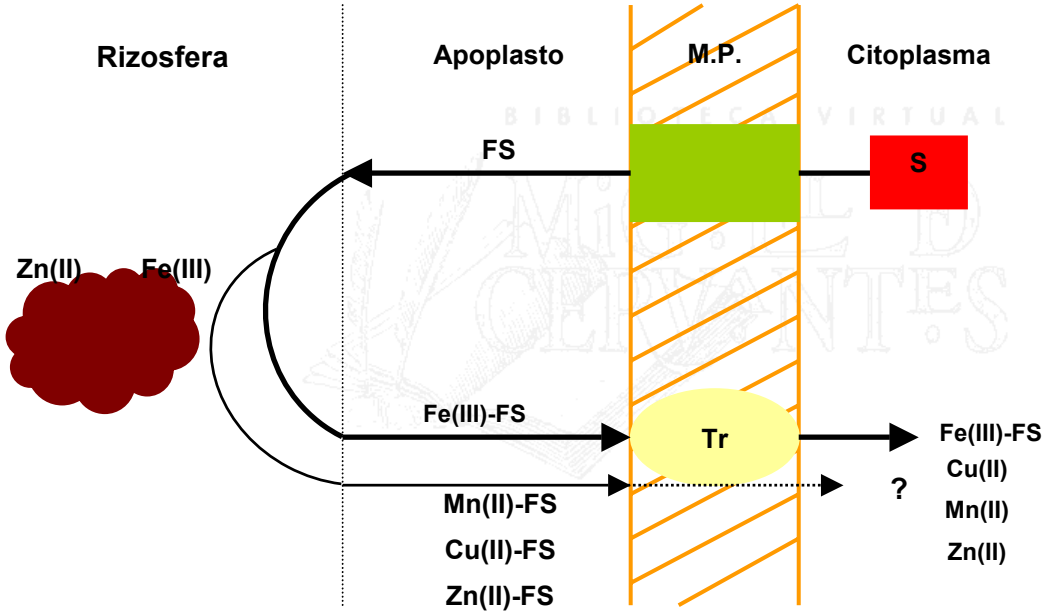


Fig.I.6. Modelo de respuesta de las plantas con Estrategia II ante situaciones de déficit de Fe (Marschner y Römheld, 1995). (S= síntesis y liberación de fitosideróforos; Tr= transportador de Fe(III)-Fitosideróforo; FS=fitosideróforo; M.P.= membrana plasmática).

Los fitosideróforos son aminoácidos no proteinógenos tales como el ácido mugineico, que se caracterizan por formar complejos muy estables con el Fe(III) pero no con el Fe(II) (Takagi, 1976 y 1993). La presencia de fitosideróforos en el medio hace que la cantidad de hierro disponible en las zonas más próximas a las raíces sea mayor que en presencia de quelatos sintéticos de hierro, tales como FeEDDHA, o de complejos producidos por

los microorganismos (sideróforos), tales como ferricromo. Esta mayor disponibilidad es debida a que los fitosideróforos presentan una afinidad 2 ó 3 veces superior por el sistema de transporte a través de la membrana plasmática que los sideróforos o que los quelatos sintéticos (Bar-Ness et al., 1991; Römheld y Marschner, 1990; Crowley et al., 1992;).

- **Liberación de fitosideróforos.**

La biosíntesis de los fitosideróforos producida en las raíces comienza con un precursor común para todos, la metionina, siendo la nicotinamida un compuesto intermedio (Shojima et al., 1990).

Metionina ⇒ Nicotinamina ⇒Ácido 2-desoximugineico ⇒
⇒ Ácido mugineico ⇒ Ácido 3-hidroximugineico

La cantidad de fitosideróforos presentes en el medio está relacionada con el grado de resistencia a la clorosis (Kawai et al., 1988). A mayor deficiencia de Fe en el medio, mayor será la cantidad de fitosideróforos segregados por las raíces. En general, especies que liberan gran cantidad de fitosideróforos tales como cebada, centeno y trigo son más resistentes a la clorosis que especies que producen una menor cantidad tales como maíz, sorgo, y arroz (Marschner et al., 1986; Kawai et al., 1988; Römheld y Marschner, 1990; von Wirén et al., 1995). Sin embargo, esta correlación (mayor resistencia a la clorosis cuanto mayor sea la cantidad de fitosideróforos excretados) no siempre es cierta, ya que se ha encontrado que en distintos genotipos de maíz la resistencia a la clorosis es diferente, y que a pesar de que produzcan cantidades similares de fitosideróforos, la velocidad de toma será mayor para aquellos genotipos más eficientes (von Wirén, 1994; von Wirén et al., 1995).

Por tanto, la eficiencia de los fitosideróforos para aportar Fe a la planta no debe basarse solamente en la cantidad de estos compuestos que han sido segregados por el vegetal, sino también en el resto de factores que

controlan la efectividad de los fitosideróforos como sustancias que aportan Fe a las plantas (Lytle y Jolley, 1991; von Wirén, 1994), tales como:

- La susceptibilidad a la degradación microbiológica.
- Afinidad con los transportadores a través de la membrana plasmática de la raíz.
- Propiedades de quelación con respecto al Fe(III).
- Estabilidad frente a la fotodegradación.

En general, estos factores están relacionados con la estructura del fitosideróforo, sin embargo, existe muy poca información sobre cómo la estructura de un fitosideróforo puede influir en el grado de resistencia a la clorosis de la planta y la que existe, en muchos casos, es contradictoria. Por ejemplo, algunas especies resistentes a la clorosis tales como cebada y centeno sintetizan en mayor medida fitosideróforos hidroxilados, mientras que en especies menos resistentes tales como maíz y arroz, predomina el ácido desoximugineico no hidroxilado (DMA) (Kawai et al., 1988, Römheld y Marschner, 1990; Mori et al., 1991). El trigo, sin embargo, es bastante resistente y solamente produce DMA (Römheld y Marschner, 1990). Estudios llevados a cabo por von Wirén et al. (2000) observaron que la capacidad de quelación de los fitosideróforos, su constante de estabilidad y la afinidad por el transportador a través de la membrana plasmática depende de la presencia de grupos hidroxilados en su estructura y de la carga superficial neta del complejo Fe(III)-fitosideróforo. Esta carga superficial estará influenciada por el pH del medio. Así, en medios ligeramente ácidos, la introducción de grupos hidroxilo en la estructura del fitosideróforo aumenta la estabilidad del quelato y la toma de Fe por la planta.

Por otro lado, existe un gran número de microorganismos presentes en la rizosfera que pueden utilizar los fitosideróforos como fuente de carbono o de hierro. Aunque en la mayoría de los casos, lo que ocurre no es la utilización de los fitosideróforos como fuente de Fe, sino un intercambio

de ligando entre los sideróforos y los fitosideróforos (Guerinot y Yi, 1994). Römheld (1991) propone una separación física de la raíz en zonas que liberan fitosideróforos y zonas en las que se absorben Fe(III)-fitosideróforos. En estas zonas existiría una intensa colonización de bacterias que protegerían a los fitosideróforos de la degradación por los microorganismos y de la competencia por el Fe con los sideróforos.

Es importante conocer la capacidad de los fitosideróforos para poder complejar Fe proveniente de diferentes oxohidróxidos de Fe presentes en los suelos. Inoue et al. (1993) realizaron interacciones entre el ácido mugineico (AM) y cuatro óxidos de hierro sintéticos y encontraron que la cantidad de Fe solubilizada por el AM seguía el orden:

Ferrihidrita>>Lepidocrocita $\geq$ Hematita = goethita

La disolución de Fe por parte del AM dependerá de la cristalinidad de los oxohidróxidos de Fe y del pH, encontrando que la máxima cantidad se obtiene para un rango de pH 7-8.

Es de destacar que los fitosideróforos son capaces de formar complejos con otros cationes metálicos como Mn, Cu o Zn. Son muchos los autores que han encontrado que la producción de fitosideróforos no es solamente una respuesta ante situaciones de déficit de Fe, sino también bajo condiciones de deficiencias de Zn (Zhang et al., 1991; Cakmak et al., 1994; Walter et al., 1994; Hopking et al., 1997; Erenoglu et al., 2000). Sin embargo, aunque los fitosideróforos pueden formar complejos con otros cationes, solamente la absorción de Fe(III)-fitosideróforos es altamente selectiva, siendo la absorción de los complejos formados por los fitosideróforos y otros nutrientes comparable a la de otras formas inorgánicas o a la de los quelatos sintéticos (Marschner y Römheld, 1995).

- **Sistema de transporte Fe(III)-fitosideróforos.**

El transporte de los quelatos Fe(III)-fitosideróforos a través de la membrana celular (Fig.I.6) se produce mediante una proteína específica, eludiendo el paso de la reducción del Fe(III) a Fe(II). La presencia de BPDS (agente quelante de Fe^{2+}) no inhibe la adsorción de Fe en gramíneas (Blaylock et al., 1989), lo que demuestra que el transporte se produce en forma de Fe (III)-fitosideróforo. La translocación del Fe en plantas de arroz a las que se ha suministrado Fe(III)-fitosideróforo, es superior a la observada cuando se abastecen con Fe(III)-EDTA (Takagi et al., 1984), confirmando así que el sistema de transporte de Fe(III)-fitosideróforo es altamente selectivo.

I.2.2. El Fe en la planta.

I.2.2.1. Distribución del Fe en los tejidos.

El hecho que la concentración de Fe en hojas cloróticas sea en muchas ocasiones mayor que en hojas verdes (Paradoja de la clorosis) (Römheld, 1997a), junto a que el contenido de Fe en las raíces de plantas deficientes es varias veces superior al de las hojas, ha llevado a algunos autores como Marschner (1995) y Toselli et al. (2000) a sugerir la idea de que el desarrollo de la clorosis férrica puede estar más asociado a un problema de inactivación del Fe en los diferentes órganos del vegetal, que a un problema de disponibilidad del Fe en el medio de cultivo.

El recorrido que el Fe tiene que hacer desde la raíz hasta las células de las hojas tiene varias etapas críticas que podrían inducir a la aparición de la clorosis férrica.

La primera de ellas es que, como ya se ha visto en el Apartado.I.2.1, para que las plantas puedan tomar el Fe de la disolución del suelo es necesario que se produzca la reducción de Fe(III) a Fe(II) en la membrana

plasmática de las células radiculares. Este proceso es llevado a cabo por la Fe(III) quelato-reductasa, cuya actividad a los valores de pH de los suelos donde suelen aparecer síntomas cloróticos (7-8), está fuertemente inhibida lo que podría provocar la acumulación de Fe en la raíz (Mengel, 1995). Por otro lado, los elevados valores de pH que se alcanzan en el interior del apoplasto de la célula de la raíz, también pueden provocar la precipitación del Fe impidiendo su transporte al resto de la planta (Nikolic y Römheld, 1999).

Una vez se ha producido la reducción de Fe(III) a Fe(II), el ión ferroso se transporta a través de la membrana plasmática mediante transportadores específicos (Fox y Guerinot, 1998). A continuación y todavía en el simplasto del sistema radicular, el Fe(II) sufre una oxidación a Fe(III), proceso poco conocido. El transporte a las partes superiores de la planta se realiza principalmente vía xilema. Se piensa que sigue la dirección del flujo de masas, creado y mantenido por la transpiración. Parece razonable que debido al elevado valor de pH fisiológico que presenta el vegetal ante las situaciones que provocan la clorosis (presencia de ión bicarbonato y/o nitrato), la movilidad del ión Fe (III) sea baja. Por este motivo, el Fe se transporta por el xilema en forma de complejo soluble. Cambell y Redinbangh (1984) y Mengel y Kirby (1982) coinciden en considerar al citrato como el anión transportador del hierro, concretamente como dicitrato ($Fe_2Cit_2^-$), el cual es bastante estable en las condiciones del xilema. White et al. (1981) propusieron un modelo informático con el que se predecía que todo el Fe presente en el xilema estaba esencialmente en forma Fe (III)-citrato. Sin embargo, con este modelo no quedó clara la naturaleza molecular del complejo Fe-citrato.

Una vez el Fe llega a las hojas, éste tiene que atravesar la membrana plasmática para entrar en las células foliares. Este paso requiere de nuevo la reducción del Fe(III) a Fe(II), proceso que es llevado a cabo por una enzima reductasa similar a la que se encuentra en la membrana plasmática de las raíces. Este proceso sería otra de las etapas críticas que podrían

inducir a la clorosis férrica en el vegetal, ya que esta reductasa también se ve afectada por el pH del medio (Moog y Grünewald, 1997; Rombola et al., 1997). Así, se ha encontrado que la entrada del Fe desde el xilema al interior de la célula puede inhibirse si los valores de pH en el apoplasto son elevados (Mengel, 1995), lo que podría explicar que ante situaciones de deficiencia de Fe, los nervios de las hojas permaneciesen verdes mientras que los espacios intervenales quedaran amarillos.

Por otro lado, aunque el transporte se realiza principalmente vía xilema, Maas et al. (1988) encontraron Fe en savia del floema. Existen muy pocos trabajos que describan el comportamiento del Fe en el floema aunque parece ser que su capacidad para transportar este ión está relacionada con la respuesta de las plantas a la carencia de hierro. Estos autores encontraron que la concentración de Fe en el floema es mayor en plantas deficientes que en plantas normales (20 y 7 mmol/m^3 respectivamente).

De acuerdo con lo visto hasta el momento, parece lógico pensar que las raíces podrían ser el órgano que controlara la respuesta de la planta ante deficiencias de Fe. Sin embargo, Maas et al. (1988) observaron que la aplicación foliar de FeEDTA en plantas de remolacha con clorosis férrica, provocaba un incremento en los contenidos de Fe en las raíces del vegetal y un descenso en la respuesta por parte de las raíces ante la deficiencia de este nutriente. Este hecho hace pensar que las hojas y los tallos deben constituir junto con las raíces un sistema regulador global de la respuesta del vegetal ante situaciones de carencia de Fe.

Bienfait (1985) también sugieren que los tallos y las hojas podrían ejercer una influencia en la respuesta de la raíz para la regulación del Fe y que se haría vía floema. Maas et al. (1988) extrajeron exudados del floema de plantas de judía con un aporte deficiente de hierro. A partir del análisis de la savia del floema, se determinó la existencia de complejos aniónicos de un peso molecular de 2400 en forma férrica, lo que parece indicar que el transporte de Fe a través del floema se haría en forma de complejos de

Fe(III). Stephan y Scholz (1993) proponen la nicotianamina como transportador del Fe.

I.2.2.2. Funciones metabólicas del Fe en la planta.

El hierro esta implicado en un gran número de funciones fisiológicas en la planta que se resumen en la Figura.I.7 (Mengel y Kirkby, 1982; Marschner et al., 1986; Terry y Zayed, 1995).

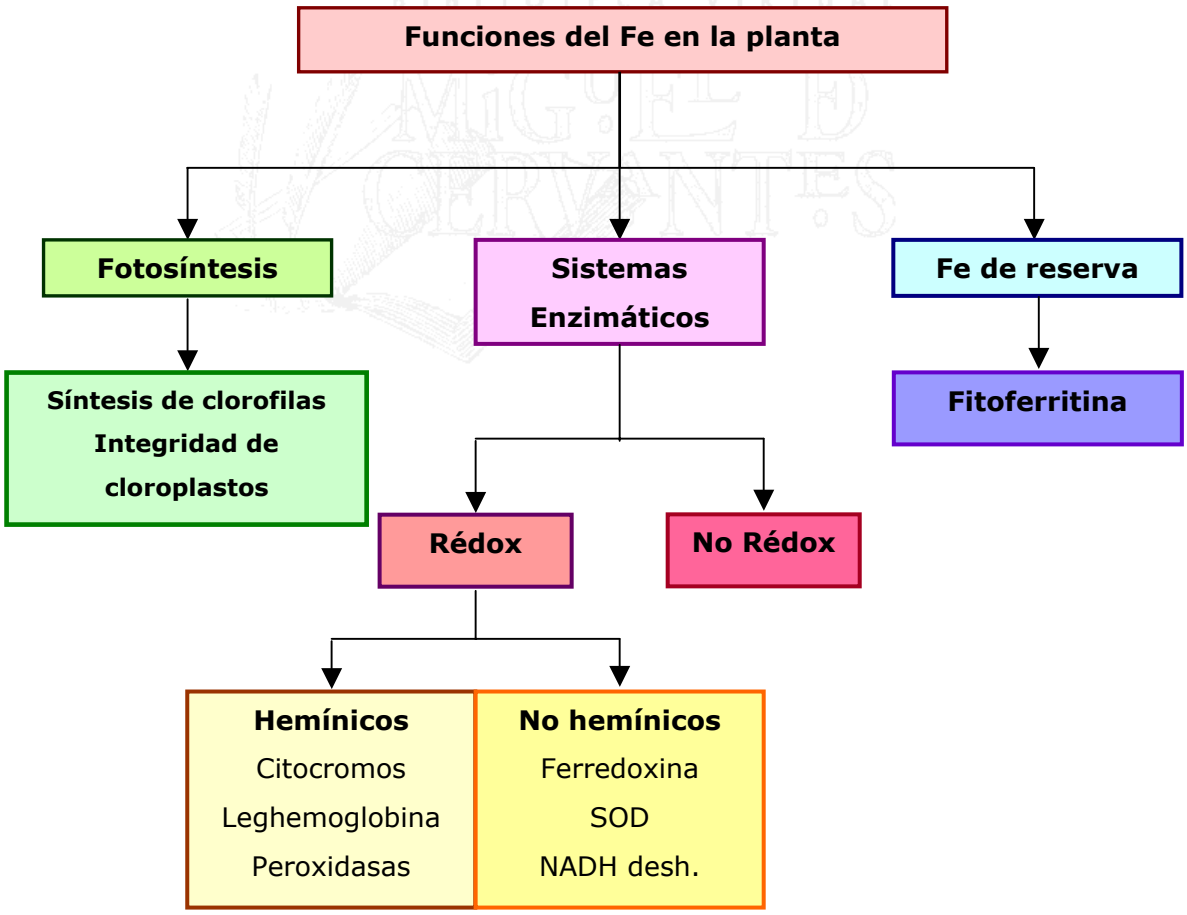


Fig.I.7. Funciones del Fe en la planta (Álvarez-Fernández, 2000).

Este elemento juega un papel muy importante en la fotosíntesis, no sólo por su acción en la síntesis de clorofilas (Miller et al., 1984) sino

también, por su influencia en la morfología de los cloroplastos (Terry y Abadía, 1986). Se ha observado que ante situaciones de deficiencia de Fe se produce una disminución en el tamaño y el número de cloroplastos de las hojas cloróticas.

Ante situaciones de carencia de hierro, los pigmentos fotosintéticos y los componentes de la cadena de electrones disminuyen, aunque no todos en la misma proporción. Así, la actividad del PSI se ve mucho más afectada que la del PSII. Cuando se aporta Fe a hojas cloróticas, los componentes del PSI (P700, citocromos y proteínas) incrementan sus contenidos en forma similar, lo que indica que el hierro influye en el desarrollo de la regulación del PSI y en el ensamblado de las subunidades en la membrana de los tilacoides (Pushnik y Miller, 1989). En contraste, el deterioro de la actividad respiratoria es prácticamente nulo. Esto indica que la deficiencia de Fe afecta en mayor medida al desarrollo y a las funciones de los cloroplastos que a la función mitocondrial (Pushnik y Miller, 1989) debido a que la etapa final de oxidación en las oxidasas citocromiales de las mitocondrias está catalizada por el cobre y no por el hierro.

Cuando se producen deficiencias de Fe en el vegetal tiene lugar una disminución de los contenidos de clorofilas y β-carotenos (Morales et al., 1990) mientras que la concentración de ciertas xantófilas puede aumentar (Quilez et al., 1992). Este incremento ha sido observado en zeaxantina, violaxantina y anteoxantina (Abadía et al., 1991). El cambio en la composición de los pigmentos en el cloroplasto ante deficiencias de Fe, está relacionado con cambios en la estructura. Así, la mayoría de las xantófilas se encuentran localizadas en la corteza de los cloroplastos y no en los tilacoides (Terry y Abadía, 1986).

Las hojas deficientes en Fe se caracterizan por tener bajos contenidos en azúcares y almidón (Arulanathan et al., 1990). Esto es debido a que la disminución del contenido de clorofilas en hojas cloróticas, reduce el transporte de electrones fotosintéticos, produciendo una disminución en la

concentración y la capacidad reductora de la ferredoxina. Otros de los factores que contribuyen a reducir el contenido de carbohidratos es la disminución de la velocidad en la regeneración de la ribulosabifosfato, que actúa como sustrato para el CO_2 en el ciclo de Calvin (Arulanthan et al., 1990) y en la fijación del CO_2 por unidad de clorofila (Sharma y Sanwal, 1992).

Por otro lado, mencionar que el hierro es esencial para las síntesis de proteínas. Shetty y Miller (1966) encontraron que la clorosis férrica produce una disminución del contenido de proteínas en hojas cloróticas, aunque este efecto es mucho mayor en los cloroplastos que en el citoplasma celular. Perur et al. (1961) observaron que en hojas de maíz cloróticas se producía una disminución del 25% en el contenido de proteínas totales en el citoplasma, mientras que en cloroplastos era del 82% debido probablemente, a que en los cloroplastos tiene lugar la síntesis de mRNA y rRNA y las necesidades hierro son mayores (Spiller et al., 1987). La deficiencia de Fe también afecta al número de ribosomas de las células, de forma que en hojas deficitarias en hierro su contenido se reduce significativamente con respecto al de hojas sanas (Lin et al., 1997). Cabe destacar que en casos muy severos de carencia de Fe también puede inhibir la división celular, lo que provocará una reducción del crecimiento foliar.

El Fe está relacionado con una serie de sistemas enzimáticos que se pueden dividir en hemínicos y no hemínicos. Dentro del grupo de los **sistemas enzimáticos hemínicos**, destacan los citocromos, complejos proteicos hierro-porfirínicos, que son constituyentes de los sistemas rédox en los cloroplastos, en las mitocondrias y en la nitrato reductasa (Clarkson y Hanson, 1980).

Otros de los sistemas enzimáticos hemínicos estarían constituidos por catalasas y peroxidasas (Bar-Akiva et al., 1978; Römheld y Marschner,1991), cuya actividad desciende en situaciones de déficit de Fe. La catalasa facilita la dismutación de H_2O_2 en H_2O y O_2 y junto a la

superóxidodismutasa toma parte en la fotorespiración y en el ciclo de Calvin. Las peroxidasas son abundantes en plantas y catalizan varios procesos. Por un lado, favorecen la detoxificación de H_2O_2 en los cloroplastos y por otro, catalizan la polimerización de fenoles a lignina y suberina en la rizodermis y endodermis de las raíces (Marschner, 1995). Cabe señalar que como hemos mencionado antes, en las raíces deficientes en Fe la actividad de las peroxidasas disminuye, lo que provocará una acumulación de grupos fenólicos en la rizodermis (Sijmons et al., 1985 y Römheld, 1987b).

Los **sistemas enzimáticos no hemínicos** se caracterizan por tener enlaces Fe-S en los que el Fe está coordinado con un grupo tiol de cisteína o con S inorgánico (Römheld y Marschner, 1991). El más conocido de los componentes de los sistemas no hemínicos es la ferredoxina, proteína férrica que actúa como aceptor final de electrones en la cadena de electrones en la fotosíntesis. Su alto potencial rédox le permite reducir sustancias como $NADP^+$, nitrito, oxígeno, sulfato, etc.

Además de la ferredoxina, existen otros sistemas no hemínicos (isoenzimas peróxidodismutasa, aconitasa, xantina oxidasa) que tienen funciones en procesos metabólicos tales como la fotosíntesis, la respiración mitocondrial, el ciclo de los ácidos tricarboxílicos, la fijación de N_2, la reducción de SO_4^{2-} a SO_3^{2-}, etc.

El Fe también activa una serie de enzimas tales como ácido aminolevulínico sintetasa, coproporfirinogeno oxidasa, y juega un papel importante en las síntesis de RNA (Römheld y Marschner, 1991).

Dentro del cloroplasto se almacena Fe en forma de una fosfoproteína denominada fitoferritina, la cual es una proteína multimérica que actúa secuestrando más de $4 \cdot 10^3$ átomos de Fe en forma mineral estable dentro de un recubrimiento proteínico (Andrews et al., 1992), constituyendo una reserva de Fe no tóxica en la célula (Hewitt, 1983).

I.3. MÉTODOS DE CORRECCIÓN DE LA CLOROSIS FÉRRICA.

La clorosis férrica es uno de los principales factores nutricionales limitantes de la producción de los cultivos. Teniendo en cuenta que este problema afecta a gran parte de la zonas de cultivo de la superficie terrestre, las pérdidas económicas que genera son difíciles de calcular. Éste es el motivo por el que durante el último siglo se ha intentado buscar una tecnología que permita erradicar esta alteración nutricional. Sin embargo, aún no se ha encontrado un método que proporcione resultados que sean totalmente satisfactorios. En la actualidad la prevención y corrección de la clorosis férrica se puede atajar a través de dos vías (Chen, 1997):

Mejora y selección genética de cultivos resistentes.

Son muchos los estudios que ponen de manifiesto que la alteración genética de los cultivos permite obtener plantas más resistentes ante las situaciones de déficit de Fe (Han et al., 1994; Viti y Cinelli, 1993; Cinelli et al., 1995; Almaliotis et al., 1995; Han et al., 1998). Esta mejora genética implica la obtención de nuevos clones y genotipos que sean resistentes ante situaciones de carencia de este nutriente evaluando posteriormente su efectividad y obteniendo plantas más eficientes (Cianzo, 1995).

Aunque los primeros estudios indicaban que un único gen era el responsable de la eficiencia de las plantas ante carencias de Fe, estudios más recientes han demostrado que los genes implicados son varios y muy diferentes (Fairbanks, 1997). El uso de marcadores genéticos en semillas de soja resistentes a la clorosis revelan que probablemente sean dos los mecanismos genéticos que determinen la resistencia a la clorosis de esta especie (Lin et al., 1997). Esta resistencia podría ser debida a la distribución y al nivel de actividad de la Fe reductasa (Fairbanks, 1997).

Adición de fertilizantes.

Además del empleo de especies vegetales más eficientes, otro método que permite prevenir y corregir la clorosis férrica es la aplicación de aditivos que actúen como fuente de Fe para las plantas. Estos materiales se clasifican en (Lucena, 1990):

- **Sales inorgánicas de Fe.**

La fuente inorgánica de Fe de mayor uso en la agricultura es el $FeSO_4$ (Mortvedt et al., 1992) sin embargo, su empleo en suelos y sustratos calizos no aporta unos resultados demasiados satisfactorios, ya que estas sales son transformadas de manera rápida en formas no asimilables por la planta y por tanto, anulando su acción fertilizante. Según Mortvedt (1986), la aplicación del sulfato de Fe en bandas resulta más eficaz que la aplicación con espolvoreo. Del mismo modo, este autor también indica que el empleo del sulfato ferroso embebido en geles de poliacrilamida podría incrementar el tiempo que el Fe permanece en la disolución del suelo y en consecuencia, aumentar su efectividad. Por contrario, Natt (1992) no ha obtenido resultados satisfactorios cuando aplica esta sal recubierta con una resina natural.

Tal y como que ocurre cuando las sales inorgánicas se adicionan a suelos calizos, su empleo en sistemas de fertirrigación en los que el agua es rica en carbonatos y/o bicarbonatos, no es la forma más idónea de combatir la clorosis férrica dado que, por las características de este agua de riego, el Fe de la disolución podría precipitar obturando los goteros.

La aplicación de sales de Fe vía foliar ha dado mejores resultados, siempre que se aplique con un tensoactivo y con un mojante adecuado (Lucena, 1990; Sanz et al., 1992; Chen, 1997).

- **Compuestos orgánicos naturales.**

La adición de fertilizantes o sustratos orgánicos puede ser una solución a la clorosis férrica ya que aumentan la disponibilidad del Fe en la disolución del suelo. Así, la aplicación de abono verde en cultivos de arroz produjo un descenso del pH y del potencial rédox del suelo, lo que supuso un aumento de la disponibilidad del Fe para la planta (Sadana y Nayyar, 1997). El uso de compost básico también mejora la toma de Fe por parte de la planta (Dick y Chen, 1997; Malakouti y Kalantari, 1997), debido a que los microorganismos presentes en el compost, producen sideróforos hidroxamato que aumentan la movilidad del Fe en el suelo y por tanto, la cantidad disponible para plantas (Dick y Chen, 1997).

- **Acidificantes del suelo.**

Otra alternativa para prevenir o corregir la clorosis férrica es la adición de disoluciones ácidas al suelo, de esta forma se consigue disminuir el pH y aumentar la movilidad del Fe en el mismo (Mortverdt, 1991). La aplicación de este tipo de aditivos a suelos calizos es eficaz a corto plazo, ya que el poder amortiguador del bicarbonato neutraliza el efecto rápidamente. Singh et al. (1997) muestran que la aplicación de S a este tipo de suelos reduce la clorosis, siendo mejores los resultados si se adiciona con Fe.

La aplicación foliar de disoluciones ácidas en árboles frutales también proporciona buenos resultados, ya que incrementa la disponibilidad de Fe en hojas y la actividad de la reductasa (Tagliavini et al., 1995 y 1997; Wagner y Moog, 1997; Rombola et al., 1997; Moog y Grünewald, 1997). Estudios realizados por Tagliavini et al. (1997) ponen de manifiesto que la pulverización por el envés de las hojas es más efectiva que cuando se realiza por el haz.

Aunque en un principio estos fertilizantes se solían aplicar en forma de S o H_2SO_4, en la actualidad es muy común encontrarlos como mezclas de

soluciones de urea con H_3PO_4 y/o H_2SO_4. De forma que los productos resultantes tienen propiedades distintas de las de sus componentes por separado. Así, el US (urea-H_2SO_4) no es tan corrosivo como cuando se emplea H_2SO_4 sólo.

Cabe destacar que su uso está cada vez más centrado en aquellos cultivos que se desarrollan con sistemas de fertirrigación, ya que la disminución del pH evita la obstrucción de los goteros. Mikkelsen y Jarrell (1987) indican que la aplicación tanto de US como de UP (urea-H_3PO_4) en sistemas de riego localizado pueden ser beneficiosos en aquellos suelos donde tienen lugar deficiencias de Fe, Mn y Zn.

- **Complejos de hierro.**

El uso de complejos de Fe es el método más común para tratar actualmente la clorosis férrica (Lucena, 1990). Estos complejos se pueden dividir en dos grandes grupos, sintéticos y naturales.

El uso de los **complejos sintéticos de hierro** (quelatos) como correctores de la clorosis férrica comenzó en España a finales de los años cincuenta (Carpena, 1957) y hoy en día, son compuestos de gran importancia en la agricultura. Los quelatos de hierro más utilizados son los derivados de los ácidos poliaminocarboxílicos y en especial los FeEDDHA y FeEDDHMA que por su elevada estabilidad, proporcionan la mejor solución al problema de la clorosis férrica inducida por carbonatos (Lucena, 1990). El mayor inconveniente del empleo de estos productos es su elevado precio, lo que provoca que en muchas ocasiones su aplicación no resulte económicamente rentable para el agricultor.

Entre los **complejos naturales** se encuentran aquellos que provienen de compuestos biogenerados que no han sufrido transformaciones industriales, tales como los lignosulfonatos y poliflavonoides. Estas sustancias pueden no resultar eficaces para la

corrección de la clorosis férrica cuando se aplican al suelo, debido a la baja estabilidad de los complejos formados (Lucena, 1990). En cambio, su aplicación foliar sí parece dar buenos resultados (Bitiutsky et al., 1992). El-Fourly et al., (1997) emplearon lignosulfonato y lignopolicarboxilato como tratamiento de la clorosis en plantas de algodón, obteniendo mejores resultados que cuando se realizaba con quelatos sintéticos tales como el FeEDDHA. La aplicación de urea-formaldehido a cultivos de viña deficientes en hierro también fue efectiva para reducir los síntomas cloróticos (Akl et al., 1997). En relación al empleo de aminoácidos, humatos y fulvatos como correctores de las deficiencias férricas, destacar que aportan resultados satisfactorios ya que además de aumentar la solubilidad del Fe en el suelo, también incrementa la capacidad de toma de este nutriente por parte de la planta (Pinton et al., 1999; Cesco et al., 2000; Sánchez, 2002).

I.4. QUELATOS SINTÉTICOS DE Fe.

A la hora de elegir un quelato que sea eficaz para su uso como aporte de Fe al vegetal, se ha de tener en cuenta que su efectividad estará condicionada por las características del mismo, tales como (Brown, 1969):

- Ser estable frente a las reacciones de hidrólisis y precipitación.
- Ser soluble en agua.
- Estar en una forma química que permita ser asimilable por la planta.
- Permanecer inalterable frente a la actividad de los microorganismos del suelo.
- Ser barato.
- No ser tóxico en las cantidades aplicadas.
- Ser de fácil aplicación.
- El catión central no debe ser sustituido fácilmente por otros cationes presentes en el medio.
- No debe fijarse con facilidad en la superficie de los distintos componentes del suelo.

Estas características estarán en parte condicionadas por la forma de aplicación del quelato, que en general suele hacerse mediante:

- Aplicación foliar
- Aplicación al suelo.
- Fertirrigación.

Aplicación foliar.

Existe alguna controversia sobre si la aplicación foliar de los quelatos de hierro puede ser eficaz como medida correctora de la clorosis férrica. Algunos autores como Wallace (1988) y Rashid et al. (1997) están a favor de esta técnica ya que han obtenido que el uso vía foliar de quelatos sintéticos resulta más eficaz que el $FeSO_4$ a la hora de combatir la clorosis férrica. Sin embargo, Potdar y Anders, (1995), Tagliavini et al. (1997), Loupassaki et al. (1997) y Modaihsh (1997) encuentran que la aplicación foliar de $FeSO_4$ produce el mismo efecto que los quelatos sintéticos por lo que interesaría aplicar la sal, dado que el elevado precio de los quelatos, hacen que su empleo no resulte económicamente rentable.

La aplicación foliar de cualquier fertilizante será eficaz dependiendo de una serie de factores que se resumen en la Tabla I.1 (Alexander, 1985). Básicamente todos ellos están relacionados con las características de la especie vegetal, de la disolución empleada y de las condiciones ambientales.

Esta es una técnica que por su elevado coste podría restringir su utilización, pero la aplicación junto con fitosanitarios la abarata, obteniendo buenos resultados. La aplicación de quelatos férricos vía foliar será pues una vía alternativa y/o completaria a la nutrición radicular.

Tabla I.1.Factores que determinan la eficacia de la aplicación foliar de nutrientes (Alexander, 1985).

Planta	Condiciones externas	Disolución
Cera cuticular Edad de la hoja Estomas Células guardas Tricomas Haz de las hojas Envés de las hojas Turgencia foliar Variedad de cultivo Etapa de cultivo Estado nutricional de la planta	Temperatura Luz Fotoperíodo Viento Humedad Sequía Hora del día Potencial osmótico radicular Estrés nutritivo	Concentración Cantidad aplicada Tecnología de aplicación pH Polaridad Higroscopicidad Estabilidad Relaciones entre los nutrientes Surfactantes Calidad de agua Humectantes

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Aplicación al suelo.

Es el método más empleado junto con la técnica de adición a las aguas de riego y el que mejores resultados ha proporcionado.

La aplicación de FeEDTA como fuente de Fe en cultivos desarrollados sobre suelos calizos resulta ineficaz, dado que este quelato no es estable a los valores de pH que presentan estos suelos. Además, Lucena et al. (1988a) demostraron que su ineficacia no se debe únicamente al efecto del pH, sino a un efecto conjunto del pH y de la presencia de Ca^{2+} que provoca que el Fe^{3+} sea desplazado del quelato y precipite en forma de óxido e hidróxidos de Fe insolubles. Natt (1992) sugirió la utilización de fertilizantes de liberación lenta que contienen FeEDTA recubierto de una resina natural que disminuye la inestabilidad de este quelato en suelos calizos, produciendo además una liberación continua de Fe a lo largo de todo el ciclo de cultivo.

A pesar de que los quelatos FeDTPA son más estables que los de EDTA, su empleo en suelos calizos tampoco resulta efectivo, ya que tienden a fijarse en las arcillas y descomponerse (Wallace y Wallace, 1983).

En relación a los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA señalar que son los más eficaces cuando se aplican a suelos calizos (Wallace, 1983). Cuando se compara la efectividad de estos dos productos como correctores de la clorosis férrica, se encuentra que en muchas ocasiones los resultados pueden ser contradictorios. Así, Wallace (1971) afirmó que el FeEDDHMA era menos eficaz que el FeEDDHA. Reed et al. (1988) observaron que no existían diferencias en la efectividad de estos dos quelatos para corregir la clorosis férrica en melocotonero pero que en vid, el FeEDDHA era el más efectivo. Álvarez-Fernández et al. (1996) observaron que la aplicación de un producto de FeEDDHMA presentaba una mayor eficacia que otro producto FeEDDHA para aportar Fe a plantas de tomate desarrollas sobre un suelo calizo. Wallace y Wallace (1992), Hernández-Apaolaza et al. (1995), Álvarez-Fernández (2000) y Cantera et al. (2002) encontraron que esta disparidad de resultados es debida a la gran variedad de formulaciones existentes en el mercado, las cuales presentan riquezas de hierro quelado distintas a las indicadas en las etiquetas e incluso en algunas de ellas, el agente quelante no se corresponde con el declarado por el fabricante. Será por tanto difícil comparar la efectividad de estos dos quelatos en las formulaciones comerciales.

Fertirrigación.

La fertirrigación, también denominada técnica de riego localizado, consiste en la aplicación conjunta de agua y fertilizantes e incluso fitosanitarios a partir de una fuente puntual en torno a la planta que, humedeciendo la zona de la rizosfera, hace posible que el vegetal pueda tomar el agua y los nutrientes necesarios para un crecimiento óptimo.

A la hora de analizar cual es el comportamiento de los quelatos de Fe sintéticos en fertirrigación se han de tener en cuenta dos aspectos fundamentales, por un lado las características del sustrato y de las aguas de riego que se van a emplear a lo largo del desarrollo del cultivo y por otro el funcionamiento de las instalaciones del sistema.

El uso de sustratos y aguas de riego calizos, van a provocar que la utilización de los quelatos FeEDTA y FeDTPA no sea efectiva ya que, como se ha mencionado anteriormente, estos compuestos no son estables frente a las condiciones del medio (pH, concentración de Ca, contenido de arcillas, ...). Por el contrario, los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA por su elevada estabilidad y su fácil solubilidad, son los materiales más utilizados en fertirrigación (Cadahía, 1998b).

En cuanto al funcionamiento de las instalaciones de los sistemas de riego localizado, señalar que los fertilizantes antes de ser mezclados con las aguas de riego, se introducen en tanques de disolución con el fin de preparar lo que se denomina disolución madre. En estos tanques, debido a las elevadas concentraciones en las que se encuentran los diferentes materiales, pueden producirse variaciones de pH que alteren la estabilidad del quelato. Normalmente, la presencia de ácidos minerales va a provocar un descenso del valor de pH por debajo del rango de estabilidad del quelato, pudiendo llegar a su descomposición. Cuando la disolución madre se mezcla con el agua de riego, si éstas son alcalinas, se producen aumentos de pH, alcanzándose valores próximos a la neutralidad que hacen que el quelato se recomponga de nuevo. Estas variaciones de pH afectan a la eficacia del quelato debido en gran medida, a la existencia de nutrientes que compiten con el Fe por la molécula quelante o con el agente quelate por el ión metálico (Bermúdez et al., 1999). Según estos autores, los factores que afectan a la eficacia de los quelatos utilizados en fertirrigación son, además del pH y la presencia de iones competidores, el tipo de quelato y las concentraciones relativas en las que se encuentren los iones competidores con respecto al quelato.

Lucena et al. (1991a) observaron que cuando el pH de la disolución nutritiva descendía hasta pH 1 y posteriormente aumentaba hasta pH 7’5, la estabilidad de FeEDTA se veía muy afectada, de forma que se producía una disminución en la concentración de Fe soluble que era aproximadamente el doble de la encontrada cuando el pH final era 6. Estos resultados se deben

principalmente a que a valores de pH superiores a 6'2, la competencia de Ca^{2+} y Zn^{2+} con el Fe^{3+} se incrementa considerablemente (Lindsay, 1984).

Bermúdez et al. (1999) indicaron que el comportamiento del FeEDDHA y FeEDDHMA frente a los procesos de descomposición-recomposición en disolución nutritiva era diferente, mostrando el primero una menor estabilidad tanto cuando la recomposición tiene lugar hasta pH ligeramente ácidos (4 y 5) como hasta valores de pH neutros (7).

I.4.1. Legislación española y de la CE.

BIBLIOTECA VIRTUAL

La normativa vigente referida a los quelatos de Fe sintéticos de uso en agricultura es la Orden Ministerial del 28 de mayo de 1998 (publicada en el B.O.E. del 12 de julio de 1998), que se corresponde con la directiva de la CE 98/3/CE (D.O.C.E. L.18 del 23/1/98). Según esta orden, los quelatos de Fe deben ser solubles en agua y obtenidos por combinación química de un catión metálico con un agente quelante, deben presentar al menos un 5% de Fe soluble en agua y un mínimo de un 4% en forma quelada. Además en la etiqueta del producto debe indicarse el tipo de agente quelante que se habrá elegido dentro de los autorizados por la directiva UE 76/116/EC, y el rango de pH en el que se garantiza una buena estabilidad del quelato.

Esta orden también regula la comercialización de productos obtenidos por disolución de los quelatos de hierro en agua, y que en algunos casos, pueden ir acompañados de otras sales de hierro. Dichos productos han de tener al menos un 2% de hierro soluble en agua y se ha de especificar el tipo de agente quelante y los aniones de las diferentes sales que pueda llevar.

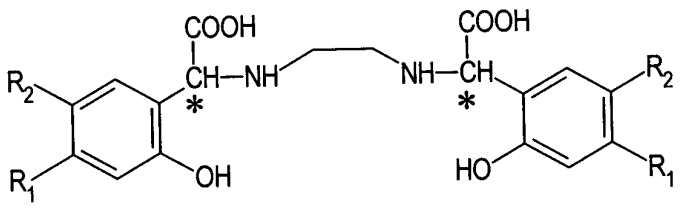
Por otro lado, destacar que de entre los distintos agentes quelates que se pueden usar para obtención de los quelatos sintéticos de hierro, la citada Orden Ministerial únicamente reconoce los siguientes:

- **EDTA:** Ácido etilendiaminotetracético.
- **HEDTA**: Ácido hidroxi-2-etilendiaminotriacético.
- **DTPA:** Ácido dietilentriaminopentacético.
- **EDDHA**: Ácido etilendiamino-di-(o-hidroxifenilacético)
- **EDDHMA:** Ácido etiléndiamino-di-(o-hidroxi-p-metilfenilacético).
- **EDDHCA**: Ácido etilendiamino-di-(5-carboxi-2-hidroxifenilacético).

Todo ellos se encuentran dentro de los denominados poliaminocarboxílicos. Sin embargo, hoy en día existen otros muchos agentes quelantes tales como el EDDHSA, HBED, HBEP, etc..., que proporcionan quelatos de estabilidades parecidas e incluso superiores a los anteriormente citados, pero que su empleo con fines agrícolas aún no ha sido aceptado por la presente legislación.

I.4.2. Agentes quelantes EDDHA y EDDHMA.

El HEDDHA y HEDDHMA son los agentes quelantes más utilizados actualmente en la agricultura, debido a los buenos resultados que aporta en la corrección de la clorosis férrica (Fig.I.8).



R_1 y R_2=H para EDDHA
R_1=CH_3 y R_2=H para EDDHMA
***Carbonos quirales**

Fig.I.8. Estructura de los agentes quelates EDDHA y EDDHMA.

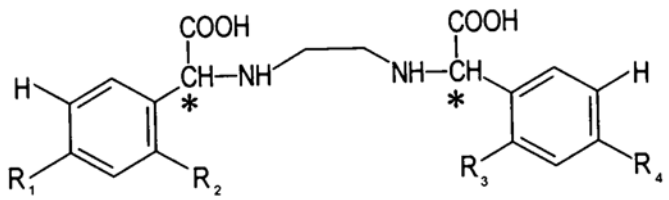
Los primeros en caracterizar el agente quelante EDDHA, fueron Lindsay et al. (1966), llegando a la conclusión de que formaba quelatos de hierro estables en un rango de pH entre 4 y 10, con una constante de estabilidad mayor de 10^{30}. Además se conocía que el EDDHA tiene una gran afinidad por el Fe(III), siendo menor por el Zn(II) y Mn(II) y mucho menor para Ca(II) y Mg(II) (Kroll, 1957).

La síntesis del EDDHA da lugar a la formación de tres isómeros posicionales debido a que el grupo hidroxilo, puede entrar en posición -*orto* o en posición –*para* en el anillo aromático (Fig.I.9):

- **orto-orto EDDHA** (los dos hidroxilos entran en posición -*orto*), conocido como isómero o-EDDHA.

- **para-para EDDHA** (los dos hidroxilos entran en posición -*para*), conocido como isómero p-EDDHA.

- **orto-para EDDHA** (un grupo hidroxilo entra en posición -*orto* y el otro en -*para*).



R_2 y R_3=OH y R_1 y R_4=H isómero orto-orto EDDHA
R_1 y R_4=OH y R_2 y R_3=H isómero para-para EDDHA
R_2 y R_4=OH y R_1 y R_3=H isómero orto-para EDDHA
***Carbonos quirales**

Fig.I.9. Estructuras de los isómeros posicionales del EDDHA.

A la hora de formar el quelato a partir del isómero *orto-orto*, los grupos hidroxilos se encuentran en una posición que favorece la formación del enlace Fe-fenol (Fig.I.9). Esto permite que el Fe pueda formar seis enlaces de coordinación con la molécula de agente quelante (dos enlaces con los átomos de nitrógeno, dos con los carboxilos y dos con los fenoles), dando lugar a una estructura de 5 anillos (2 anillos de 6 átomos y 3 de 5 átomos) muy estable, que hace que el quelato sea efectivo como fuente de hierro para las plantas.

Si el EDDHA tiene los grupos hidroxilos en posición –*para* (Fig.I.9), la formación del enlace Fe-fenol está estéricamente impedida, por lo que el hierro sólo podrá formar cuatro enlaces de coordinación (dos con los átomos de carbono y dos con los átomos de nitrógeno), obteniéndose una estructura de 3 anillos de 5 átomos que es menos estable, y en consecuencia, menos eficaz como fertilizante.

Puede ocurrir que uno de los grupos hidroxilo se encuentre en posición -*orto* y el otro en –*para* (Fig.I.9). En este caso, se forma una estructura de 4 anillos (1 anillo de 6 átomos y 3 de 5 átomos) que da lugar a un quelato menos eficaz que el *orto-orto*, pero más que el *para-para*.

La normativa comunitaria sólo reconoce el isómero -*orto* como quelato aplicable a la agricultura, aunque puede ocurrir que los productos comerciales no contengan un 100% de dicho isómero, lo que provocará que presenten distinta eficacia (Hernández-Apaolaza et al., 2000; Álvarez-Fernández, 2000; Cremonini et al., 2001; Cantera et al., 2002).

El quelante EDDHMA apareció más tarde en el mercado y se diferencia del EDDHA en que incluye un grupo metilo en la posición –*para* de los dos anillos aromáticos (Fig.I.8) (Davenport, 1973). Como el EDDHMA tiene bloqueada la posición -*para* con un metilo, la entrada del grupo hidróxilo en posición –*orto* está favorecida. Esto evita que se produzcan mezclas de isómeros, si bien, en los productos comerciales también se ha

detectado la presencia de diferentes compuestos procedentes de la síntesis del agente quelante que producirán diferencias en su eficacia (Álvarez-Fernández et al., 2002).

En cualquiera de los dos casos (o-EDDHA y EDDHMA), el isómero *orto*, está formado a su vez por dos isómeros ópticos:

- Mezcla d,l-racémica.
- Isómero meso

El isómero meso es ópticamente inactivo y presenta un plano de simetría en la molécula mientras que el isómero d,l-racémico está formado por la mezcla de dos isómeros que difieren en la dirección de desviación del plano de luz polarizada (Lucena et al., 1996).

Cuando el agente quelante compleja al Fe (III), se pueden dar a su vez diferentes disposiciones espaciales (isomería geométrica) (Fig.I.10). El isómero meso del (o-EDDHA), sólo presenta una disposición espacial que corresponde a aquella que posee un fenol en posición ecuatorial con respecto al plano formado por el Fe y los dos N; y el otro fenol en posición axial. Esta disposición debe contener el 50% del Fe (o-EDDHA). Por el contrario, para cada uno de los enantiómeros de la mezcla d,l-racémica, se pueden dar dos disposiciones espaciales diferentes, una en la que los dos fenoles se encuentran en posición ecuatorial y otra en la que los dos fenoles están en posición axial. Esta última disposición es la de menor estabilidad y tan sólo contribuye con un 0’5% del 50% del Fe (o-EDDHA) que se encuentra en forma d,l-racémica.

Si se comparan los pK de ambos isómeros geométricos (Tabla I.2.) se encuentra que para el Fe (o-EDDHA) la mezcla d,l-racémica es 500 veces más estable que el meso (Bannochie y Martell, 1989). Mientras que, en el caso del FeEDDHMA, el isómero meso es más estable que el d,l-racémico (Tabla I.2.) (Ahrland et al., 1990).

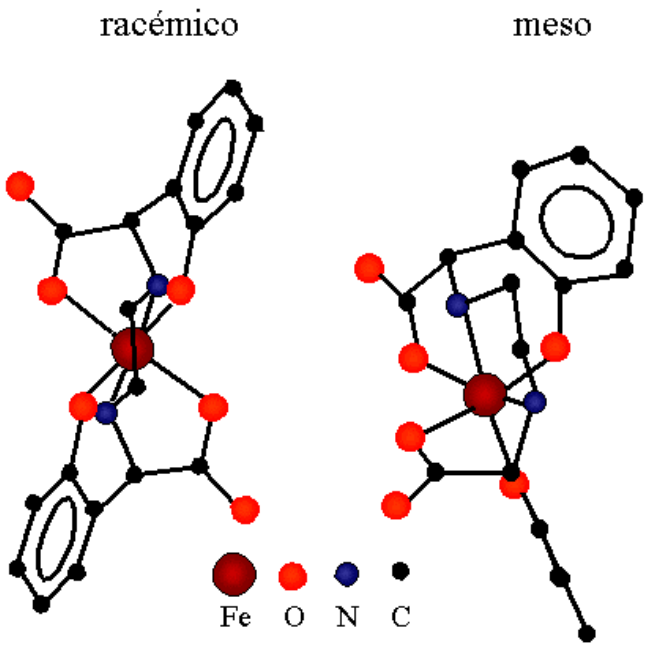


Fig.I.10. Isómeros geométricos de Fe (o-EDDHA).

Tabla I.2. pK de los isómeros d,l-racémico y meso de FeEDDHA y FeEDDHMA (Bannochie y Martell, 1989). (L=EDDHA o EDDHMA)

Log K	rac-EDDHA	meso-EDDHA	rac-EDDHMA	meso-EDDHMA
FeL/Fe+L	35'54	33'28	37'90	39'00

Se han intentado separar los dos isómeros del Fe (o-EDDHA) por diversos métodos. Hill-Cottingham (1962) los separó mediante cromatografía de papel y obtuvo dos bandas, una roja y otra violeta, aunque no pudo asignar que banda correspondía a cada uno de ellos. Ryskiewich y Boka (1962) separaron ambos isómeros mediante

cromatografía en columna, encontrando dos bandas que coincidían con las obtenidas por Hill-Cottingham (1962) mediante cromatografía de papel.

Barak y Chen (1987) a partir de una sal magnésica de FeEDDHA (que sólo presentaba el isómero d,l-racémico (Bailey et al., 1981)), encontraron que la banda roja obtenida mediante cromatografía de papel presenta el mismo tiempo de retención que el isómero d,l-racémico en cromatografía de intercambio iónico. De esta forma, se identificó el isómero d,l-racémico como la banda roja y al meso se le asignó la violeta.

Ahrland et al. (1990), Deacon et al. (1994) y Hernández-Apaolaza et al. (1996) consiguieron separar mediante cromatografía de intercambio iónico los isómeros geométricos del FeEDDHMA. Estos autores encontraron que tanto para el FeEDDHA como para el FeEDDHMA, el espectro de absorción en el UV-Vis de sus correspondientes isómeros geométricos, presentan unos máximos de absorbancia determinados (Fig.I.11).

Como se observa en la Fig.I.11, los espectros UV-Vis de estos compuestos presentan un máximo de absorción a 214 nm que corresponde al anillo de benceno, y otro alrededor de 285 nm asociado a la sustitución *orto* en el anillo (Jaffe y Orchin, 1962). La absorción en la zona del visible difiere un poco entre los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA así como para cada uno de los isómeros, lo que ha permitido la separación e identificación de los mismos. Tanto el FeEDDHA como el FeEDDHMA, presentan un máximo de absorbancia en la zona de espectro visible en torno a 480 nm, típica de los complejos con un enlace Fe-fenol, existiendo una diferencia en torno a 7 nm en la absorbancia de cada uno de los dos isómeros. El FeEDDHA presenta un máximo a 474 nm para el isómero d,l-racémico y a 485 nm para el meso, mientras que el FeEDDHMA, presenta un máximo a 485 nm para meso y otro a 492 nm para el d,l-racémico (Hernández-Apaolaza et al., 1996). Las pequeñas diferencias encontradas entre los valores de los máximos de absorción por distintos autores (Barack y Chen, 1987; Ahrland et al., 1990; Bannochie y Martell, 1991; Hernández-Apaolaza

et al., 1996 y Álvarez-Fernández, 2000) se atribuyen a las condiciones experimentales.

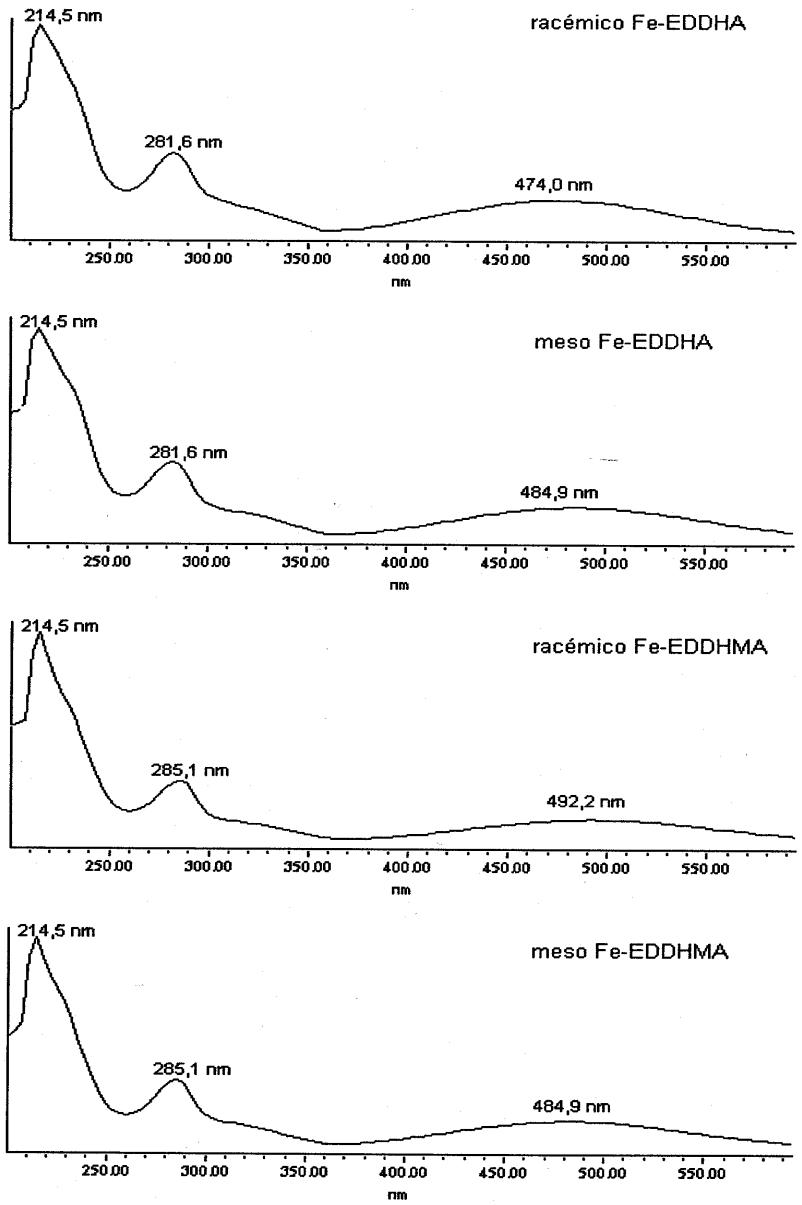


Fig.I.11. Espectros UV-Vis en el rango de 200-600 nm de los isómeros d,l-racémico y meso de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA (Álvarez-Fernández, 2000).

Según Wallace (1983), los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA son eficaces para el aporte de Fe a suelos calizos, debido a que presentan:

- Alta estabilidad a los altos valores de pH que presentan los suelos calizos, ya que son estables hasta pH 10.

- Baja capacidad de intercambio con el Ca.

- Poca fijación con la fracción arcilla del suelo.

- Baja toxicidad.

Por contra:

- Su efectividad disminuye si la concentración de carbonato cálcico es mayor del 30% (Jordá et al., 1987).

- En algunas situaciones forman quelatos de hierro tan estables que existe una competencia con las raíces de las planta por la absorción de Fe (Reid y Crowley, 1984, Lucena et al., 1987b).

- El elevado precio de los quelatos junto con el hecho de que su aplicación deba hacerse varias veces a lo largo del ciclo de cultivo, da lugar a que en muchas ocasiones su empleo no resulte económicamente rentable para el agricultor (Sanz et al., 1992).

- Los quelatos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA presentan distinta efectividad debido a que:

    1. La riqueza de Fe (o-EDDHA) y de FeEDDHMA es inferior a la declarada en las etiquetas y en la mayoría de los casos, por debajo del 4% requerido por la normativa (Hernández-Apaolaza, 1997 y Hernández-Apaolaza et al., 2000; Álvarez-Fernández, 2000). En

cuanto al agente quelante, es frecuente encontrar EDDHSA y EDDHCA en lugar de EDDHA (Álvarez-Fernández, 2000).

2. Poseen una importante fracción de Fe soluble no (o-EDDHA) y no EDDHMA (superior al 2%) que no es estable a los valores de pH de los suelos calizos y cuya naturaleza y estabilidad son poco conocidas (Hernández-Apaolaza et al., 2000; Álvarez-Fernández et al., 2002).

3. En el FeEDDHA aparecen mezclas de isómeros (*orto-orto*, *para-para* y *orto-para*) que presentan distinta eficacia, incluso algunos de ellos no son capaces de remediar la clorosis férrica en plantas (Hernández-Apaolaza, 1997; Cremonini et al., 2001; Álvarez-Fernández et al., 2002).

4. Las formulaciones de FeEDDHMA presentan numerosos isómeros posicionales de la molécula EDDHMA, tales como el EDDH4,6MA, que pueden ser la causa de que los valores de FeEDDHMA declarados sean inferiores a los que en realidad presenta (Álvarez-Fernández, 2000). No obstante, cabe destacar que en general los quelatos EDDHMA, son más puros que los EDDHA (Álvarez-Fernández et al, 1997; Hernández-Apaolaza, 1997; Álvarez-Fernández, 2000).

I.4.3. Eficacia de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA.

Desde el punto de vista de la agricultura, un quelato se puede considerar eficaz siempre que pueda mantener el Fe en una forma asimilable para las plantas, durante un período de tiempo y a una concentración adecuada para cubrir las necesidades del vegetal. En consecuencia, los principales factores que van influir en la eficacia de los quelatos de hierro son los siguientes:

- Estabilidad del quelato férrico.
- Degradación del quelato férrico

- Reactividad del quelato férrico con los componentes del suelo.
- Capacidad de las plantas para tomar el Fe aportado por el quelato.

Estabilidad del quelato férrico.

Los factores que afectan a la estabilidad de los quelatos de Fe en disolución son los siguientes:

➢ **El tipo de agente quelante y de ión metálico.**

Factores como la resonancia, el tamaño del anillo, factores estéricos y cambios de basicidad son dependientes del agente quelante y más concretamente del átomo donador de electrones. En general, la estabilidad del quelato aumenta con el número de anillos formados entre la molécula de quelante y el ión metálico así, los anillos de 5 o 6 átomos son los más estables, siendo los que predominan en los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA.

Los quelatos de hierro también aumentan su estabilidad cuando el número de átomos donadores de electrones disponibles en el agente quelante para coordinarse con el Fe(III) aumenta. Cuando se trata de ligandos hexadentados, como es el caso de EDDHA y EDDHMA, la estabilidad del quelato férrico formado se incrementa con el número de grupos fenólicos disponibles para la coordinación (Ahrland et al., 1990, Álvarez-Fernández, 2000).

➢ **Condiciones del medio.**

La temperatura, la fuerza iónica, el valor de pH, el potencial rédox, la presión parcial de CO_2 y la presencia de otros iones en el medio son factores que afectan a la estabilidad del quelato.

La temperatura y la fuerza iónica.

Cambios en la temperatura pueden disminuir en la estabilidad de los quelatos, ya que afectan al valor de las constantes de estabilidad y de formación de los mismos (Lindsay, 1979). En relación a la fuerza iónica, se debe prestar una especial atención cuando los quelatos férricos se empleen en fertirrigación ya que en estos sistemas, la concentración salina de las disoluciones nutritivas puede variar considerablemente afectando a la estabilidad de dichos quelatos

El valor de pH.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

El pH de la disolución de suelo es uno de los factores que más puede afectar a la estabilidad de los quelatos férricos. Por este motivo, la normativa europea exige que en los envases de los quelatos comerciales se indique el rango de pH en el que se garantiza la estabilidad de dicho producto.

El rango de pH en el que un quelato es estable depende del tipo de agente quelante. Así, los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA lo son en un rango de 4-9 (Norwell, 1991), siendo el primero más estable en el intervalo de pH 4-6, mientras que el FeEDDHMA presenta una estabilidad superior cuando el pH del medio se encuentra entre 8-9 (Hjelte y Aminke, 1989). En consecuencia, ambos quelatos son recomendables para la corrección de la clorosis férrica en suelos calizos o disoluciones nutritivas que presenten valores altos de pH, sin embargo, su uso no es aconsejable para valores ácidos de pH (Lucena et al., 1991a).

En general, los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA se van a descomponer a valores de pH extremos. A valores de pH ácidos, el agente quelante tiende a formar su ácido, con la consiguiente descomposición del quelato.

$$Fe\text{-}L + 4H^+ \leftrightarrows H_4L + Fe^{3+}$$

Bermúdez et al. (1999) realizaron un estudio sobre los procesos de descomposición del FeEDDHA y FeEDDHMA a valores de pH ácido y obtuvieron que este proceso es prácticamente instantáneo y que el porcentaje de quelato descompuesto aumenta a medida que el pH disminuye en un rango de 4 a 1. De esta forma cuando el valor de pH está próximo a 1, la descomposición del quelato es superior al 90% mientras que a pH 4 (valor de pH que se encuentra dentro del rango de estabilidad de estos dos quelatos), el porcentaje de descomposición oscila entre un 2% y un 9%. Estos autores también observaron para un rango de pH entre 1 y 2, el quelato FeDDHMA se descompone más que el FeEDDHA mientras que en el intervalo de pH 3-4, ocurre el efecto contrario. Es de señalar que para valores de pH en torno a 1, el porcentaje de descomposición se ve influenciado por la concentración de quelato en disolución, a mayor concentración menor descomposición. En definitiva, los porcentajes de quelato descompuesto dependen del pH, del tipo de agente quelante y de la concentración de quelato presente en el medio.

A valores alcalinos de pH, la fuerte competencia de los iones OH^- con los agentes quelantes por el Fe^{3+}, da lugar a la formación de hidróxidos férricos insolubles, quedando el quelante libre en la disolución (Lucena, 1986).

$$Fe\text{-}L + 3OH^- \leftrightarrows Fe(OH)_3 + L^{4-}$$

<u>Potencial rédox.</u>

Dado que el Fe presenta dos estados de oxidación (Fe^{3+} y Fe^{2+}), los quelatos férricos se ven afectados por el potencial rédox. Si las condiciones del medio son normales, es decir, existe una buena aireación, la forma predominante del hierro presente en el suelo es Fe^{3+}, siendo este el estado

de oxidación con el que los agentes quelates EDDHA y EDDHMA son capaces de formar quelatos estables (Lehman, 1963).

Presión parcial de CO_2.

Los suelos calizos contienen gran cantidad de Ca^{2+} que puede competir con el hierro por el agente quelante, por tanto, aquellos factores que afecten a la solubilidad del $CaCO_3$ (pH y presión parcial de CO_2), afectarán a la estabilidad de los quelatos férricos. Según Lucena et al. (1987a), en suelos calizos en los que estén presentes quelatos férricos se produce la siguiente reacción:

$$2H_2O + FeL + CaCO_3 \leftrightarrows Fe(OH)_3 + CaL + CO_2 + H^+$$

De esta ecuación se deduce que incrementos en la presión parcial de CO_2 hacen que el Ca^{2+} precipite como $CaCO_3$ y por tanto, que se reduzca la competencia entre el Fe y el Ca por el agente quelante, aumentando la concentración de Fe quelado en el medio.

Del mismo modo, un aumento en la concentración de CO_2 en el suelo provoca una disminución del pH del medio. En el caso de suelos calizos (con valores de pH en torno a 8) este hecho resulta satisfactorio, ya que incrementa la estabilidad de los quelatos férricos.

Presencia de otros iones interferentes.

Cuando los quelatos de hierro se encuentran presentes en disoluciones nutritivas o son aplicados al suelo, tanto el agente quelante como el Fe pueden sufrir la competencia de otros aniones y metales presentes en la disolución. Por tanto, es necesario considerar no sólo la constante de estabilidad del quelato férrico, si no también las constantes de formación de los posibles quelatos de los iones competidores presentes en la disolución del suelo (Tabla.I.3), así como el intervalo de pH para el cual

son estables y las concentraciones relativas de cada uno de estos iones (Lucena,1986).

Tabla.I.3. Constantes de formación de los quelatos EDDHA de los iones presentes en la disolución (Norwell, 1991).

M= metal L= EDDHA	Log Constante de Formación						
Equilibrio	**Ca**	**Mg**	**Fe(III)**	**Cu**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
M+L ⇔ ML	8'2	9'0	35'4	25'0	--	20'7	17'8
M+L+H ⇔ MHL	17'7	18'2	--	33'2	--	28'5	25'8
M+L+2H ⇔ MH_2L	25'1	26'3	--	38'4	--	34'8	32'7

De esta forma se ha observado que la presencia de iones fosfato en el medio produce competencias con el agente quelante por el Fe^{3+}, lo que provoca la descomposición del quelato y la consiguiente formación de fosfatos de hierro insolubles (Tong et al., 1986).

A pesar de que autores como Nabahn et al. (1977) afirman que los cationes Ca y Mg pueden desplazar al Fe del quelato, Jordá (1990) encontró que tras la interacción del FeEDDHA con $CaCO_3$, el Fe^{3+} no era desplazado del quelato por el Ca^{2+}.

Tanto Halvorson y Lindsay (1972) como Tong et al. (1986) observaron que la presencia de iones Cu, Mn y Zn en las disoluciones nutritivas, afecta en mayor o menor medida a la estabilidad del FeEDDHA, ya que estos cationes son capaces de desplazar al Fe^{3+} del quelato, produciendo la formación de los quelatos de estos micronutrientes y la consiguiente precipitación del Fe^{3+} en forma de óxidos de hierro hidratados.

Lucena et al. (1987b) estudiaron cómo variaba la composición de la disolución de un suelo calizo al que se había añadido FeEDDHA, observando que la concentración de Cu en dicha disolución había aumentado

ligeramente mientras que la del quelato férrico había disminuido. Estos autores atribuyeron este comportamiento al hecho de que el Cu podría haber desplazado al Fe del quelato, provocando la precipitación de este nutriente y la formación del CuEDDHA. Resultados similares fueron obtenidos por Álvarez-Fernández et al. (1997), Hernández-Apaolaza (1997) y Álvarez-Fernández et al. (2002) cuando adicionaron al suelo quelatos comerciales de Fe-EDDHA y Fe-EDDHMA.

Por otro lado, en fertirrigación la preparación de la disolución madre y la posterior adición a las aguas de riego puede provocar variaciones de pH que den lugar a procesos de descomposición-recomposición de los quelatos presentes en esta disolución. Bermúdez et al. (1999) realizaron una serie de ensayos sobre el efecto que tenían sobre los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, el que se produjeran estos procesos de descomposición-recomposición en presencia de otros nutrientes, obteniendo que:

- Los iones Ca, Mg, Cu y Zn no afectan al comportamiento de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA en el proceso de descomposición. Por el contrario, el ión fosfato aumenta la descomposición del Fe-EDDHMA a pH 4.

- En cuanto a la recomposición, la presencia de Ca, Mg, Cu, Mn, Ni y Zn en el medio, da lugar a que el porcentaje de quelato recuperado se reduzca, siendo esta pérdida mayor a pH 7 que a pH 4. En contraste, la presencia del ión fosfato reduce las pérdidas de quelato a medida que aumenta el pH de la disolución.

- El ión Cu es el que más afecta al proceso de recomposición de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA.

- De los dos quelatos en estudio, el que sufre mayores perdidas por la recomposición en presencia de otros iones competidores es el FeEDDHA, para todos los valores de pH estudiados.

- Estos autores definen una relación entre la concentración del ión y la concentración de quelato a la que denominan NQ ([ión]/[Q]) y afirman que el efecto de recuperación del quelato tras los procesos de descomposición-recomposición dependerá del valor que alcance esta relación. Así, a medida que la concentración de FeEDDHA o FeEDDHMA aumenta en la disolución, el efecto negativo que los iones competidores provocan en la recomposición del quelato disminuye, necesitándose concentraciones elevadas de estos iones para que se vea afectada la estabilidad de dichos quelatos.

Degradación de los quelatos férricos.

La degradación de los quelatos sintéticos afecta fundamentalmente a la parte orgánica de la molécula (agente quelante) y se debe a la acción de la población microbiana del suelo (biodegradación) y de la luz (fotodegradación).

➢ **Biodegradación.**

La biodegradación se produce en el suelo y afecta al agente quelante ya que disminuye su efectividad como transportador de metales en el suelo. Los factores que influyen en la magnitud y velocidad de la degradación son (Norwell, 1991):

- Resistencia del agente quelante a ser biodegradado
- Concentración del agente quelante
- Metales a los que se encuentra asociado el agente quelante
- Presencia de una adecuada población microbiana
- Temperatura
- Aireación

Los quelatos una vez adicionados al suelo, permanecen durante varias semanas en disolución, esto hace pensar que la degradación de los distintos agentes quelantes no es muy rápida (Hill-Cottingham y Lloyd-Jones, 1957 y 1958; Norwell y Lindsay, 1969), aunque la información existente es muy limitada para quelatos poliaminocarboxílicos, tales como FeEDDHA y FeEDDHMA.

- **Fotodegradación.**

La fotodegradación afecta a los quelatos en disolución, por lo que su efecto suele ser mayor en cultivos hidropónicos y en aguas superficiales que reciben aguas del lavado de zonas agrícolas e industriales, que en los suelos.

Los agentes quelantes que contienen grupos ácidos carboxílicos en su estructura son objeto de fotodegradación cuando éstos se unen al Fe(III) y a otros metales.

La fotorreducción de los quelatos metálicos depende en gran medida del metal quelado, siendo los quelatos de Fe(III) los más fotorreactivos.

Schröder (1964) estudió la fotodegradación del FeEDDHA encontrando que cuando el quelato era sometido a la luz solar directa, su espectro UV-Vis presentaba un máximo de absorbancia alrededor de 300 nm, que está relacionado con la absorción de las quinonas coloreadas que se forman al oxidarse el agente quelante por el efecto de la luz solar. Hernández-Apaolaza (1997) tras exponer diversos productos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA a la luz solar observó un aumento en la absorbancia a 300 nm y un descenso en la absorbancia a 480 nm (absorbancia que está relacionada con el enlace Fe-fenol). Esta autora propone que la fotodescomposición de estos quelatos férricos se produce por oxidación del agente quelante, ya que la adición de H_2O_2 a las disoluciones de quelatos, produce un aumento en la absorbancia a 300 nm tras 24 horas.

Cada vez que se produce la fotorreducción, el agente quelante se va descomponiendo gradualmente, apareciendo un depósito de hidróxido férrico y perdiendo color progresivamente. Hernández-Apaolaza (1997) expuso a la luz del sol disoluciones de quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, y obtuvo que todos los quelatos, independientemente de que se tratase de productos EDDHA o EDDHMA, sufrían una pérdida progresiva del color, pudiendo llegar a la total decoloración, si la exposición fuese más prolongada.

Por esta razón, se recomienda que la manipulación de los quelatos se realice evitando la exposición a la luz, y que cuando sean aplicados al suelo se entierren o mezclen con el mismo, en lugar de aplicarlos sobre la superficie.

- **Degradación de los quelatos frente al tiempo.**

El tiempo es otro de los factores que puede afectar a la estabilidad de los quelatos, si bien, estudios llevados a cabo muestran que las perdidas de hierro en los quelatos almacenados durante un cierto período de tiempo sólo ocurren en productos en disolución mientras que los sólidos no parecen verse afectados. Hernández-Apaolaza (1997) realizó estudios con quelatos comerciales sólidos almacenados durante 25 años y tras medir la concentración de hierro total y hierro quelado, obtuvo que estos productos mantenían las características que se indicaban en la etiqueta, por lo que no es necesario incluir en el etiquetado de los productos sólidos, una fecha de caducidad.

Cuando se analiza el comportamiento de los quelatos FeEDDHA en disolución, Lucena (1986) observa que las pérdidas de hierro que sufren estos quelatos únicamente son atribuibles a la fracción de Fe no (o-EDDHA) que los productos comerciales presentan en su formulación. Del mismo modo, Manzanares (1991) llevó a cabo estudios en los que distintas disoluciones de FeEDDHA eran almacenadas en oscuridad durante 20 días.

En todas ellas sólo se produjeron pérdidas de hierro total. Por el contrario, Álvarez-Fernández (2000) encuentra que la estabilidad de diferentes quelatos FeEDDHA comerciales en disolución acuosa tras un año y medio de almacenamiento en oscuridad y a 30ºC de temperatura, es del 100% tanto para Fe (o-EDDHA) como para el no (o-EDDHA).

En relación al FeEDDHMA señalar que a diferencia de lo estudiado para el FeEDDHA, algunos productos comerciales no son capaces de mantener el FeEDDHMA con el transcurso del tiempo, de forma que tras 120 días de almacenamiento, las pérdidas son superiores al 80% (Álvarez-Fernández, 2000). Por el contrario, el contenido de Fe no (EDDHMA) en estos mismos productos permanece constante, indicando que una vez descompuesto el FeEDDHMA, el Fe permanece en disolución y no precipita en forma de óxido férrico (Álvarez-Fernández, 2000).

Interacción con los materiales del suelo.

Normalmente, cuando los quelatos de Fe entran en contacto con los distintos materiales que constituyen la fase sólida del suelo, suelen producirse reacciones de adsorción y/o de desplazamiento tanto del Fe como del agente quelante por los diferentes iones metálicos presentes en el medio. Una vez se hayan producido estas reacciones, la efectividad del quelato se verá modificada incluso llegando a perderla por completo. Este fenómeno fue detectado en los años 50 por Stewart y Leonard (1954) y Wallace et al. (1955).

La pérdida de la efectividad del quelato por los procesos anteriormente citados y la extensión en la que se produzca, depende de factores tales como (Wallace et al., 1955; Lunt et al., 1956; Hill-Cotingham y Lloyd-Jones, 1957 y 1958; Juárez, 1983; Norwell, 1991):

- Tipo de suelo o sustrato.
- Tipo de agente quelante.

- Tiempo de interacción entre el quelato y el sustrato.
- Concentración del quelato.
- Tipo de ión metálico al que se encuentra unido el agente quelante.
- Temperatura.
- pH.
- Tipo de material con el que esté en contacto.

Wallace et al. (1955), y Norwell (1991) observaron que cuando se adicionan quelatos férricos de EDTA, DTPA, HEDTA, EDDHA o CTDA a diferentes suelos, se producían pérdidas tanto de hierro como de agente quelante. Estas pérdidas dependían del tipo de agente quelate, de forma que oscilaban entre el 7 y 30%. Estos autores destacan que el FeEDDHA es el quelato férrico que sufre una menor adsorción sobre la superficie del suelo. Por otro lado, cuando estos mismos quelatos interaccionan con un suelo arcilloso moderadamente ácido, las pérdidas son superiores a las de los suelos calizos (0-51%), siendo de nuevo el FeEDDHA el menos retenido. Hill-Cotingham y Lloyd-Jones (1957 y 1958) estudiaron la interacción de FeEDTA, FeDTPA, FeEDDHA, FeHEDTA y FeCTDA con suelos calizos durante 30 días, encontrando que la adsorción de los agentes quelantes se produce preferentemente durante el primer día, y que las pérdidas oscilan entre un 10 y un 75 % del total, siendo el EDDHA el que se ha visto menos afectado; datos que confirman los resultados obtenidos por Wallace et al. (1955) y posteriormente por Norwell (1991).

Hernández-Apaolaza (1997) realizó interacciones de productos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA con distintos suelos calizos obteniendo que la retención de Fe quelado en estos suelos es casi despreciable. Sin embargo, para todos los compuestos ensayados, independientemente del tipo de quelato, se producen pérdidas de hasta un 70% del Fe no (o-EDDHA/MA) que estos productos comerciales contienen en su formulación. Resultados que han sido corroborados por Álvarez-Fernández et al. (2002) y Cantera et al. (2002) para estos dos quelatos y para el FeEDDHSA.

Hill-Cotigham y Lloyd-Jones (1957, 1958) y Sánchez-Andréu et al. (1991) comprobaron que la cantidad de quelato adsorbida sobre un suelo es proporcional a la concentración de quelato presente en el mismo de forma que la retención de los quelatos FeEDDHA se incrementa a medida que la concentración de este compuesto aumenta en el medio.

Por otro lado, cuando se realizan interacciones de quelatos con distintos suelos calizos se observa que la disminución de la concentración de quelato también depende del metal al que esté unido el agente quelante. Así, las pérdidas de EDDHA son elevadas cuando está unido a Zn o Mn, mientras que cuando lo está al Fe, son prácticamente despreciables (Wallace y Lunt, 1956; Alboulroos, 1981, Alboulroos et al., 1983).

El efecto de la temperatura sobre la interacción entre los quelatos y los materiales del suelo ha sido estudiado por distintos autores. Juárez (1983) comprobó que la temperatura no parecía influir en la absorción de EDTA sobre montmorillonita sódica y magnésica, aunque el aumento de temperatura podía favorecer la liberación de moléculas de agua retenidas en la arcilla que serían reemplazadas por el agente quelante. Álvarez-Fernández et al. (1997) observaron que la temperatura no afecta al proceso de adsorción de los quelatos FeEDTA, FeEDDHA y FeEDDHMA sobre hidróxido de hierro amorfo, turba ácida, carbonato cálcico y montorillonita-Ca.

Las variaciones de pH también pueden influir en los procesos de adsorción de los quelatos sobre las superficies de carga variable del suelo. Éste es el caso de los óxidos e hidróxidos, los cuales, a valores de pH bajos presentan una carga positiva mientras que a valores de pH altos, la carga es negativa. Esto provoca que como los quelatos poseen una carga superficial negativa, su retención sobre la superficie de los óxidos sea mayor a medida que disminuya el pH, es decir, cuando más positiva sea la carga neta de la superficie del óxido. Hernández-Apaolaza et al. (2001) muestran que la adsorción de FeEDDHA y FeEDDHMA sobre ferrihidrita es

total hasta pH 8 y que a partir de ese valor de pH, la retención disminuye. Esto es debido a que ese valor de pH coincide con el punto isoeléctrico del óxido por lo que para valores de pH mayores a 8, el material se cargaría negativamente y la adsorción del agente quelate sobre el mismo sería nula. Lo mismo ocurre con la interacción de FeEDDHA y FeEDDHMA sobre óxidos de manganeso amorfos en los que la adsorción es total hasta pH 7 y a partir de este valor de pH, disminuye (Hernández-Apaolaza, 1997).

La naturaleza de los distintos materiales que constituyen un suelo va a tener una gran influencia en las reacciones de adsorción y/o desplazamiento del Fe del quelato y por tanto, en la eficacia del mismo a la hora de aportar hierro a la planta. Durante los últimos años se han realizado numerosos estudios en los que se ha tratado de determinar el comportamiento del quelato en el suelo y que materiales edáficos son los más reactivos (Sánchez-Andréu et al., 1991; Norwell, 1991; Álvarez-Fernández, 1995; Hernández-Apaolaza et al., 2001; Álvarez-Hernández et al., 2002). A continuación se describe la reactividad de diferentes quelatos de hierro frente a cada uno de estos materiales por separado.

- **Silicatos.**

Los silicatos se caracterizan por su capacidad de intercambio iónico y su gran superficie específica que puede dar lugar a que los quelatos sufran reacciones de retención superficiales provocando que su eficacia como aporte de Fe a las plantas disminuya. En el caso de la montmorillonita-Ca, también se ha de tener en cuenta que el Ca^{2+} presente en el medio, puede competir con el Fe por el agente quelante, produciéndose la descomposición del quelato férrico.

Hay estudios que ponen de manifiesto la adsorción de los quelatos sobre estos materiales (Wallace y Lunt, 1956 y Lunt et al., 1956). Sin embargo, Norwell (1991) discute la capacidad de adsorción de los quelatos sobre los silicatos, dado que los primeros suelen ser aniones y los silicatos

suelen tener una carga superficial negativa. Sin embargo, Wallace et al. (1983) platean tres posibles mecanismos por los que los quelatos pueden quedar retenidos en la superficie de los silicatos:

1. A pesar de que el quelato presenta una carga neta negativa, puede comportarse como un dipolo en el que la parte positiva sería atraída hacía la superficie del silicato cargado negativamente.

2. El quelato puede sufrir una hidrólisis parcial con los grupos $-O^-$ de los silicatos participando en la coordinación del metal.

3. Un metal situado en el borde de una partícula del suelo puede sustituir al Fe^{3+} del quelato.

Estudios realizado por Hernández-Apaolaza et al. (2001) ponen de manifiesto que la interacción de varios quelatos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA con montmorillonita-Ca, provoca la adsorción de ambos quelatos sobre este material, siendo la retención de FeEDDHA superior a la de FeEDDHMA. Para los dos quelatos en estudio, las pérdidas de Fe quelado corresponden al isómero de menor estabilidad (el isómero d,l-racémico para el FeEDDHMA y el meso para el FeEDDHA). Por el contrario, Álvarez-Fernández et al. (2002) encontraron que la interacción de varios quelatos comerciales de FeEDDHA, FeEDDHMA, FeEDDHSA y FeEDDHCA con montmorillonita-Ca, no produce pérdidas significativas de Fe quelado en ninguno de los diferentes tipos de quelato con los que se ha realizado en ensayo. La diferencia de resultados entre estos autores radica en la relación adsortivo/adsorbente presente en el medio. Así, en el ensayo realizado por Hernández-Apaolaza et al. (2001) ésta relación es el doble de la empleada en los estudios de Álvarez-Fernández et al. (2002). Por lo tanto, el efecto que produzca la montmorillonita-Ca sobre la estabilidad de los quelatos de Fe dependerá en gran medida, de la relación adsortivo/adsorbente.

Cuando se realizan interacciones de diferentes productos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA sobre illita, se observa que la adsorción de ambos quelatos es muy baja en comparación con la encontrada para la montmorillonita-Ca. Sin embargo, mientras que en el FeEDDHA las pérdidas son producidas por la retención los dos diastereoisómeros, para Fe-EDDHMA es el isómero meso el más retenido (Hernández-Apaolaza, 1997).

- **Óxidos e hidróxidos.**

Los óxidos e hidróxidos surgen como consecuencia de procesos de meteorización del suelo por lo que existe una gran variedad de estos compuestos. De esta forma se podrán encontrar óxidos e hidróxidos químicamente puros, bien cristalizados, hidratados, amorfos, de composición indefinida.... Los óxidos más comunes en los suelos son los de hierro, aluminio y manganeso, además de los de silicio y titanio. Los tres primeros aunque no se encuentran en grandes cantidades, presentan una gran superficie específica por lo que tienen una alta capacidad para retener metales y controlar la disponibilidad de los mismos en la disolución del suelo.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la carga superficial de los óxidos e hidróxidos es variable con el pH, siendo positiva para valores de pH bajos y negativa a valores de pH altos. Estos cambios en la carga son debidos a la adsorción de H^+ y OH^-, y varía dependiendo de la concentración de dichos iones en disolución y en consecuencia, con el pH del medio. El pH en el que la carga neta de la superficie es cero se denomina punto cero de carga o punto isoeléctrico. A valores por debajo del punto isoeléctrico, los óxidos e hidróxidos son capaces de adsorber aniones, tales como los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA (Chang et al., 1983). Mientras que por encima del punto isoeléctrico, pueden adsorber cationes. En ambos casos, los iones podrán ser retenidos sobre la superficie o ser incorporados dentro de la estructura de los óxidos (Schwertmann y Taylor, 1989).

En estudios realizados por Hernández-Apaolaza (1997) en los que se llevaron a cabo interacciones de quelatos comerciales de FeEDDHA y de FeEDDHMA con ferrihidrita (óxido de hierro), óxido de manganeso, hidróxisulfato de aluminio, hidroxisulfato de cinc y tenorita (óxido de cobre) se obtuvieron los siguientes resultados:

- La ferrihidrita es la que tiene una mayor interacción con los quelatos, produciendo un descenso considerable de la concentración de Fe quelado en la disolución. La adsorción de FeEDDHA es menor que la de FeEDDHMA. En cuanto a los isómeros, el más retenido es el que presenta una menor constante de estabilidad. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Álvarez-Fernández et al. (2002) para este mismo sustrato.

- En el caso de hidroxisulfato de aluminio, la retención del quelato es escasa. Los únicos valores que parecen verse afectados son los de Fe no quelado, pero quizás las pérdidas no sean debidas a un proceso de adsorción, si no un proceso de precipitación.

- La interacción de los quelatos FeEDDHA con óxido de manganeso, produce pérdidas tanto de Fe (o-EDDHA) como de Fe no (o-EDDHA), reteniéndose predominantemente el isómero meso. Por el contrario, los quelatos FeEDDHMA presentan únicamente pérdidas de Fe no (EDDHMA).

- Los resultados obtenidos de la interacción de los quelatos con hidroxisulfato de cinc y tenorita, parecen indicar que las importantes pérdidas de quelato son consecuencia de un desplazamiento del Fe por el Zn y el Cu, en lugar de un proceso de retención superficial. En ambos casos, las pérdidas de Fe no quelado son mínimas lo que es indicativo de que una vez descompuesto el quelato, el Fe permanece en disolución.

- **Carbonato cálcico.**

En los suelos donde suelen aparecer los problemas de clorosis férrica las concentraciones de $CaCO_3$ son elevadas. La presencia de este compuesto va a provocar un considerable aumento del pH así como elevadas concentraciones de Ca^{2+} del medio. Ciertos autores como Dyanad y Sinha (1979) y Loeppert (1986) afirman que la principal razón por la que el Fe soluble desparece de la disolución del suelo es la presencia de Ca, el cual puede desplazar al Fe del quelato de forma que, a los valores de pH del medio (7'5-8'5), este nutriente precipita en forma de óxido e hidróxido insolubles.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Por el contrario, Jordá et al. (1987) encontraron que la interacción de Fe-EDDHA comercial en suelos con un contenido en $CaCO_3$ que variaba entre en 40 y el 60%, producía una retención en torno al 40% del Fe quelado presente en disolución, proponiendo que el mecanismo de dicha retención consiste en la adsorción del quelato sobre la superficie del sustrato. En posteriores investigaciones, Jordá (1990) estudió el comportamiento de los quelatos FeEDDHA estándar tras la interacción con $CaCO_3$-SiO_2 encontrando que a pH 8'4 no se produce la adsorción del quelato sobre la superficie del sustrato mientras que a pH 9'6 sí lo hace. El hecho de que no se haya generado un incremento en el contenido de Ca en disolución, hace pensar que la reacción de adsorción se produce tras la hidrólisis parcial del quelato.

Por un lado, Lahav y Hocheberg (1975) observaron que no tienen lugar reacciones de adsorción ni de descomposición del quelato sobre el $CaCO_3$, tanto en condiciones anaerobias como aerobias durante un período de dos meses.

Del mismo modo, Gárate y Lucena (1991) encontraron que la interacción de disoluciones de FeEDTA y FeEDDHA con dos suelos calizos

(29’7% y 1’2% de $CaCO_3$ respectivamente), no produce pérdidas de Fe quelado para el FeEDDHA aunque sí de Fe-EDTA.

Hernández-Apaolaza (1997) tras realizar interacciones entre $CaCO_3$ y distintos productos comerciales de FeEDDHA y FeEDDHMA, no encuentra una retención significativa de los isómeros de estos quelatos, ni del Fe no (o-EDDHA) y Fe no EDDHMA que estos productos comerciales presentan en su formulación, resultados que coinciden con los obtenidos por Álvarez-Fernández et al. (2002)

- **Constituyentes orgánicos.**

La presencia de materia orgánica en suelos puede ayudar a combatir la clorosis férrica, ya que disminuye el pH del medio (con lo que incrementa la solubilidad de los óxidos e hidróxidos de Fe), y actúa como agente quelante del hierro libre en disolución. Sin embargo, la materia orgánica también puede disminuir la estabilidad de los quelatos férricos, bien porque éstos sean adsorbidos sobre su superficie, o bien porque formen complejos con el Fe que sean más estables que los formados con los agentes quelantes.

La adsorción de los quelatos férricos sobre materia orgánica ha sido descrita por muchos autores. Así, Elgala et al. (1971) encuentran en el FeEDDHA tiene cierta capacidad para unirse a compuestos producto de la degradación de la materia orgánica.

Tras realizar interacciones de FeEDTA y FeEDDHA sobre turba ácida (pH 4’0) y turba encalada (pH 6’6), Garate y Lucena (1991) encontraron que los quelatos de FeEDTA son estables a valores ácidos de pH y sobre sustratos orgánicos mientras que los FeEDDHA no lo son.

Lucena et al. (1991b) realizaron interacciones de FeEDDHA con turba, turba encalada y enarenado durante 15 días, observando que la retención

del quelato en los primeros días de interacción era considerable en todos los casos, mientras que pasado este tiempo, la concentración de hierro recuperada se igualaba a la adicionada inicialmente, debido a que se había llegado a la saturación de los lugares de adsorción.

En interacciones de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA sobre turba se observan elevadas retenciones (Hernández-Apaolaza et al., 2001). La adsorción de FeEDDHA es mayor que la de FeEDDHMA, siendo los isómeros menos estables (meso para el FeEDDHA y d,l-racémico para el FeEDDHMA) los más retenidos. Este resultado tiene dos posibles explicaciones. La primera sería que la adsorción se realizara por una competencia entre el agente quelante y la materia orgánica por el metal. De esta forma, sería lógico que el isómero menos estable fuese el que presentara mayores tasas de adsorción. La segunda sería considerar que la adsorción se produce a través de un proceso electrostático. Así, el isómero con menor constante de formación daría quelatos menos ácidos que presentarían una mayor afinidad para ser adsorbidos por la materia orgánica (Hernández-Apaolaza, 1997)

Álvarez-Fernández et al. (2002), tras realizar interacciones de quelatos comerciales de FeEDDHA, FeEDDHMA, FeEDDHSA, FeEDDHCA sobre turba encontraron que se producen retenciones de FeEDDHA y FeEDDHMA, datos que coinciden con los obtenidos por Hernández-Apaolaza et al. (2001). Por el contrario, esta autora observa que debido al mayor carácter ácido que presentan los quelatos FeEDDHSA y FeEDDHCA su retención sobre la turba es despreciable.

Capacidad de las plantas para tomar el Fe aportado por el quelato.

A la hora de realizar la elección de un quelato férrico que sea eficaz para corregir la clorosis debemos tener en cuenta factores como la estabilidad de dicho quelato, las condiciones del medio y la reactividad con los materiales edáficos, que condicionarán su capacidad para mantener el Fe en la disolución del suelo. Sin embargo, no podemos olvidar que el tipo

de quelato a utilizar debe hacerse en función del cultivo, ya que como hemos visto en secciones anteriores, existen distintos mecanismos por los que las plantas pueden captar el Fe de la disolución en situaciones de carencia de este nutriente. Así, aunque un quelato se muestre muy eficaz para mantener el Fe en disolución, puede que no lo sea tanto a la hora de suministrar Fe a un cultivo determinado.

Es de destacar que aunque es un hecho de mostrado que las plantas pueden tomar el Fe procedente de los quelatos sintéticos, todavía no se conoce con total certeza el mecanismo por el cual tienen lugar. Lindsay y Schwab (1982) sugieren que en el caso de plantas de estrategia I, la acción de la Fe(III)-quelato reductasa turbo podría reducir el Fe (III) del quelato férrico a Fe(II). Esta reducción provocaría una desestabilización del quelato que daría lugar a su disociación, liberándose por un lado el agente quelante y por otro al Fe(II) que sería absorbido por la raíz.

Lucena et al. (1988b) indican que en plantas de estrategia I, sería aconsejable emplear un quelato férrico que fuese más estable que el correspondiente quelato ferroso, para de este forma evitar la competencia entre el agente quelante y el vegetal por el Fe^{2+}. Además, los quelatos férricos que presente una mayor afinidad por la Fe(III)-quelato reductasa turbo serán más eficaces.

Chaney (1989) trabajando con cacahuetes, estudió la cinética de reducción de varios quelatos férricos con constantes de estabilidad muy diferentes, encontrando que no existe una aparente relación entre la constante de Michaelis (K_m) y la constante de formación del quelato. Sin embargo, las V_{max} descienden a medida que la constante de formación aumenta.

El uso de quelatos de hierro para evitar la clorosis en plantas de estrategia II es menos frecuente que en plantas de estrategia I, ya que la respuesta de las primeras ante situaciones de déficit hierro es mucho más

efectiva. Sin embargo, en el caso de que se realice la adición de dichos quelatos a este tipo de cultivos, sería conveniente que se limitase a productos de estabilidad intermedia, capaces de ceder el Fe a los fitosideróforos segregados por las raíces del vegetal (Lucena et al., 1988b).

I.5. QUELATOS NATURALES DE Fe.

Como se ha comentado en el Apartado.I.3 uno de los aditivos que se puede emplear como fuente de Fe para las plantas son los complejos naturales de Fe. De entre los diferentes compuestos que pueden actuar como agentes complejantes del Fe, nos centraremos en las sustancias húmicas las cuales tienen la ventaja de que además de su capacidad para formar complejos con este nutriente también presenta todos los beneficios que la materia orgánica puede ejercer tanto en el suelo como en el vegetal.

I.5.1. Definición y fraccionamiento de la sustancias húmicas.

Las sustancias húmicas son sustancias orgánicas que comprenden un grupo de compuestos difícilmente clasificables de color amarillo a negro, de elevado peso molecular, muy resistentes al ataque microbiano, de naturaleza coloidal y propiedades ácidas, cuya composición y estructuras son muy complejas y varían dependiendo de su origen, del método de extracción,... (MacCarthy et al., 1990; Stevenson, 1994).

Dentro de la sustancias húmicas se distinguen tres fracciones que se podrían clasificar como (Stevenson,1994):

- **Humina**, es aquella fracción que es insoluble en agua a cualquier pH.

- **Ácidos húmicos**, es aquella porción de la sustancias húmicas que es soluble en medio básico e insolubles en medios ácidos.

- **Ácidos fúlvicos**, se definen como la fracción que es soluble a cualquier valor de pH.

Estas fracciones presentan diferentes propiedades físicas y químicas. Así en la Figura.I.12, se observa que los ácidos fúlvicos tienen un menor peso molecular, mayores contenidos de oxígeno y menores de C y N, y un menor grado de polimerización que los ácidos húmicos (Calace et al., 2000). También son la fracción más ácida y con mayor C.I.C. (Stevenson, 1994) debido a que como se verá más adelante, los ácidos fúlvicos presentan un mayor contenido en grupos carboxílicos e hidroxílicos (Steelink, 1985).

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL HERNANDEZ

Con respecto a las huminas, destacar que es la fracción menos estudiada de las sustancias húmicas y que se caracterizan por tener una menor actividad tanto química como geológica, que los ácidos húmicos y fúlvicos (Ayuso, 1995). Las húminas estarían constituidas por ácidos húmicos de alta condensación que se encuentran fuertemente unidos a la parte mineral del suelo.

1.5.2. Composición y estructura.

El estudio de la composición y de la estructura de las sustancias húmicas ha sido objeto de atención de numerosos investigadores, ya que debido a su heterogeneidad y complejidad, la obtención de fórmulas exactas presenta una gran dificultad.

El análisis elemental es uno de los métodos más usuales en la caracterización de las sustancias húmicas y proporciona información sobre el contenido de C, H, N, O, S y P en las mismas, lo que permite establecer los límites para una posible composición molecular, describir su comportamiento geoquímico y distinguir entre diferentes tipos de sustancias húmicas. En la Tabla.I.5 se muestran los intervalos más usuales de la composición elemental, aunque se ha de tener en cuenta que estos valores

se pueden ver afectados por numerosos factores como el pH, el material de partida, la vegetación, la edad del suelo e incluso por los métodos de extracción y fraccionamiento del material húmico (Stevenson, 1994).

Fig.I.12. Propiedades de las sustancias húmicas (Vivas, 2001).

Tabla.I.5. Intervalos usuales para la composición elemental de las sustancias húmicas (Steelink, 1985).

Elemento	Ácidos húmicos (%)	Ácidos fúlvicos (%)
Carbono	53’8-58’7	40’7-50’6
Oxígeno	32’8-38’3	39’7-49’8
Hidrógeno	3’2-6’2	3’8-7’0
Nitrógeno	0’8-4’3	0’9-3’3
Azufre	0’1-1’5	0’1-3’6
Fósforo	0’1-1	0’1-1

Una forma de completar la información que puede aportar el análisis elemental de una sustancia húmica es mediante el cálculo de las relaciones atómicas O/C, H/C y N/C. De este modo la relación O/C para los ácidos húmicos suele ser de 0’5, mientras que en los ácidos fúlvicos este valor se centra en 0’7 (Senesi y Lofredo, 1999). Estas diferencias son índices de que en los ácidos fúlvicos el contenido de grupos funcionales oxigenados es superior al de los húmicos. Del mismo modo, la relación H/C presenta un valor aproximado de 1’0 para los ácidos húmicos y de 1’4 para los fúlvicos, lo que refleja el menor carácter alifático de los primeros (Senesi y Lofredo, 1999).

La reactividad de las sustancias húmicas, y en consecuencia los efectos que podrán causar sobre el suelo y las plantas, están en función del tipo y contenido de grupos funcionales presentes en las mismas. En la Tabla.I.6 se muestran la gran variedad de grupos funcionales que tienen las sustancias húmicas. Los más frecuentes son los grupos fenólicos, alcohólicos, quinónicos y cetónicos (Stevenson, 1994) aunque la presencia de grupos nitrogenados también está ampliamente demostrada (Varanini y Pinton, 1995).

En la Tabla.I.7 se recoge la distribución de los distintos grupos funcionales en los ácidos húmicos y fúlvicos. Como se observa, en la fración fúlvica la cantidad de grupos de carácter ácido (-COOH y –OH) es superior a

la de la húmica (Stevenson, 1994; Schnitzer, 1990). Por el contrario, es esta última la que presenta un mayor porcentaje de uniones tipo C=O. En relación al contenido en grupos metoxilo, destacar que es muy similar para estas dos fracciones.

Tabla.I.6. Grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas (Stevenson, 1994).

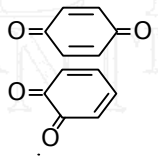
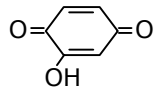
Amino	$-NH_2$	**Anhídrido**	$R-CO-O-CO-R^*$
Amina	$R-CH_2-NH_2$	**Imina**	R-CHNH
Amida	$R-CO-NH_2$	**Imino**	=NH
Alcohol	$R-CH_2-OH$	**Éter**	$R-CH_2-O-CH_2-R^*$
Aldehído	R-CHO	**Ester**	$R-COOR^*$
Carboxilo	R-COOH		
Carboxilato	$R-COO^-$	**Quinona**	
Enol	R-CH=CH-OH		
Cetona	$R-CO-R^*$		
Ceto-ácido	R-CO-COOH	**Hidroxiquinona**	
Carbonilo insaturado	-CH=CH-CHO	**Péptido**	R-CH(NH2)-NH-CH)COOH)-R

Tabla.I.7. Distribución de grupos funcionales oxigenados en SH (meq/100g) (Stevenson, 1994).

Grupos funcionales	Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos
Acidez total	560-890	640-1420
COOH	150-570	520-1120
OH acídicos	210-570	30-570
OH alcohólicos y débilmente ácidos	20-490	260-950
C=O cetónicos y quinónicos	10-560	120-420
OCH_3	30-80	30-120

A pesar de que a lo largo de los años se han propuesto diferentes modelos estructurales para la sustancias húmicas, ninguno de ellos ha resultado totalmente satisfactorio. Sin embargo, el desarrollo de modernas técnicas analíticas como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la resonancia de espín electrónico, la pirólisis-espectroscopía de masas, difracción de rayos X,...., junto al apoyo de la informática, han permitido obtener un conocimiento más preciso de las estructuras (Schulten, 1996; Piccolo et al., 1998; Monteil-Rivera et al., 2000; Mahieu et al., 2000). Estudios realizados por Schulten (1996) encuentran que estas estructuras se componen de una gran cantidad de anillos aromáticos unidos por largas cadenas alquílicas de diferente longitud, que dan lugar a un esqueleto flexible que puede enlazarse a otros componentes orgánicos. La unión de estos bloques estructurales daría como resultado la formación de complejas macromoléculas cuyas dimensiones podrían oscilar entre unos pocos cientos de miles de Da para los ácidos fúlvicos, hasta varios cientos de miles para los húmicos (Calace et al., 2000).

En la Fig.I.13 se muestra la conformación de un pentadecámero de un ácido húmico propuesta por Schulten (1996). En ella se puede ver que dicha estructura está formada a partir de tres unidades pentámeras de ácido húmico en la que las bolas blancas corresponden a átomos de hidrógeno, las azules a átomos de carbono, las negras a átomos de nitrógeno y las rojas a átomos de oxígeno. De esta representación se deduce que se trata de un complejo que estaría formado por 11.370 átomos, con una masa molecular de 84.607’88 g/mol y cuya composición elemental podría ser $C_{4.728}H_{5.223}N_{75}O_{1.344}$.

Como es de suponer existen algunas diferencias entre las estructuras que presentan los ácidos húmicos y los fúlvicos. En general, la fracción fúlvica tiene un menor porcentaje en aromaticidad (25% frente al 35-40% de los ácidos húmicos) y una mayor carga negativa y polaridad (Varanini y Pinton, 1995).

En resumen, se podría decir que las estructuras de las sustancias húmicas estarían formada por un esqueleto central con muchos huecos y un gran números de grupos funcionales que harían posible su interacción tanto con los componentes del suelo como con las plantas.

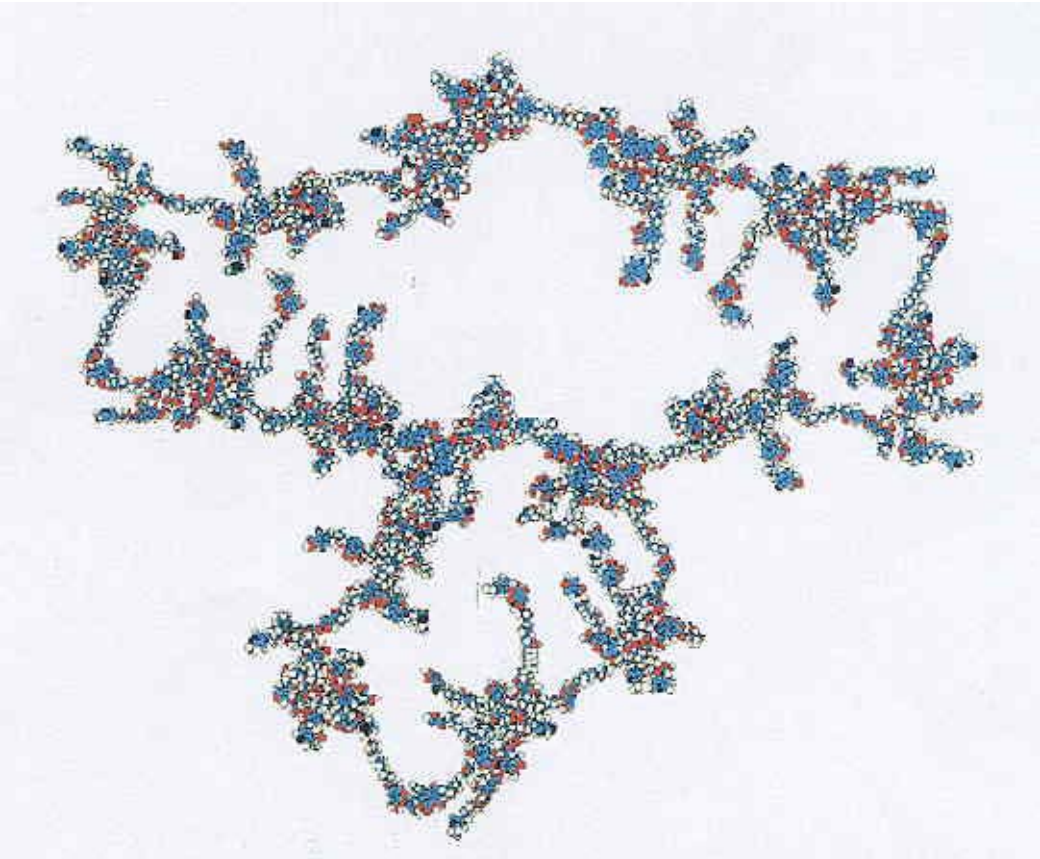


Fig.I.13 Estructura química tridimensional para un ácido húmico propuesta por Schulten (1996).

I.5.3. Efectos de las sustancias húmicas.

Son muchos los autores que han puesto de manifiesto la incidencia de la materia orgánica, y más concretamente de las sustancias húmicas, en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo y en el crecimiento y desarrollo de las plantas (Chen y Aviad, 1990; Piccolo et al., 1992; Stevenson, 1994; Varanini y Pinton, 1995 y 2000; Pinton et al., 1998 y

1999; Ramos, 2000; Vivas 2001; Sánchez, 2002). En consecuencia, a las sustancias húmicas se les podrían asignar una serie de efectos que se pueden agrupar en:

- **Efectos indirectos**, influyen y modifican las propiedades físicas, químicas y biológicas que determinan la fertilidad de un suelo.
- **Efectos directos**, actúan en el vegetal con un comportamiento hormonal.

En la Tabla.I.8 se describen más detalladamente algunos de estos efectos.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL D

Tabla.I.8. Efectos de las sustancias húmicas en el desarrollo vegetal.

Efectos Indirectos	Efectos directos
-Capacidad tampón o buffer. -Contribución a la CIC del suelo -Mejora de la estructura del suelo. -Incremento de la población microbiana. -Transformación de sustancias y elementos en el suelo. -Suministro de nutrientes.	-Aumento de la permeabilidad de las membranas celulares. -Efecto sobre los mecanismos de toma de nutrientes. -Regulación del desarrollo vegetal.

El que se puedan causar tales efectos y la extensión en la que se produzcan dependerá de la naturaleza, del peso molecular, y del contenido en grupos funcionales que presenten las distintas fracciones que componen las sustancias húmicas así como de la especie vegetal, su edad y su estado nutricional (García, 1990; Piccolo et al., 1992).

En este caso, únicamente nos centraremos en los diferentes mecanismos por los que las sustancias húmicas pueden incidir indirectamente en la nutrición vegetal, es decir, en aquellos que modifiquen

las propiedades del suelo. Sin embargo, antes de detallar de forma más exhaustiva el papel de las sustancias húmicas en la fertilidad de un suelo, es conveniente señalar que para que se produzcan tales efectos, en la mayoría de los casos, es necesario el aporte de grandes cantidades de estos productos.

Capacidad tampón o buffer.

Como se ha visto en la sección anterior, los ácidos húmicos y fúlvicos son compuestos que presentan un carácter de polielectrolito y que poseen un gran número de grupos carboxilo e hidroxilo que pueden sufrir procesos de disociación-asociación. Este hecho dará lugar a que dichos compuestos puedan regular el pH de los suelos con un contenido adecuado en sustancias húmicas, impidiendo que se produzcan cambios bruscos del mismo (Stevenson, 1994; Barón et al., 1995).

Aunque no se conoce con exactitud cual es la contribución exacta de las sustancias húmicas a la capacidad tampón total de un suelo, se estima que puede ser considerable.

Contribución a la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) del suelo.

La importancia de esta propiedad en la fertilidad del suelo, radica en que permite retener numerosos nutrientes (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) en una forma fácilmente disponible para las plantas y evitando las pérdidas por lavado.

La posibilidad de ionización de ciertos grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas tales como COOH, OH fenólicos y alcohólicos, imidas, etc, provocan que entre el 25 y el 90% de la CIC de un suelo dependa del contenido de materia orgánica del mismo. Aunque, se ha de

tener en cuenta que como la cantidad de M.O. aumenta con el contenido de arcilla, la CIC no puede ser atribuida exclusivamente al efecto de la M.O.

La CIC se incrementa con el grado de humificación de los materiales y con el pH del suelo, ya que a medida que aumenta el valor de pH también lo hace la ionización de los grupos funcionales ácidos (Stevenson, 1994). Por lo general, los ácidos húmicos adsorben cationes polivalentes y para iones con igual valencia, los menos hidratados serán los que presenten una mayor energía de adsorción (Stevenson, 1994).

Mejora de la estructura del suelo.

La presencia de materia orgánica en un suelo va influir en la obtención de una estructura desarrollada y estable, ya que favorece la formación y estabilización de los agregados en el suelo, lo que supondrá un incremento en la capacidad de retención de agua y una buena aireación del mismo y por tanto, que el medio sea más idóneo para el crecimiento de las plantas (Ibarra et al., 1979; Fortún et al., 1989; Canarutto et al., 1996; Piccolo y Mirabella, 1997).

Incremento de la población microbiana.

Las sustancias húmicas presentes en el suelo van a actuar como fuente de energía de la población microbiana del suelo, incrementado tanto el número de microorganismos como la actividad de los mismos (Murzakow, 1988; Lizarazo, 2001). Este hecho favorece una serie de procesos tales como la mineralización y húmificación de los materiales orgánicos, la fijación biológica del nitrógeno, la hidrólisis de esteres fosfatos, la reducción de elementos como el Fe, etc.., que contribuirán en una mayor disponibilidad de nutrientes para el vegetal y en una mejora de las condiciones físicas del suelo.

Transformación de sustancias y elementos del suelo.

Las sustancias húmicas son capaces de formar radicales oxigenados muy oxidantes (superóxido, hidrogenosuperóxido) especialmente a través de sus radicales quinónicos y semiquinónicos (Jurcsik, 1994) (Fig.I.14).

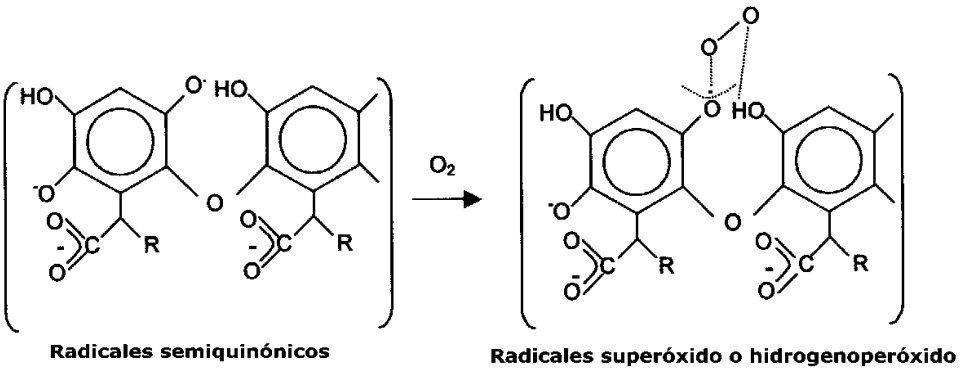


Fig.I.14. Formación de radicales oxigenados por las sustancias húmicas (Jurcsik, 1994).

Estos oxidantes pueden actuar de dos formas, por un lado pueden transformar sustancias orgánicas como los fitosanitarios, lo que afectará a su bioactividad, persistencia y biodegradabilidad (Chen et al., 1990; Genevini et al., 1994; Senesi y Lofredo, 1994) y por otro lado, puede provocar la reducción de metales. Así, se ha observado que aquellas bacterias anaeróbicas que no pueden reducir directamente el Fe (III), transfieren electrones a otros medidadores externos tales como los ácidos húmicos que actúan como catalizadores químicos de la reducción biológica de este ión e incluso de formas oxidadas de manganeso (Sunda y Kieber, 1994). Del mismo modo, Lovely et al. (1998) han encontrado que los grupos quinónicos de los ácidos húmicos de bajo peso molecular pueden actuar como transportadores de electrones entre las reacciones parciales biológicas y químicas (oxidación del sustrato y reducción del hierro), favoreciendo la reducción de Fe(III) por bacterias reductoras de hierro.

Suministro de nutrientes.

Las sustancias húmicas pueden incidir en el contenido de nutrientes disponibles para el vegetal de dos formas:

- **Mineralización de compuestos orgánicos.**

Mediante el proceso de mineralización microbiana que la materia orgánica sufre en el suelo, se liberan al medio diferentes elementos minerales tales como N, P y S (Akinremi et al., 2000).

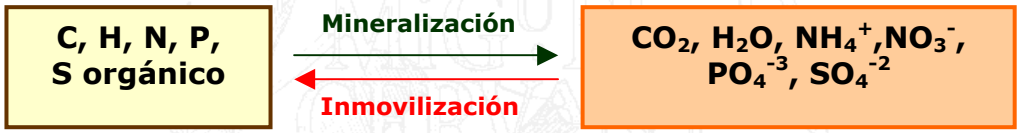


Fig.I.15. Esquema de la transformación de la materia orgánica de un suelo.

Akinremi et al. (2000) observaron que la adición de sustancias húmicas al suelo producía mejoras en los niveles foliares de N, P en cultivos de trigo, judías y en el nivel de S en cultivos de nabos. Del mismo modo, Barón et al. (1995) también encontraron que la adición de sustancias húmicas provocaba un estímulo en la absorción de N y P en plantas de trigo cv. *Cajame*, que se reflejaba tanto en los análisis foliares como en los del grano. En consecuencia, estos resultados deben ser producidos por una combinación de los efectos indirectos que incrementan la disponibilidad de estos nutrientes en la disolución del suelo así como, de los efectos directos que las sustancias húmicas producen en las plantas, aumentando la capacidad de absorción de dichos elementos por las mismas (Akinremi et al., 2000).

En relación al P, Juárez y Sánchez-Andréu (1996) indican que la liberación de fosfato durante el proceso de mineralización de las sustancias

húmicas, da lugar a un abastecimiento continuo de P, con una mínima exposición a los distintos mecanismos de retención en suelo.

- **Formación de complejos o quelatos.**

Uno de los factores por los que las sustancias húmicas pueden influir en la fertilidad del suelo es por su capacidad para formar complejos con algunos cationes polivalentes tales como Cu, Mn, Zn, Fe, Ca, ... (Brun et al., 1994; Stevenson, 1994; Sánchez-Andréu et al., 2000). La formación de estos complejos órgano-metálicos tiene algunos efectos de gran interés:

- Incrementa la solubilidad de los metales en el suelo. Este hecho facilita los procesos de meteorización de los constituyentes del suelo, incidiendo en la mayor disponibilidad de nutrientes para la planta (Albuzio et al., 1994; Varanini y Pinton, 1995; Pinton et al., 1998; Cesco et al., 2000; Varanini y Pinton, 2000) y en los procesos de desarrollo y evolución de los suelos.

- En ciertas condiciones reducen los contenidos de determinados elementos hasta niveles no tóxicos. Esto se produce cuando los complejos floculan o cuando la retención se produce sobre superficies orgánicas. Este hecho resulta de gran interés en el caso de suelos contaminados por metales tóxicos tales como Pb y/o Cd (Wang et al., 1997).

La capacidad de las sustancias húmicas para formar complejos con cationes polivalentes se debe a su alto contenido en grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, que contienen pares de electrones sin compartir que les permiten establecer varias uniones entre el ión metálico y la molécula orgánica (Chen, 1996). La facilidad de estas sustancias para formar dichos complejos así como la estabilidad y solubilidad de los mismos, dependerá del contenido en grupos funcionales y del tamaño molecular de las distintas fracciones implicadas (Linehan, 1985).

Como ya se ha mencionado antes, los ácidos fúlvicos presentan un menor peso molecular y un mayor contenido de grupos ácidos que los ácidos húmicos, lo que les permite formar complejos solubles. Así, Cesco et al. (2000) establecen que la adición de sustancias húmicas de bajo peso molecular a diferentes tipos de suelos (vertisol, alfisol y leptosol) provoca la solubilización de cantidades importantes de Fe en los mismos. Estos autores indican que en el caso del alfisol, la aplicación de las sustancias húmicas en una concentración de 1'7 mmol de C/L aportan unos resultados comparables a los que se obtendrían si se adicionasen 100 μM de DTPA. Para los otros dos suelos en estudio, la adición de sustancias húmicas parece ser más eficaz que los quelantes sintéticos a la hora de solubilizar Fe del medio. Por otro lado, Pandeya et al. (1998) observaron que la adición de Fe-fulvatos al suelo incrementaba el coeficiente de difusión del este nutriente a través de dicho suelo, confirmando que estos complejos podrán desplazarse con relativa facilidad hacia la zona de la rizosfera y actuar como fuente de Fe para las plantas. Por el contrario, los ácidos húmicos por su elevado peso molecular formarán complejos más insolubles que podrán actuar como una reserva de Fe fácilmente disponible para los agentes quelantes presentes en el suelo tales como sideróforos y fitosideróforos (Stevenson, 1994), impidiendo la hidrólisis del Fe y por tanto su precipitación como óxidos e hidróxidos insolubles, sobre todo en el caso de medios alcalinos (Varanini y Pinton, 2000).

Lucena y De la Torre (1994) desarrollaron un modelo matemático que describe la capacidad de los ácidos fúlvicos para formar complejos con los iones metálicos para diferentes relaciones entre las concentraciones metal/ácido fúlvico en un amplio rango de pH. Según este modelo, los ácidos fúlvicos presentan una gran capacidad para la formación de complejos cuando la relación metal/ácido fúlvico es pequeña, mientras que cuando esta relación aumenta, la capacidad de formación de estos complejos disminuye.

Si se considera un mecanismo de transporte de metales desde la fase sólida del suelo hacia las raíces similar al propuesto por Lindsay y Schwab (1982) para los quelatos sintéticos, los ácidos fúlvicos podrían actuar de manera similar. Cuando los ácidos fúlvicos se aproximan a la fase sólida del suelo, si la relación de concentraciones metal/ácido fúlvico es pequeña, las moléculas movilizan el Fe desde la fase sólida formando complejos solubles con el ión metálico. Este complejo se transportaría por difusión hasta la rizosfera donde el Fe podría ser reducido y tomado por las plantas, disminuyendo o eliminando los posibles síntomas de clorosis en el vegetal (Chen et al., 1994 y Chen, 1996). Las sustancias húmicas coloidales también pueden contribuir en este mecanismo de transporte del Fe hacia la rizosfera, aunque su movimiento en el suelo será más lento que las formas solubles.

Pinton et al. (1998) observan que las sustancias húmicas pueden movilizar Fe procedente de un hidróxido de Fe insoluble mediante la formación de complejos solubles que incrementan considerablemente la concentración de este ión en la disolución y que reducen e incluso eliminan los síntomas cloróticos en plantas de pepino.

Por otro lado destacar que las sustancias húmicas también puede incrementar la movilidad del P en el suelo a través de la formación de complejos sustancia húmica-metal-fosfato (Martínez et al., 1984). Bermúdez et al. (1993) encontraron que la adición de sustancias húmicas comerciales junto a un fertilizante fosforado granulado de liberación lenta, producía un aumento en la biodisponibilidad de P en suelo calizos.

I.5.4. Sustancias húmicas comerciales.

Actualmente en el mercado español existe una gran variedad de productos denominados enmiendas húmicas, ácidos húmicos o sustancias húmicas (De Liñan, 2003). Se presentan como sólidas y líquidas, siendo el porcentaje de estas últimas muy superior al de las sólidas. Sus orígenes son

muy diversos, aunque la gran mayoría proceden fundamentalmente de leonarditas, restos vegetales y turbas.

La normativa vigente referida a las sustancias húmicas es la orden del 28 de Mayo de 1988 sobre fertilizantes y afines que desarrolla el Real Decreto 72/1988 de 5 de Febrero, modificado por el Real Decreto 877/1991, de 31 de Mayo. Según esta normativa se podrán comercializar como:

- **Enmiendas húmicas sólidas** todos aquellos productos sólidos que adicionados al suelo mejoren las propiedades físicas, químicas y biológicas del mismo, cuyo contenido de extracto húmico total sea superior al 5% y presente como mínimo un 3% de ácidos húmicos.

- **Ácidos húmicos líquidos**, todos aquellos productos en disolución acuosa obtenidos por tratamiento o procesados de turbas, lignitos o leonarditas, con un contenido mínimo de extracto húmico total de un 15% y un 7% de ácidos húmicos.

- **Materia orgánica líquida**, productos en disolución o en suspensión obtenidos por tratamiento o procesado de un material de origen animal o vegetal, con un contenido mínimo de un 30% de materia orgánica total.

Los estudios realizados en los últimos años indican que, si bien la naturaleza y composición de las sustancias húmicas comerciales obtenidas de distintos materiales más o menos húmifcados, no son idénticas a las presentes en los suelos, aguas, etc, sus mecanismos de formación son similares y la mayoría de los parámetros analíticos presentan valores bastante parecidos. Malcolm y McCarthy (1986) compararon las características de siete sustancias húmicas comerciales de distintos orígenes con las de cinco sustancias naturales, encontrando que existen marcadas diferencias estructurales entre ellas, sin embargo, son parecidas en cuanto

a su composición. Estos autores destacaron que la importante falta de información que se tiene sobre las fuentes, los métodos de extracción, y otros posibles tratamientos a los que son sometidos las sustancias húmicas comerciales, puede dar lugar a que estos productos se comporten de forma diferente a las sustancias húmicas presentes en el suelo o en el agua, en lo que a su acción agronómica se refiere.

Los resultados sobre los efectos que las sustancias húmicas comerciales ejercen sobre el crecimiento de las plantas son a veces contradictorios (Pokorná et al., 1963; Ron y Marschner, 1983; Visser, 1986; Miele et al., 1986). Así, se ha encontrado que la aplicación de sustancias húmicas comerciales de distintos orígenes, produce efectos negativos tanto en el desarrollo de plantas de orégano, tomillo y albahaca como en la toma de nutrientes por las mismas (de Kreij y Basar, 1995). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones ponen de manifiesto el efecto positivo de las sustancias húmicas comerciales sobre la planta. En estudios realizados por Adani et al. (1998) muestran que la adición de sustancias húmicas comerciales a plantas de tomate cultivadas en hidroponía, produce aumentos en el crecimiento de las raíces y de los tallos, similares a los encontrados para sustancias húmicas naturales (Aso y Sakai, 1963; Miele et al., 1986; Chen y Aviad, 1990). Estos autores también observan un mejor estado nutricional en la planta sobre todo en lo que a la nutrición férrica se refiere, encontrando resultados similares a los obtenidos cuando el Fe se aplica en forma de FeEDTA. Sánchez (2002) encontró que la adición conjunta de quelatos FeEDDHA y sustancias húmicas comerciales al suelo de cultivo, incrementa la capacidad de toma del Fe en plantas de tomate, en vid y en cítricos. Ramos (2000) y Vivas (2001) indican que la aplicación foliar de sustancias húmicas comerciales de distintos orígenes a plantas de tomate y pimiento, producen estímulos en el desarrollo vegetal, así como un efecto bioprotector ante situaciones de estrés salino.

Como podemos observar la mayoría de las investigaciones se centran en los efectos directos que estos productos tienen sobre el crecimiento y

desarrollo de las plantas así como en su efecto bioprotector, sin embargo, también se han observado efectos positivos en cuanto a la influencia que las sustancias húmicas comerciales pueden provocar en la fertilidad de los suelos de cultivo. Así, Olmos et al. (1998) encontraron que la adición de 11 sustancias húmicas comerciales a diferentes suelos calizos provocaba un aumento en la cantidad de Fe, Mn, Cu y Zn solubilizado con respecto a los controles.

Por último es de señalar que en muchas ocasiones los efectos negativos de las sustancias húmicas comerciales son debidos a la elevada dosis en la que estos compuestos se adicionan a los cultivos (Ramos, 2000).

MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS.

De lo expuesto en el apartado de Introducción se deduce que:

- Actualmente, el método más eficaz para la corrección de la clorosis férrica es la adición de quelatos sintéticos, y en especial los FeEDDHA y FeEDDHMA. Cuando estos compuestos son utilizados en sistemas de fertirrigación puede que las posibles variaciones de pH que tienen lugar en los tanques durante la preparación de la disolución nutritiva, produzcan procesos de descomposición-recomposición del quelato. La presencia de los demás nutrientes que componen dicha disolución, puede afectar a la estabilidad de los quelatos (Bermúdez et al., 1999) por lo que se propone:

  A. *Cuantificar, mediante un estudio cromatográfico, en qué medida se ven afectados los isómeros de FeEDDHA y de FeEDDHMA cuando están en presencia de cada uno de los iones que constituyen la disolución nutritiva por separado, y se producen procesos de descomposición-recomposición del quelato.*

  B. *Establecer como afecta a la estabilidad de dichos isómeros, la presencia conjunta de todos los iones que componen una disolución nutritiva de uso común en fertirrigación.*

- Por otro lado, las plantas superiores han desarrollado una serie de mecanismos que ante situaciones de deficiencia de Fe incrementan la disponibilidad de este nutriente en el medio. En base a esto se plantea la siguiente cuestión: Cuando a plantas con clorosis férrica se les aplique FeEDDHA, ya que sus isómeros presentan distinta estabilidad, ¿la toma de Fe será preferentemente en forma de alguno de los dos isómeros que constituyen este quelato? y si es así,

¿dependerá de la estrategia que presente el vegetal?. A fin de dar respuesta a estas cuestiones se plantea:

C. *Cuantificar la toma del Fe procedente de los isómeros d,l-racémico y meso que componen el quelato FeEDDHA por plantas de estrategia I y plantas de estrategia II.*

- A pesar de que los quelatos FeEDDHA son el método más eficaz para la corrección de la clorosis férrica en suelos calizos, su elevado precio junto con el inconveniente de que deben hacerse aplicaciones sucesivas durante todo el ciclo de cultivo, hacen que en algunos casos su utilización no resulte económicamente rentable para el agricultor. Sin embargo, el hecho de que las sustancias húmicas tenga numerosos efectos en la toma de nutrientes, nos hace plantear:

D. *Si la aplicación conjunta de quelato y sustancias húmicas, podría incrementar el tiempo que el Fe permanece en forma disponible para las plantas en la disolución del suelo, de manera que se pueda reducir el número de aplicaciones que deben hacerse durante un ciclo de cultivo y en consecuencia, disminuir el gasto que supone para el agricultor.*

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

III. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

III. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.

El apartado experimental de este trabajo de investigación se divide en 3 experiencias (Fig.III.1):

- **Experiencia I.** De acuerdo con lo propuesto en los objetivos A y B del apartado II, la finalidad de esta primera experiencia fue evaluar la estabilidad de los isómeros que componen los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA cuando son empleados como aporte de Fe a las plantas en sistemas de fertirrigación. Esta experiencia se dividió a su vez en un ensayo preliminar (Ensayo O) (Fig.III.1) en el que se realizó la síntesis y caracterización de los quelatos que intervinieron en el estudio, y en tres ensayos posteriores (Ensayos 1, 2 y 3) (Fig.III.1). En el Ensayo 1 se determinó el efecto que tiene sobre la estabilidad de los isómeros de FeEDDHA y FeEDDHMA, el que se lleven a cabo procesos de descomposición-recomposición del quelato a distintos valores de pH, en presencia de los diferentes nutrientes que se emplean para preparar una disolución nutritiva por separado (Objetivo A). En el Ensayo 2, se estudió como afecta la presencia conjunta de todos cationes que componen una disolución (Objetivo B). El Ensayo 3 se desarrolló como consecuencia de los resultados que se habían obtenido en los ensayos anteriores. Así, se trató de establecer si el comportamiento de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA es diferente dependiendo de si los cationes competidores se adicionan a la disolución nutritiva en forma de cloruros o en forma de nitratos y sulfatos.

- **Experiencia II.** Con la segunda experiencia se trató de dar respuesta a las cuestiones planteadas en el objetivo C. En un cultivo hidropónico y utilizando dos plantas de estrategia I (tomate y pimiento) y dos de estrategia II (trigo y avena), se estableció si existen preferencias en cuanto a la toma del Fe procedente de los dos isómeros que constituyen el quelato FeEDDHA (Objetivo C).

- **Experiencia III.** El objetivo de esta última experiencia fue determinar si la adición conjunta de quelatos FeEDDHA y de sustancias húmicas comerciales, aumentaba la eficacia de estos quelatos para mantener el Fe en forma disponible para las plantas durante una mayor intervalo de tiempo. Del mismo modo que en la experiencia I, esta experiencia se dividió en un ensayo preliminar en el que se caracterizaron los diferentes materiales en estudio (Ensayo O) (Fig.III.1), y un segundo ensayo (Ensayo 1) (Fig.III.1) en el que se realizaron interacciones de mezclas quelato-sustancia húmica con distintos materiales edáficos y suelos de cultivo, estableciendo la evolución del Fe en disolución y la posible solubilización de otros nutrientes (Objetivo D).

MIGUEL DE CERVANTES BIBLIOTECA VIRTUAL

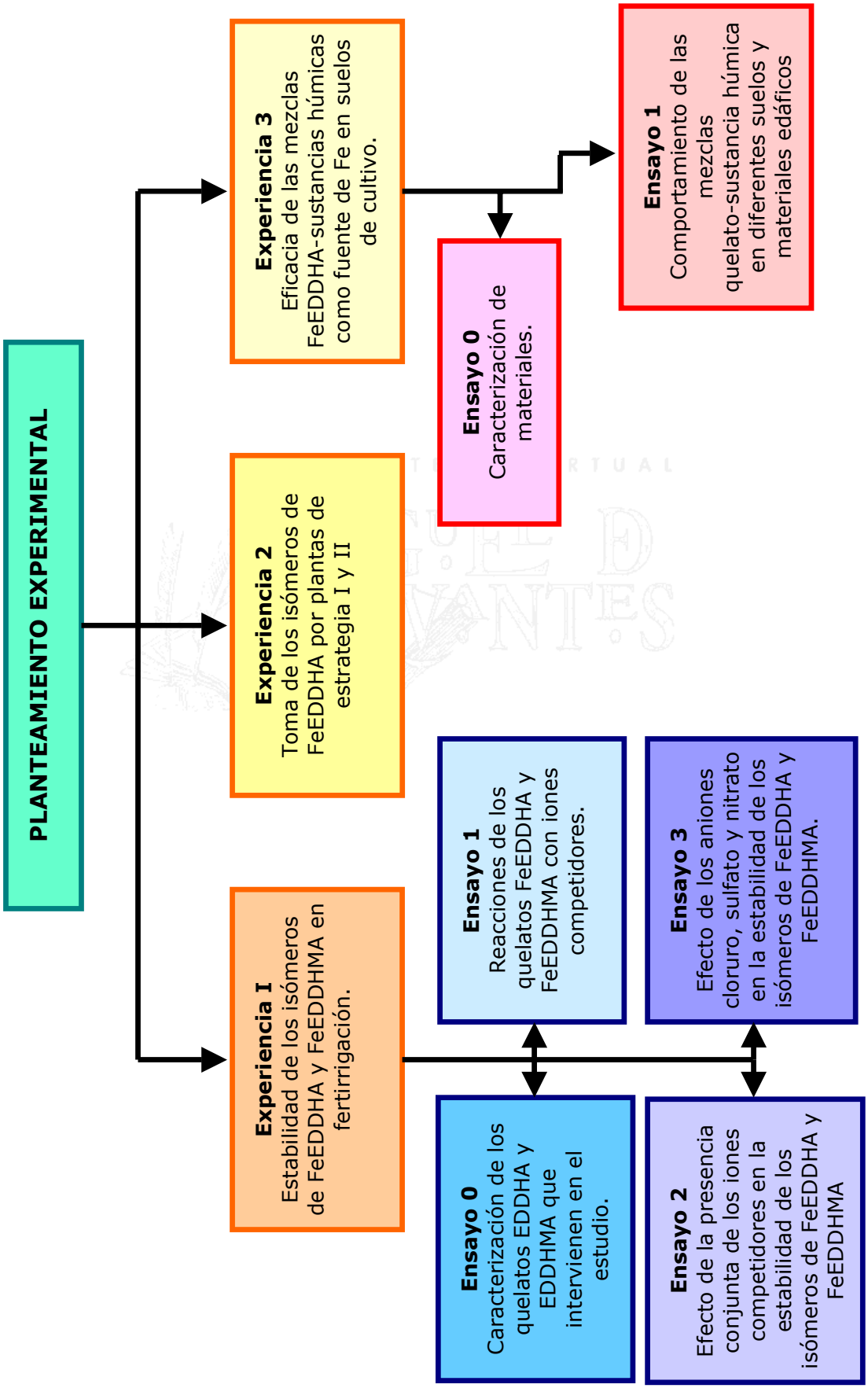


Fig.III.1. Planteamiento experimental.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

IV. EXPERIENCIA I

IV. EXPERIENCIA I. ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA EN FERTIRRIGACIÓN.

El uso de los quelatos de hierro como correctores de la clorosis férrica es cada vez mayor en fertirrigación, pero esta práctica de cultivo puede suponer un riesgo para la estabilidad del quelato y por tanto, para su eficacia como aporte de Fe a la planta (Cadahía, 1998a).

En las instalaciones en las que están implantados sistemas de fertirrigación, antes de que los fertilizantes se adicionen a las aguas de riego, se procede a la preparación de la disolución madre. En esta disolución, las concentraciones en las que se encuentran los distintos nutrientes son elevadas lo que puede llevar a que sino se realiza una adecuada gestión del sistema, se produzcan descensos de pH que hagan que el quelato se descomponga. Cuando la disolución madre es mezclada con las aguas de riego se formará la disolución nutritiva que saldrá por los goteros, la cual sufrirá un aumento de pH hasta valores próximos a la neutralidad. Este aumento del pH dará lugar a la recomposición del quelato férrico que se hubiese descompuesto durante la preparación de la disolución madre. Estudios realizados por Bermúdez et al. (1999) ponen de manifiesto que la presencia de otros nutrientes en el medio producen, en mayor o menor medida, reducciones en la concentración del quelato que se recupera tras los procesos de descomposición-recomposición, que dependen de la relación nutriente/quelato (NQ) y del pH.

Por otro lado, como se ha indicado en la introducción, los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA están formados por dos isómeros de diferente estabilidad (Bannochie y Martell, 1989, Ahrland et al., 1990), por lo que se supone que serán afectados de forma diferente por la reacción de descomposición-recomposición.

Basándonos en estos datos se propone estudiar el efecto que tienen sobre los isómeros de FeEDDHA y FeEDDHMA, la presencia de distintos iones que compiten con el Fe por el agente quelante o con el agente quelante por el Fe, tanto cuando están por separado como cuando se encuentran todos juntos en la disolución nutritiva, a las concentraciones y los valores de pH que según los resultados obtenidos por Bermúdez et al. (1999), son los que causan un mayor efecto en dicha reacción.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

IV.1. ENSAYO 0: CARACTERIZACIÓN DE LOS QUELATOS EDDHA Y EDDHMA QUE INTERVIENEN EN EL ESTUDIO.

En este ensayo previo se sintetizaron y caracterizaron los quelatos de Fe y de diferentes iones competidores (Cu, Zn, Mn, Ni,...) que sirvieron como patrones en los ensayos que se realizaron posteriormente.

También se cuantificaron los contenidos reales de Fe quelado y total de los quelatos comerciales que se emplearon en los Ensayos 1, 2 y 3 que comprenden la Experiencia 1 así como, la posible presencia de algunos micronutrientes que suelen añadirse a la formulación de estos productos.

IV.1.1. Materiales y Métodos.

V.1.1.1. Síntesis de los patrones.

A la hora de sintetizar los quelatos de Fe que se utilizaron como patrones, no se pudo encontrar en el mercado agente quelante EDDHMA libre con una pureza apta para permitir su elaboración. Por esta razón únicamente se realizó la síntesis del quelato de FeEDDHA al que denominaremos FeEDDHA estándar.

<u>FeEDDHA estándar.</u>

Para preparar el quelato FeEDDHA estándar se disolvió en agua bidestilada el ácido EDDHA (Sigma, E4135) con una cantidad equivalente de NaOH (para análisis-ACS-ISO, Panreac) con el fin proporcionar un medio básico y facilitar la disolución del compuesto. Una vez disuelto, se añadió el Fe(III) en forma de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Panreac) en cantidad suficiente para obtener una concentración de quelato de hierro de $1'79 \cdot 10^{-3}$ M. Para ello, se adicionó un 105% molar de la sal frente al 100% molar de HEDDHA, asegurando así la quelación completa. Una vez obtenida la disolución de quelato, se ajustó a pH 6 con HCl 1:1 (para análisis-ACS-ISO, Panreac) y se

dejó reposar durante 24 horas para que precipitase el exceso del ión adicionado, protegiéndolo de la luz y guardándolo en un lugar refrigerado (Hill-Cottingham, 1962). Pasado este tiempo, se filtró con filtros de 0'45 μm (Osmonics) y se ajustó al volumen deseado con agua ultrapura.

Quelatos EDDHA de los iones competidores.

Para poder determinar si los procesos de descomposición-recomposición de los quelatos FeEDDHA en presencia de los iones competidores producen la formación de los quelatos de dichos iones se realizó la síntesis de CuEDDHA, ZnEDDHA, CaEDDHA, MgEDDHA, MnEDDHA y NiEDDHA, siguiendo el mismo procedimiento que para el FeEDDHA pero partiendo de la siguientes sales: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ todas ellas de Panreac, que se adicionaron en una cantidad suficiente para conseguir quelatos de la siguiente concentración: CuEDDHA $5 \cdot 10^{-3}$M; ZnEDDHA $1'79 \cdot 10^{-3}$M; CaEDDHA 0'375 M; MgEDDHA 0'135 M; NiEDDHA $1 \cdot 10^{-2}$ M; MnEDDHA $5'37 \cdot 10^{-5}$ M. Las concentraciones a las que se prepararon los diferentes quelatos se determinaron en función de la máxima concentración a la que los cationes metálicos se adicionaron en las disoluciones nutritivas que se emplearon en ensayos posteriores.

Quelatos EDDHMA de los iones competidores.

Con el fin de obtener al menos la forma de los cromatogramas de HPLC de los quelatos de CuEDDHMA, ZnEDDHMA, NiEDDHMA, CaEDDHMA, MgEDDHMA y MnEDDHMA se preparó una disolución de FeEDDHMA comercial la cual se llevó a pH 12 con NaOH (para análisis-ACS-ISO, Panreac) y se dejó reposar durante 48 horas para que el Fe precipitase, protegiéndola de la luz y en un lugar refrigerado. Pasado este tiempo, la disolución se filtró con filtros de 0'45 μm (Osmonics) y se ajustó a pH 6 con HCl 1:1 (para análisis-ACS-ISO, Panreac). Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica se determinó la concentración de Fe. Este proceso se

repitió hasta que se eliminó todo el hierro, quedando así el agente quelante EDDHMA libre. Cuando se obtuvo el EDDHMA, se prepararon los quelatos de Cu, Ni, Zn, Ca, Mg y Mn del mismo modo que se habían realizado los de EDDHA.

IV.1.1.2. Caracterización de los patrones.

Una vez sintetizados los patrones, se sometieron a análisis mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) siguiendo el método descrito por Lucena et al. (1996). La identificación de cada pico se llevó a cabo mediante la realización de un espectro UV-Vis en el rango 200-600 nm. Además, el área de estos picos se utilizó como referencia a la hora de determinar la concentración de Fe quelado y de cada uno de los isómeros obtenidos tras los procesos de descomposición-recomposición.

La fase móvil utilizada en el estudió cromatográfico se preparó adicionando 20 mL de hidróxido de tetrabutilamonio al 40 % (p/v) (Acros), a 650 mL de agua ultrapura. Posteriormente, se ajustó a pH 6 con HCl 1:1 (para análisis-ACS-ISO, Panreac), ya que las fases móviles neutras son adecuadas para mantener la estabilidad de los quelatos, y a continuación se adicionaron 300 mL de Acetonitrilo (para HPLC, Scharlau FEROSA). Finalmente, se ajustó el volumen a 1 L y se filtró a través de filtros de 0’22 μm (Osmonics).

Todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura y se filtraron previamente a ser inyectadas en la columna con filtros de 0’22 μm (Osmonics). Se empleó un columna Chromspher C_{18}, siendo el volumen de inyección de 20 μL y la velocidad de flujo de 1’5 mL/min.

IV.1.1.3. Caracterización de los quelatos comerciales.

De la gran variedad de quelatos que existen hoy en día en el mercado español se seleccionaron dos, un quelato FeEDDHA que de acuerdo con su

etiqueta contiene un 6% de hierro en forma quelada, y otro constituido por FeEDDHMA y que presenta un 6'5% de hierro quelado soluble en agua.

Determinación de la concentración de Fe, Cu, Mn y Zn total en los productos comerciales.

Se prepararon disoluciones de los dos quelatos comerciales (FeEDDHA y FeEDDHMA) de una concentración 20 mg de Fe/L teniendo en cuenta que de acuerdo con la etiqueta, contienen un 6% y un 6'5% de hierro quelado respectivamente. De estas disoluciones se tomaron 10 mL a los que se añadió 1 mL de HCl 1:1 para destruir el quelato y después se determinó, mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (Philips PU 9100), los contenidos Fe, Cu, Mn y Zn. Las muestras se analizaron por triplicado.

Determinación de la concentración de hierro quelado en los productos comerciales.

Basándonos en el porcentaje de Fe quelado indicado por el fabricante, se prepararon disoluciones de FeEDDHA comercial de una concentración de 100 mg de Fe/L que se sometieron a análisis por HPLC siguiendo el método propuesto por Lucena et al. (1996) y descrito en el Apartado IV.1.1.2.

La cuantificación del contenido real de hierro quelado que presenta el quelato FeEDDHA comercial se realizó a partir de la elaboración de una recta patrón de FeEDDHA estándar. Sin embargo, al no disponer de un patrón de FeEDDHMA, no ha sido posible calcular la concentración Fe quelado en el FeEDDHMA comercial.

IV.1.2. Resultados y discusión.

IV.1.2.1. Caracterización de los patrones.

FeEDDHA estándar.

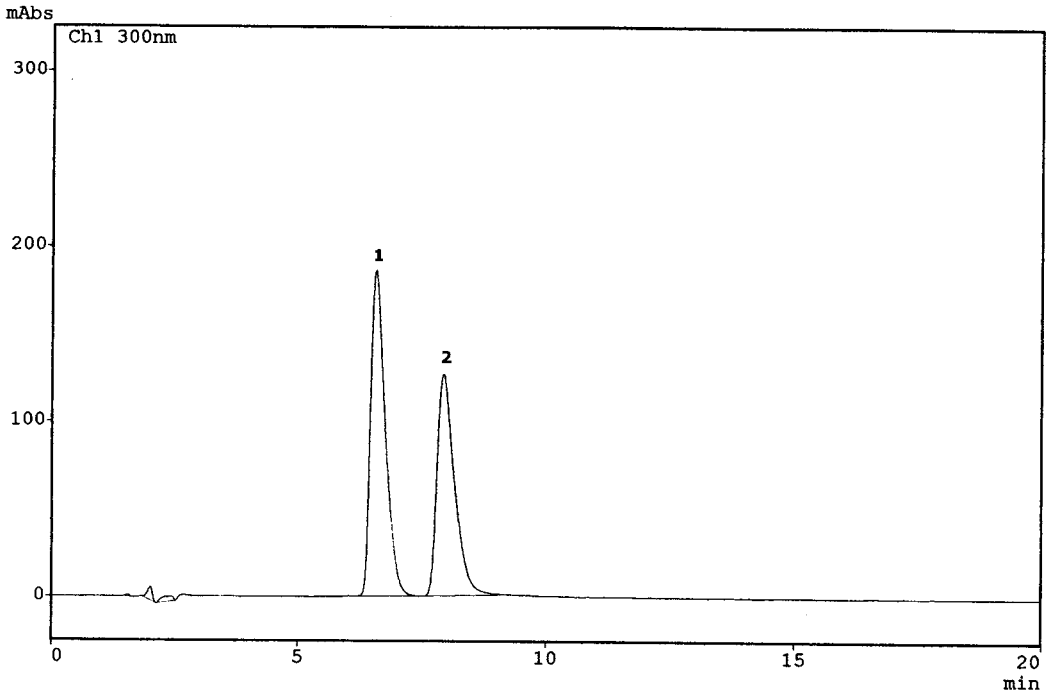
El cromatograma del quelato FeEDDHA estándar se muestra en la Fig.IV.1. En él se observan dos picos que corresponden a cada uno de los isómeros que constituyen este quelato. La mezcla d,l-racémica a 6'6 min (pico 1) y el isómero meso a 7'9 min (pico 2). El área de cada uno de ellos así como los espectros UV-Vis también se recogen en la Fig.IV.1.

CuEDDHA.

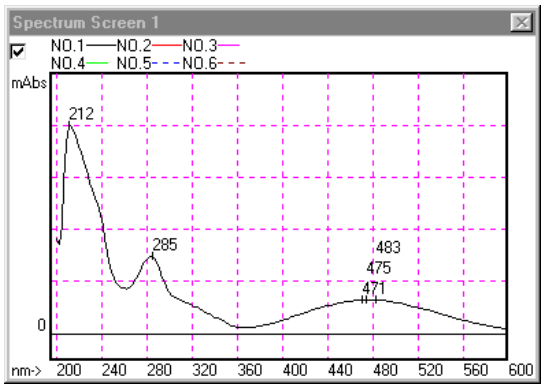
En el cromatograma de HPLC del quelato CuEDDHA aparecen dos grandes picos unidos en la base, el primero a 3'2 min (pico 1) y el segundo a 3'4 min (pico 2), los cuales deben corresponder a los diferentes isómeros que presenta este quelato (Fig.IV.2). A diferencia de lo ocurrido para el FeEDDHA estándar, el análisis de los espectros UV-Vis (Fig.IV.2) no ha permitido identificar que isómero da lugar a la formación de cada pico.

ZnEDDHA.

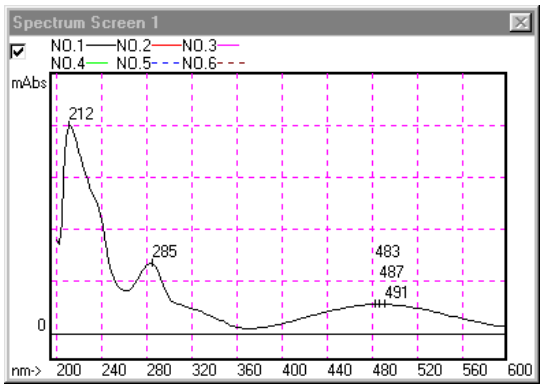
Para el quelato ZnEDDHA se ha obtenido un cromatograma de HPLC en el que entre 3 y 4 minutos, aparecen una serie de pequeños picos unidos entre si (Fig.IV.3). Los espectros UV-Vis y el área correspondiente a cada uno de ellos se muestra en la Fig.IV.3.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'6	3771429	$9'7 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'9	3161096	$8'2 \cdot 10^{-4}$
--	**Total**	--	**6932525**	**$1'79 \cdot 10^{-3}$**

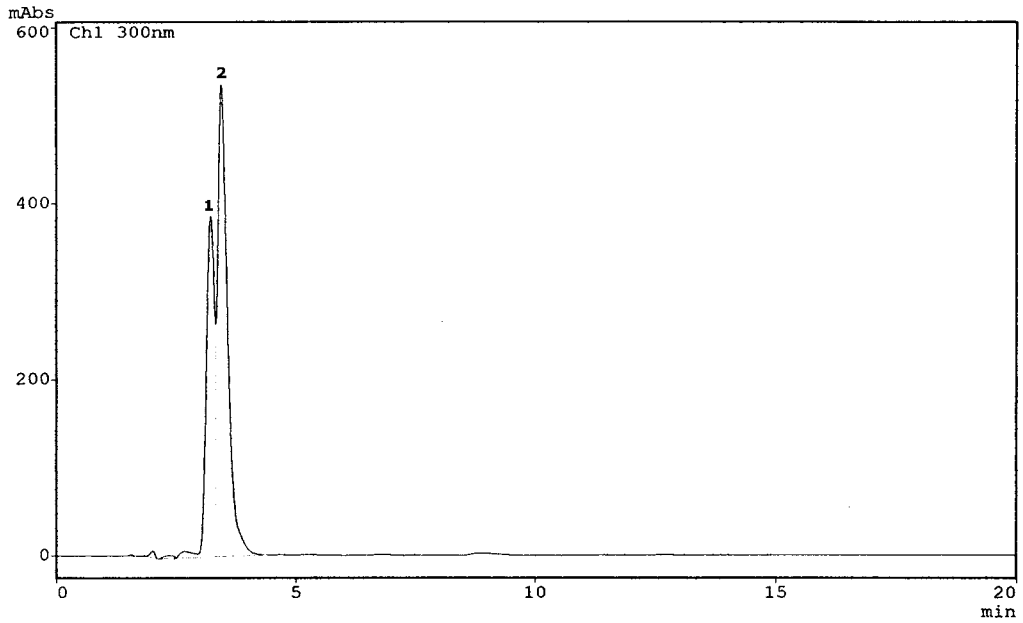


Pico 1

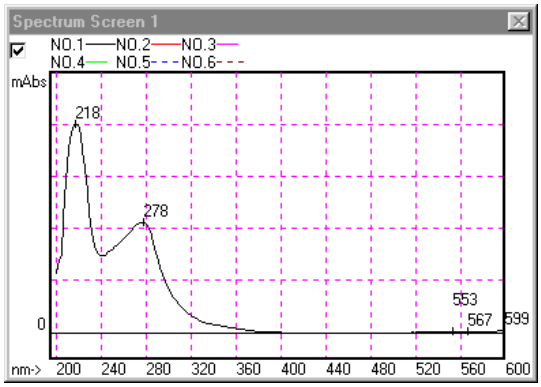


Pico 2

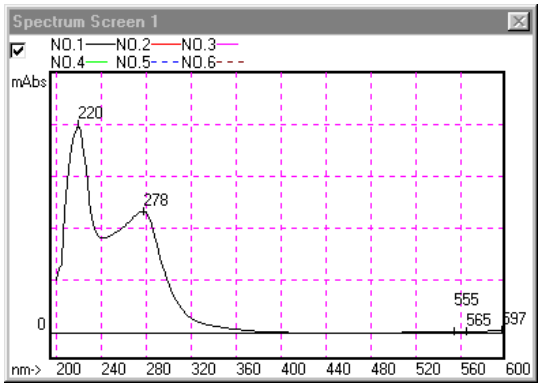
Fig.IV.1. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato FeEDDHA estándar ($1'79 \cdot 10^{-3}$ M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



Picos	Tiempo (min)	Área
1	3'2	4536403
2	3'4	7719895

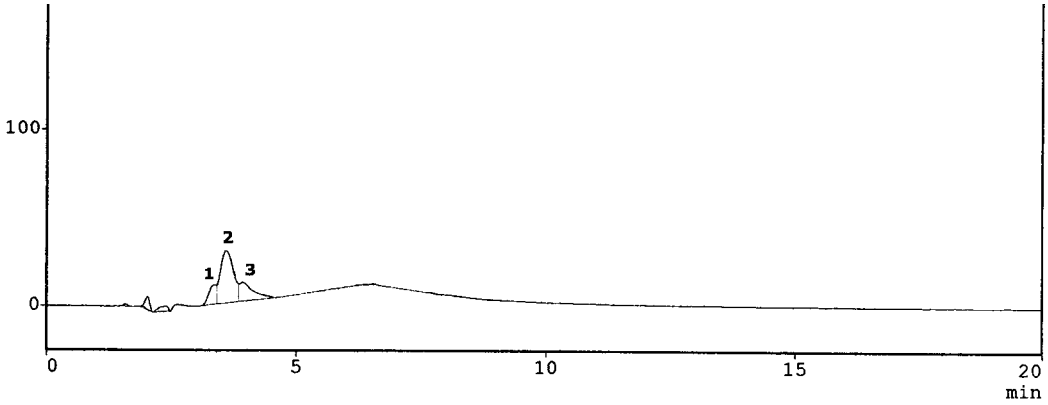


Pico 1

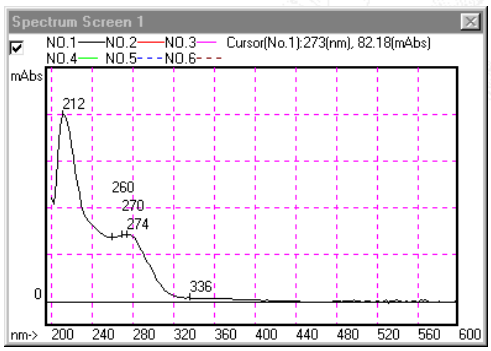


Pico2

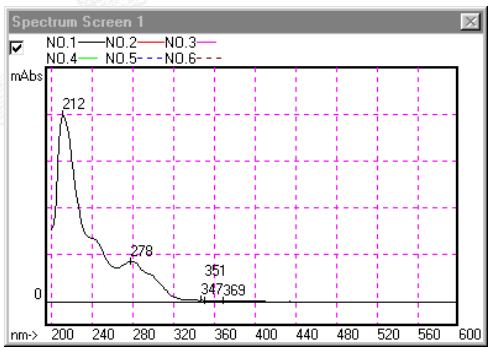
Fig.IV.2. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato CuEDDHA ($5 \cdot 10^{-3}$ M).



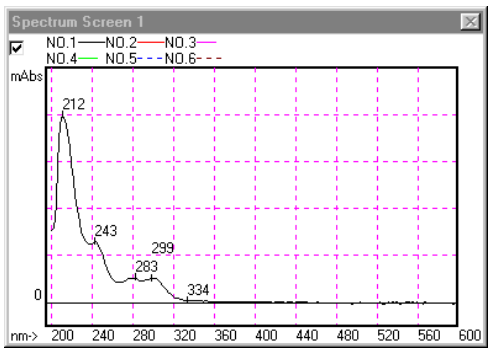
Picos	Tiempo (min)	Área
1	3'3	115999
2	3'6	536084
3	3'9	208956



Pico 1



Pico 2



Pico 3

Fig.IV.3. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato ZnEDDHA (1'79·10^{-3} M).

NiEDDHA.

En el cromatograma de HPLC correspondiente al quelato NiEDDHA se observan dos grandes picos unidos por la base (picos 2 y 3) y un tercer pico de menor área y tiempo de elución que los anteriores (pico 1) (Fig.IV.4). Por los espectros de UV-Vis obtenidos (Fig.IV.4), se podría decir que los picos 2 y 3 corresponden a los diferentes isómeros del quelato. Sin embargo, las diferencias que presenta el espectro del pico 1 con respecto a los anteriores, hace pensar que éste pueda deberse a la señal producida por algún compuesto de Ni que no se encuentra en forma de (o-EDDHA) en la disolución (Fig.IV.4).

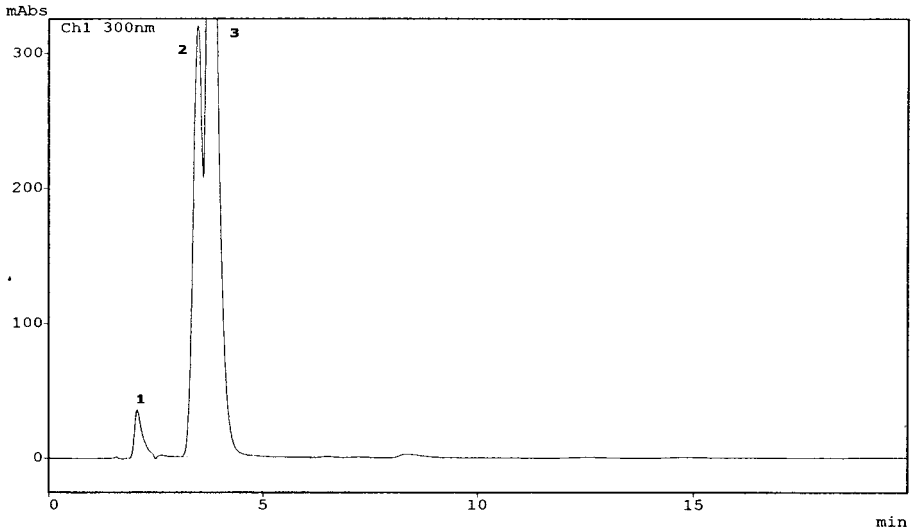
BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

MnEDDHA.

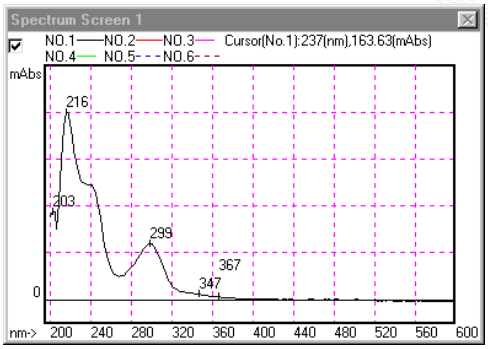
La síntesis del MnEDDHA da lugar a un cromatograma de HPLC (Fig.IV.5) en el que aparecen tres picos a 1’8 min (pico 1), a 3’6 min (pico 2) y a 6’6 min (pico 3), cuyos espectros UV-Vis se recogen en la Fig.IV.5. Como se observa en esta figura, el área del pico 1 es en torno a un 80% menor que la de los otros dos picos y su espectro UV-Vis no presenta los mismos máximos de absorbancia que los de los picos 2 y 3, lo que parece indicar que el pico 1 puede ser debido a la presencia de algún compuesto no (o-EDDHA) en disolución.

CaEDDHA y MgEDDHA.

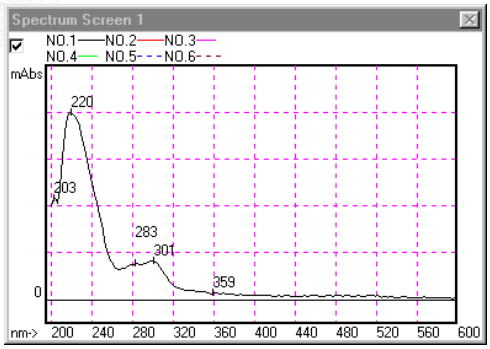
Los quelatos CaEDDHA y MgEDDHA no han podido ser identificados mediante HPLC, ya que se obtuvieron unos cromatogramas muy mal definidos de los que no se pudo obtener ninguna información significativa (no se incluye figura).



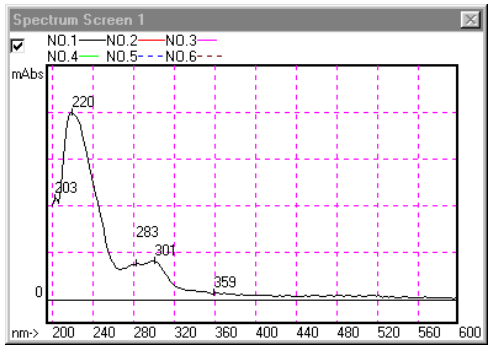
Picos	Tiempo (min)	Área
1	2'0	491332
2	3'5	4633259
3	3'7	11379449



Pico 1

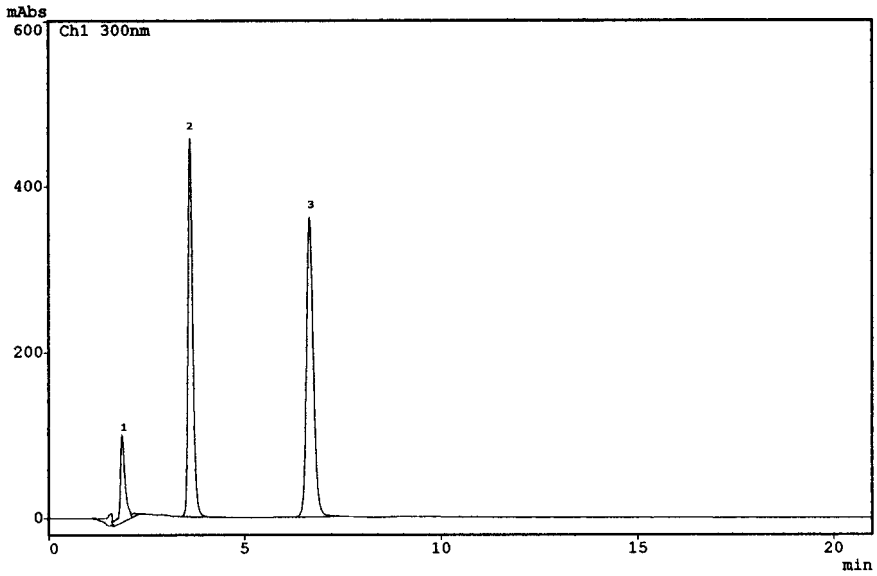


Pico 2

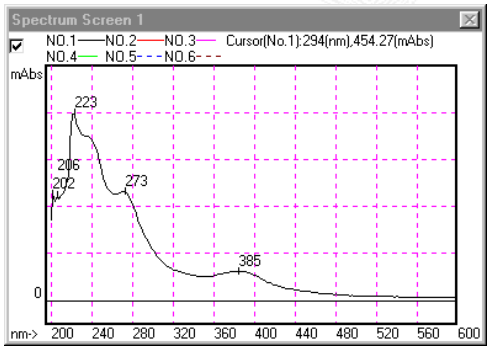


Pico 3

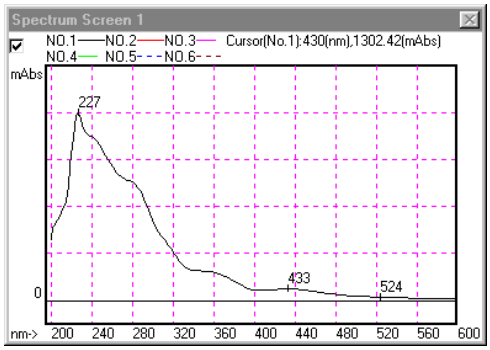
Fig.IV.4. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato NiEDDHA ($1 \cdot 10^{-2}$ M)



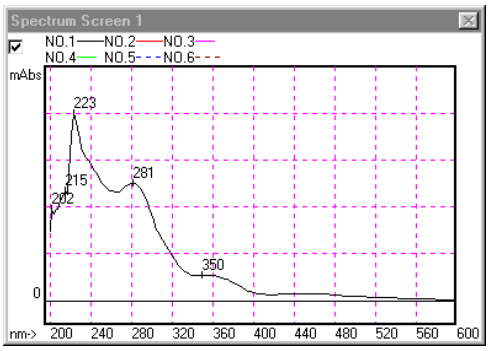
Picos	Tiempo (min)	Área
1	1'8	877791
2	3'6	3750175
3	6'6	4465035



Pico 1



Pico 2



Pico 3

Fig.IV.5. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato MnEDDHA (5'37·10^{-5} M).

CuEDDHMA

En la Fig.IV.6 se muestra el cromatograma de HPLC del quelato CuEDDHMA. En él que se distinguen cuatros picos cuyos tiempos de elución oscilan entre 3'4 y 7'2 min. Tras la comparación de los espectros UV-Vis realizados a cada uno de ellos (Fig.IV.6), se encontró que el espectro del pico 4 presentaba marcadas diferencias con respecto a los de los demás picos, las cuales pueden ser debidas a que el compuesto que da lugar a dicho pico, no sea CuEDDHMA sino alguna impureza procedente de la síntesis del quelato.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

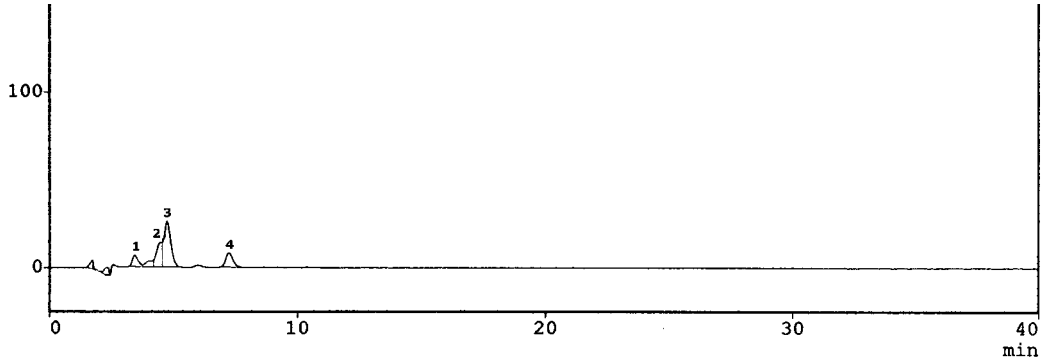
ZnEDDHMA

En el cromatograma de HPLC correspondiente al ZnEDDHMA se observan dos picos. El pico 1 de menor área y con un tiempo de elución de 4'7 min y el pico 2 a 5'6 min (Fig.IV.7). Cabe señalar que a pesar de que los tiempos de elución son superiores a los obtenidos para los picos 1 y 3 del quelato ZnEDDHA (Fig.IV.3), los espectros UV-Vis son similares.

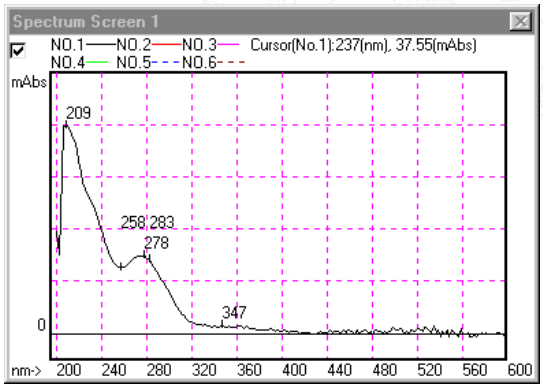
NiEDDHMA

El estudio cromatográfico del quelato NiEDDHMA ha dado lugar a un cromatograma de HPLC en el que aparecen dos picos unidos por la base (picos 1 y 2) cuyos espectros UV-Vis se recogen en la Fig.IV.8.

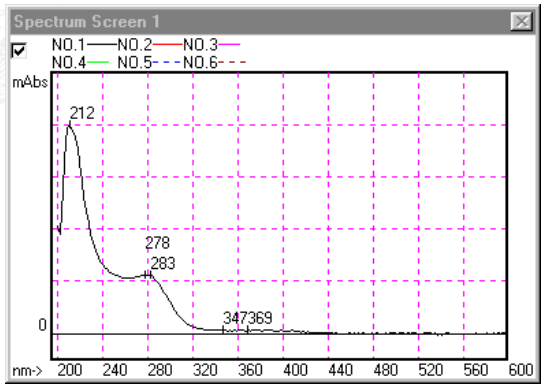
Tal y como ocurre para el resto de los quelatos EDDHMA, los tiempos de elución de los picos del NiEDDHMA son superiores a los que presenta el quelato NiEDDHA.



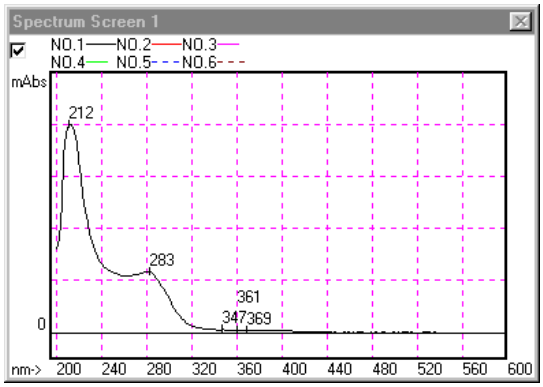
Picos	Tiempo (min)	Área
1	3'4	107291
2	4'4	211282
3	4'7	510811
4	7'2	159565



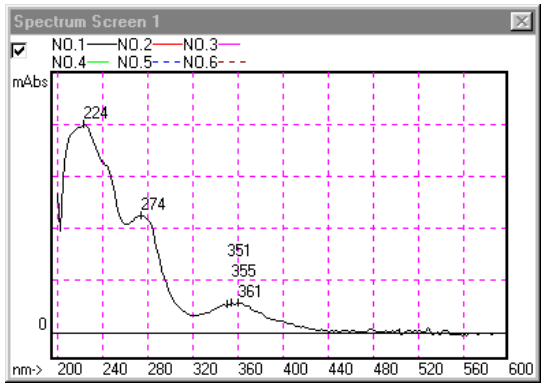
Pico 1



Pico 2

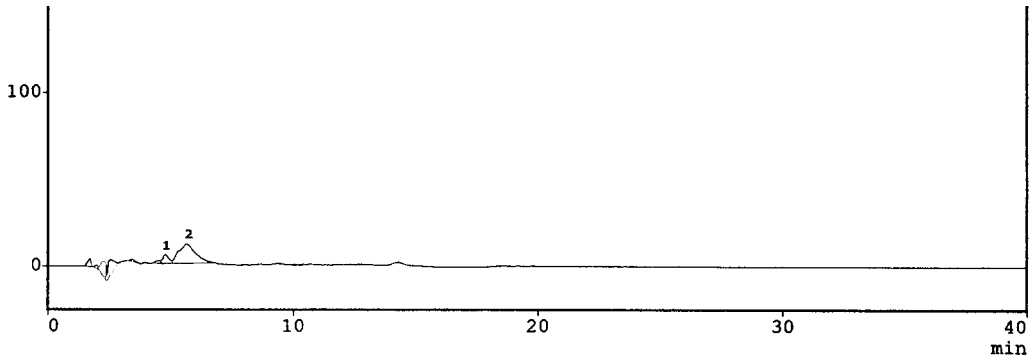


Pico 3

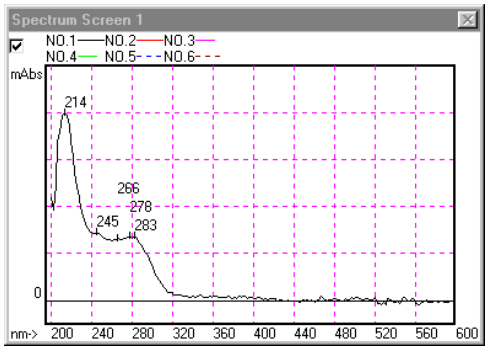


Pico 4

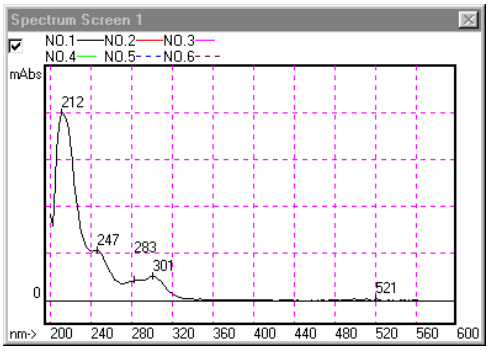
Fig.IV.6. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato CuEDDHMA ($5 \cdot 10^{-3}$ M).



Picos	Tiempo (min)	Área
1	4’7	84747
2	5’6	536311

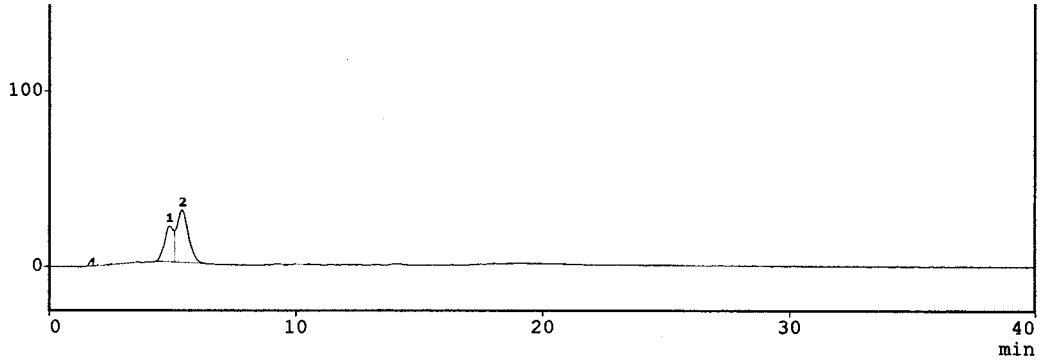


Pico1

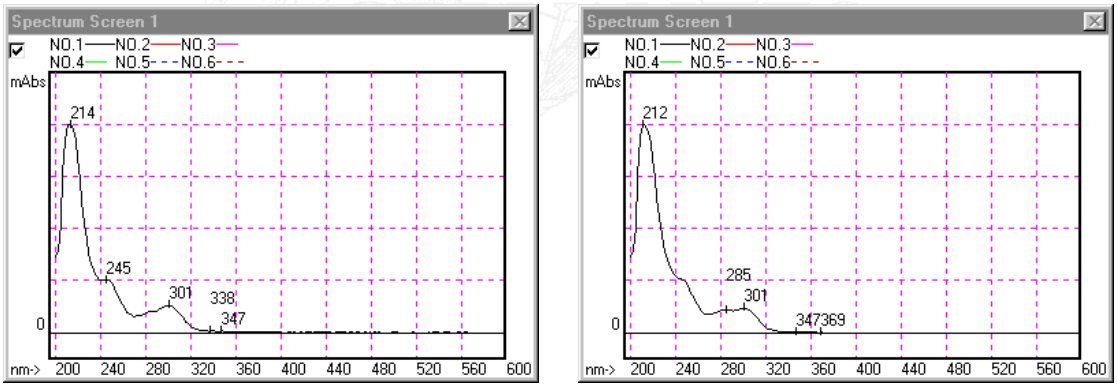


Pico2

Fig.IV.7. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato ZnEDDHMA (1’79·10^{-3} M)



Picos	Tiempo (min)	Área
1	4'8	516049
2	5'3	977360



Pico1 **Pico2**

Fig.IV.8. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato NiEDDHMA ($1 \cdot 10^{-2}$ M).

CaEDDHMA, MgEDDHMA y MnEDDHMA

Para los quelatos CaEDDHMA, MgEDDHMA y MnEDDHMA se han obtenido de nuevo cromatogramas de HPLC muy mal definidos de los que no se pudo extraer ninguna información (no se incluyen figuras).

De acuerdo con los datos mostrados hasta el momento, los tiempos de elución de los quelatos EDDHA y EDDHMA de Cu, Zn, Mn y Ni son inferiores a los de los isómeros de los quelatos férricos. Esto hace pensar que será fácil establecer si se ha producido la formación de los quelatos de dichos iones pero quizás, lo que resulte más difícil sea indicar de cual o cuales se trata cuando estén presentes varios al mismo tiempo.

IV.1.2.2. Caracterización de los quelatos comerciales.

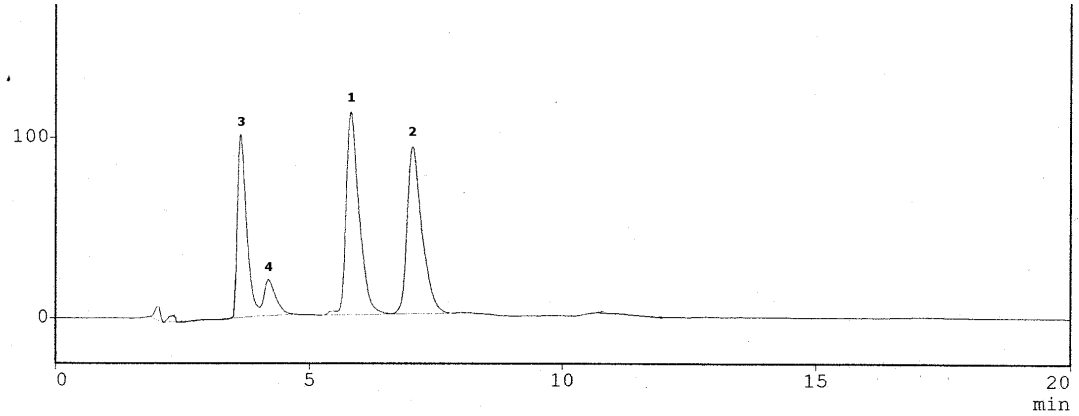
FeEDDHA comercial

BIBLIOTECA VIRTUAL

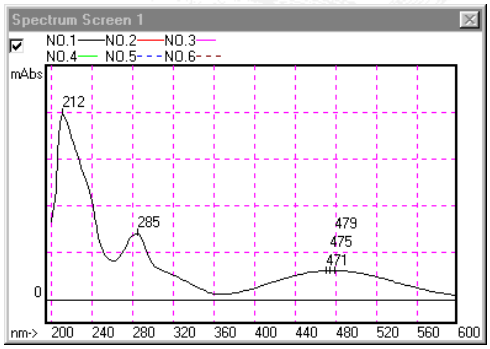
En el cromatograma de HPLC del FeEDDHA comercial (Fig.IV.9) aparecen los dos picos correspondientes a los isómeros del quelato, a 5'8 min (pico 1) la mezcla d,l-racémica y 7'0 min (pico 2) el meso, cuyos tiempos de retención son ligeramente superiores que los del FeEDDHA estándar, un tercer pico a 3'6 min (pico 3) y un pico pequeño a 4'2 min (pico 4) que son debidos a las impurezas que suelen presentar los productos comerciales en su formulación (Hernández-Apaolaza, 1997; Álvarez-Fernández, 2000).

Mediante RMN, Cremonini et al. (2001) lograron identificar estas impurezas de forma que el pico 3, corresponde a la presencia en disolución de un isómero de EDDHA que al menos contiene un grupo hidroxifenil en posición *para*, mientras que el pico 4, probablemente sea debido a la formación del 2,6-di[CH(COOH)NHCH$_2$CH$_2$NHCH(COOH)hidroxifenil]fenol durante la síntesis del (o-EDDHA).

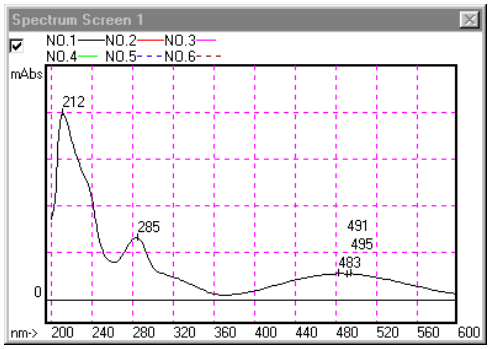
El hecho de que en los espectros UV-Vis de los picos 3 y 4 no aparezca ningún máximo de absorbancia en la zona de 480 nm (Fig.IV.9), es indicativo de que estos agentes quelantes no (o-EDDHA) no están asociados al Fe.



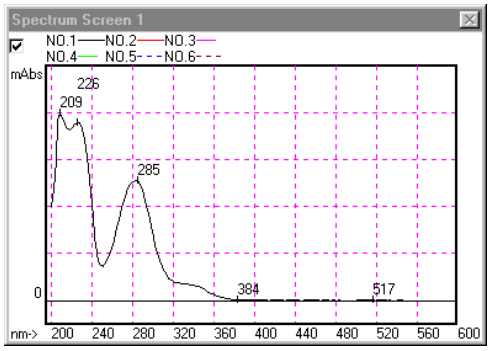
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'8	1966254	$5'02 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'0	1882050	$4'81 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**3848304**	**$9'83 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'6	1271953	--
4	--	4'2	327768	--



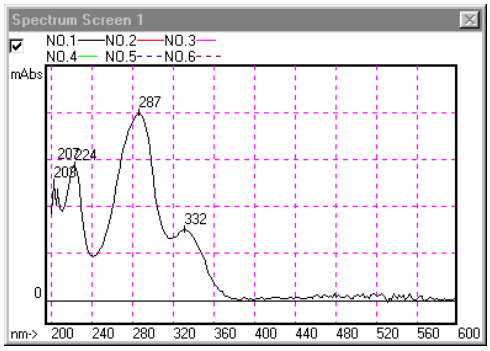
Pico 1



Pico 2



Pico 3



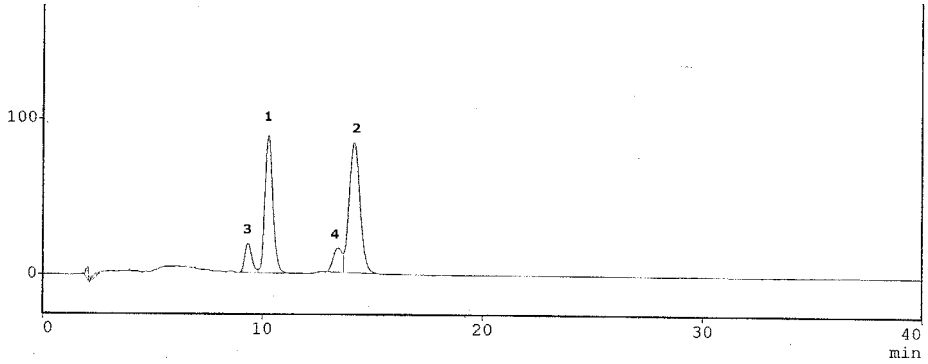
Pico 4

Fig.IV.9. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al FeEDDHA comercial ($9'83 \cdot 10^{-4}$ M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

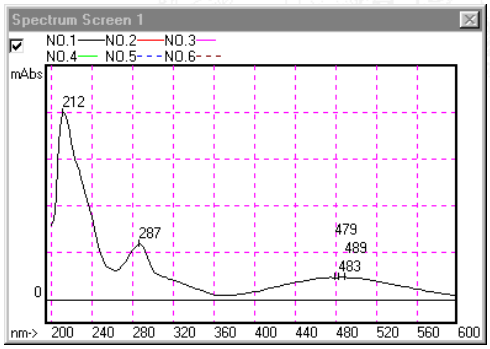
FeEDDHMA comercial

El quelato FeEDDHMA comercial presenta un cromatograma (Fig.IV.10) en el que aparecen dos picos a tiempos de retención 10'2 min (pico 1) y 14'1 min (pico 2), acompañados de dos hombros de áreas y tiempos de elución menores (picos 3 y 4). La realización de un espectro UV-Vis a cada uno de ellos ha permitido determinar que los picos 1 y 2 corresponden a los isómeros meso y d,l-racémico respectivamente. Cuando se comparar estos picos con los obtenidos para los quelatos FeEDDHA (Fig.IV.1 y IV.9) se observa que los tiempos de retención son superiores y que el orden de salida de los isómeros se ha invertido.

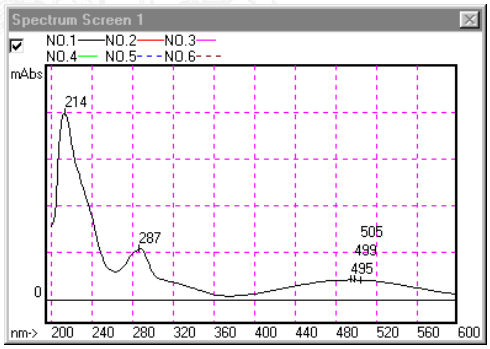
Estudios realizados por Álvarez-Fernández et al. (2002) han permitido identificar mediante RMN, los compuestos que dan origen a los picos 3 y 4, los cuales son debidos la presencia de los isómeros del quelato etilendiamino-2-(2-hidroxi-6-metilfenil)-5-(2-hidroxi-4-metilfenil)-di-acetato de Fe(III) en disolución al que nos referiremos como FeEDDH4,6MA.



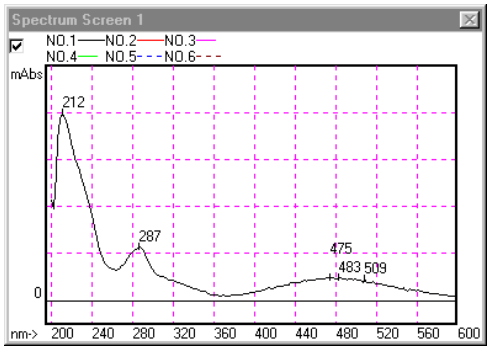
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	10’2	2237440
2	d,l-racémico	14’1	2923610
	Total	--	**5161050**
3	--	9’3	424179
4	--	13’4	448701



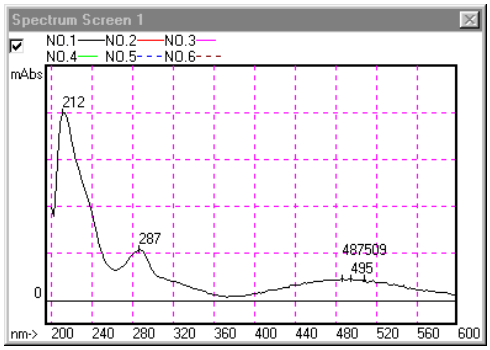
Pico 1



Pico 2



Pico 3



Pico 4

Fig.IV.10. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al quelato FeEDDHMA comercial (1’79·10^{-3} M).

Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

Determinación del contenido de Fe, Cu, Mn y Zn total y de Fe quelado

En la Tabla.IV.1 se muestran los resultados obtenidos de la determinación del porcentaje de Fe total y quelado y de la concentración de los diferentes micronutrientes que los dos quelatos comerciales seleccionados para este estudio presentan en su formulación. A partir de estos resultados se deduce que el porcentaje de hierro (o-EDDHA) que contiene el FeEDDHA comercial es inferior al indicado en la etiqueta, lo que confirma los resultados obtenidos por Hernández-Apaolaza (1997), Bermúdez et al. (1999) y Álvarez-Fernández (2000). Este hecho ha dado lugar a que la concentración de Fe (o-EDDHA) en la disolución sea $9'83 \cdot 10^{-4}$ M en lugar de $1'79 \cdot 10^{-3}$ M (concentración a la que se preparó la disolución teniendo en cuenta que el contenido de Fe quelado declarado era del 6%).

Tabla.IV.1. % de Fe total y de Fe quelado (FeQ) y contenidos totales de Mn, Cu y Zn en los quelatos comerciales.

	FeEDDHA	FeEDDHMA
%Fe total	5'6	6'7
%FeQ	3'2	--
Concentración Cu Total (μg/g)	155	367
Concentración Mn Total (μg/g)	756	250
Concentración Zn Total (μg/g)	412	80

En cuanto al porcentaje de hierro total (definiendo el hierro total como la cantidad de Fe en forma (o-EDDHA/MA) más el Fe en forma no (o-EDDHA/MA), el quelato FeEDDHA presenta un contenido inferior al declarado (6'0 %). Por el contrario para el FeEDDHMA, este porcentaje coincide con el del hierro quelado indicado en la etiqueta (6'5 %). Estos datos demuestran que en el FeEDDHA comercial y muy probablemente en el FeEDDHMA, existe una cantidad de hierro que se no se encuentra en forma de (o-EDDHA/MA) y cuya naturaleza y estabilidad son desconocidas.

Cabe señalar que estudios realizados por Álvarez-Fernández (2000) ponen de manifiesto que el Fe no (o-EDDHA) presente en el quelato FeEDDHA comercial no se encuentra asociado a los agentes quelantes o-p-EDDHA y p-EDDHA que este producto contiene en su formulación, ya que no existen una relación directa en el comportamiento de ambos.

Por otro lado, destacar que ambos productos comerciales contienen otros nutrientes como son Cu, Mn y Zn (Tabla.IV.1), cuyas concentraciones coinciden con las establecidas por Bermúdez et al. (1999) para estos mismos quelatos.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

IV.2. ENSAYO 1: REACCIONES DE LOS QUELATOS FeEDDHA Y FeEDDHMA CON IONES COMPETIDORES.

El objetivo de este ensayo fue determinar el efecto que tienen sobre la estabilidad de los isómeros de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, el que se lleven cabo procesos de descomposición-recomposición en presencia de distintos iones que puedan competir con el Fe por el agente quelante y viceversa.

IV.2.1. Materiales y métodos.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

El ensayo se llevó a cabo con los dos quelatos comerciales que se han caracterizado en el Ensayo O y con FeEDDHA estándar.

Para los tres quelatos en estudio se prepararon disoluciones de concentración $1'79 \cdot 10^{-3}$ M de Fe, las cuales se utilizaron como blanco. Del mismo modo, se elaboraron disoluciones de estos mismos quelatos a las que se les había adicionado un ión competidor. Los iones empleados en este ensayo fueron Cu, Zn, P y Ni, que según los resultados obtenidos por Bermúdez et al. (1999), son los que producen mayores pérdidas de quelato cuando tienen lugar procesos de descomposición-recomposición. El Cu, Ni y Zn se añadieron como cloruros y el P como KH_2PO_4, todos ellos de Panreac (purísimo).

Las proporciones en las que se adicionó el ión con respecto al quelato (NQ) fueron superiores a las indicadas por Bermúdez et al. (1999) como las que ejercen un mayor efecto sobre la estabilidad del quelato (Tabla. IV.2).

Tabla.IV.2.Relación entre nutrientes

Elemento	Concentración (M)	NQ FeEDDHA estándar	NQ FeEDDHA comercial
FeEDDHA estándar	$1'79 \cdot 10^{-3}$	1'0	--
FeEDDHA comercial	$9'83 \cdot 10^{-4}$	--	1'0
FeEDDHMA comercial	$1'79 \cdot 10^{-3}$	--	--
Cu	$5 \cdot 10^{-3}$	2'8	5'1
Ni	$1 \cdot 10^{-2}$	5'6	10'2
Zn	$1'79 \cdot 10^{-3}$	1'0	1'8
P	$5 \cdot 10^{-2}$	27'9	50'7

BIBLIOTECA VIRTUAL

Cada disolución se sometió a procesos de descomposición del quelato. Para ello las disoluciones se llevaron a pH 1 mediante adición de HCl (para análisis-ACS-ISO, Panreac), y se mantuvieron a ese pH durante una hora y en oscuridad. Pasado este tiempo, se procedió a la recomposición del quelato, aumentado el pH con la adición de NaOH (para análisis-ACS-ISO, Panreac) hasta el valor en estudio. Estos valores fueron:

- **pH 6'0**, se analizó el efecto de los iones Cu, Ni y Zn sobre los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, ya que este valor de pH es el de máxima estabilidad tanto para los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA como para los quelatos de los iones competidores presentes en la disolución. Además, se encuentra dentro del intervalo recomendado para la disoluciones nutritivas empleadas en fertirrigación (Cadahía, 1998a).

- **pH 4'5**, se determinó el efecto que el ión fosfato produce sobre los isómeros de los quelatos en estudio, debido a que la competencia de dicho anión con el agente quelante para formar fosfatos de Fe es mayor a este valor de pH (Bermúdez et al., 1999).

Todas las disoluciones en estudio se prepararon con agua ultrapura, y se filtraron a través de filtros de 0’22 μm (Osmonics) antes de ser sometidas a análisis.

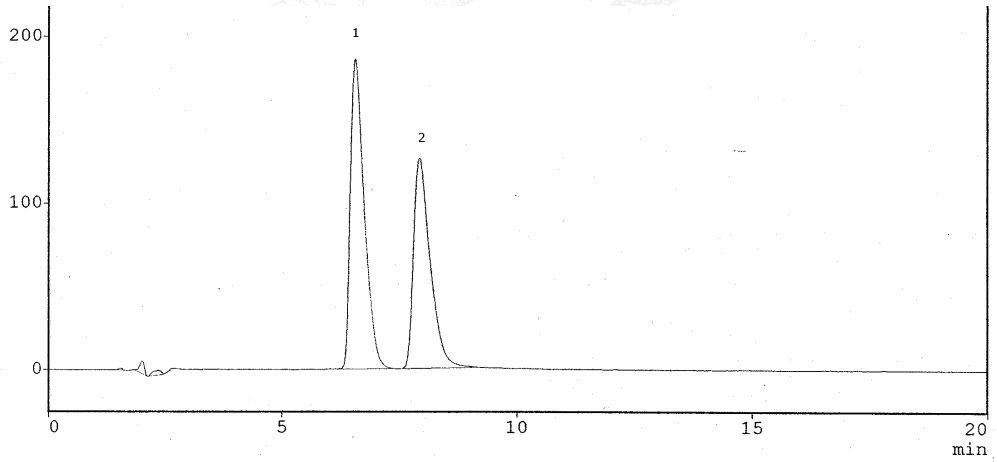
En las muestras se determinó mediante HPLC, la concentración de Fe quelado y de cada uno de los isómeros que componen los quelatos así como la posible formación de los quelatos de los iones competidores presentes en el medio.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

IV.2.2. Resultados y discusión.

IV.2.2.1. Procesos de descomposición-recomposición de los quelatos FeEDDHA en presencia de iones competidores.

Cuando el valor de pH de las disoluciones de FeEDDHA estándar y comercial desciende hasta 1, los isómeros que constituyen estos quelatos se destruyen totalmente, independientemente de la presencia de iones competidores. La posterior recomposición del FeEDDHA estándar hasta pH 6'0 en ausencia de dichos iones (Fig.IV.11) es prácticamente completa (99'6%), siendo las concentraciones recuperadas de los isómeros meso y d,l-racémico (Fig.IV.11) similares a las que contenía el quelato antes de someterse al proceso de descomposición-recomposición (Fig.IV.1)

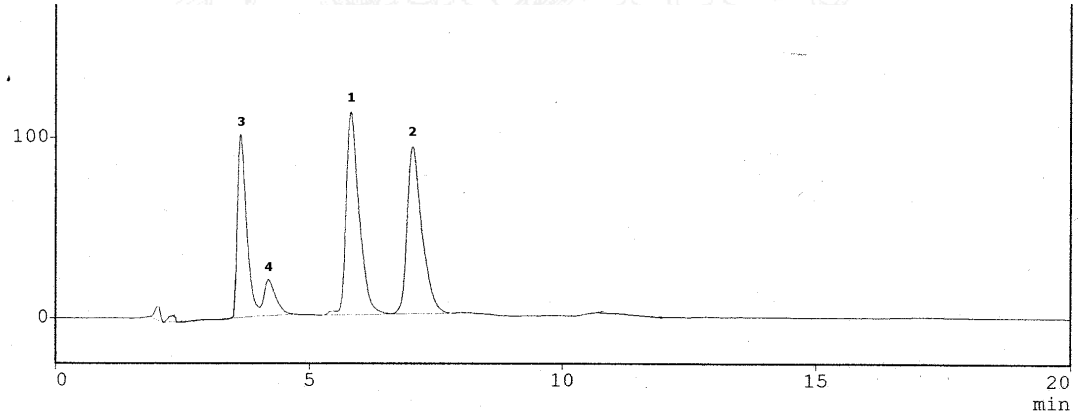


Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'6	3741257	$9'6 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'9	3161096	$8'1 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**6902353**	**$1'77 \cdot 10^{-3}$**

Fig.IV.11. Cromatograma de HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA estándar recompuesto a pH 6'0 en ausencia de iones competidores.
Pico 1: isómero d,l-racémico. Pico 2: isómero meso.

Con respecto quelato comercial (Fig.IV.12), la recomposición hasta pH 6'0 en ausencia de iones competidores es ligeramente inferior (94'5%) a la del FeEDDHA estándar (Tabla.IV.3). Como se observa en la Tabla.IV.3 las pérdidas de d,l-racémico son del mismo orden que las de meso y en ambos casos, no superan el 6%. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Bermúdez et al. (1999).

Cuando se comparan las áreas de los picos correspondientes a los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial (picos 3 y 4) (Fig.IV.12) con las del patrón (Fig.IV.9), se encuentra que el proceso de recomposición no ha afectado a la estabilidad del compuesto que da lugar al pico 3. Sin embargo, el pico 4 ha sufrido una reducción del 9'2%.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'8	1850245	$4'73 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'0	1787948	$4'56 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**3638193**	**$9'29 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'6	1270536	--
4	--	4'2	297556	--

Fig.IV.12. Cromatograma de HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA comercial recompuesto a pH 6'0 en ausencia de iones competidores.
Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso.

Tabla.IV.3.Porcentaje de recomposición de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA.

	Isómero	% recomposición FeEDDHA estándar	% recomposición FeEDDHA comercial
Recompuesto pH 6'0	Racémico	99'2	94'1
	Meso	100'0	95'0
	Total	**99'6**	**94'5**
Recompuesto pH 6'0 + Zn	Racémico	73'3	105'6
	Meso	40'8	88'4
	Total	**58'5**	**97'2**
Recompuesto pH 6'0 + Cu	Racémico	86'9	86'1
	Meso	24'3	18'6
	Total	**58'4**	**52'8**
Recompuesto pH 6'0 + Ni	Racémico	96'4	91'0
	Meso	99'9	83'8
	Total	**98'0**	**87'5**
Recompuesto pH 4'5 +P	Racémico	84'2	89'2
	Meso	23'1	33'6
	Total	**56'3**	**61'8**

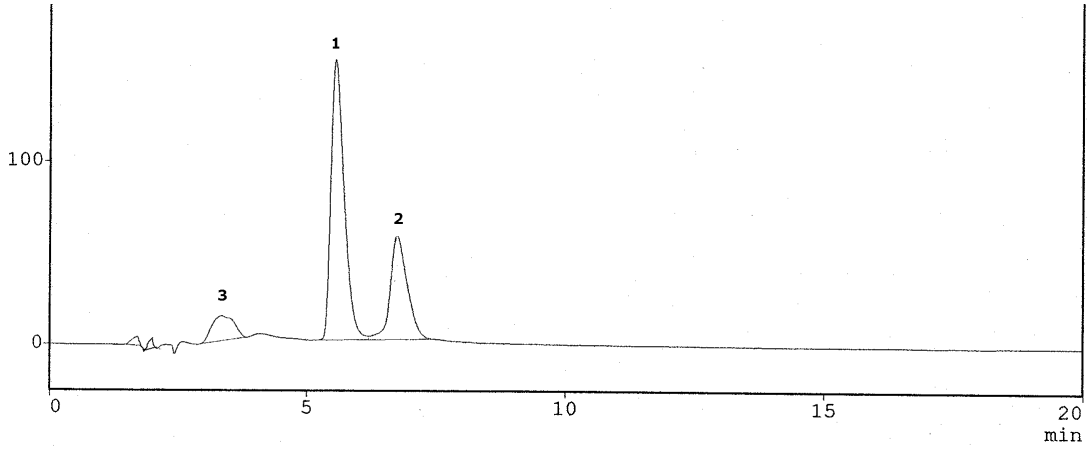
BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Efecto de la presencia del ión Zn en la disolución

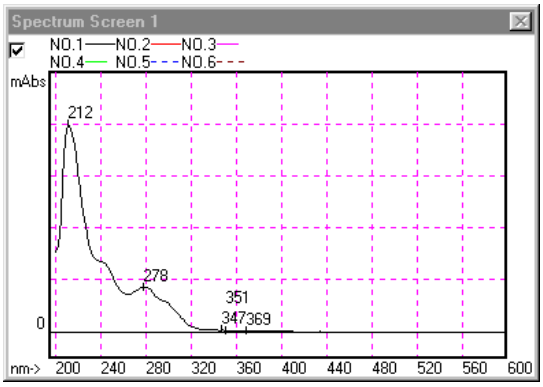
En la Fig.IV.13 se muestra el cromatograma de HPLC del Fe (o-EDDHA) estándar recompuesto en presencia de Zn. En él se observan los dos picos de los isómeros que componen el quelato, a 5'5 min el isómero d,l-racémico (pico 1) y a 6'7 min el meso (pico 2), los cuales se han visto fuertemente afectados por el proceso de descomposición-recomposición. De los dos isómeros, el que sufre mayores pérdidas es el meso, recuperándose únicamente un 40'8% frente al 73'3% del d,l-racémico (Fig.IV.13).

En este cromatograma (Fig.IV.13), también se ha encontrado un pico a 3'6 min (pico 3) que no aparece en la Fig.IV.11 correspondiente a un

ensayo similar pero en ausencia de Zn. Tras cotejar su tiempo de retención y espectro UV-Vis (Fig.IV.13) con los del patrón de ZnEDDHA (Fig.IV.3) se concluye que la presencia de agente quelante (o-EDDHA) libre en la disolución ha dado lugar a la formación del quelato ZnEDDHA.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'5	2766074	$7'1 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'7	1291337	$3'3 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**4057411**	**$1'04 \cdot 10^{-3}$**
3	--	3'6	412763	--

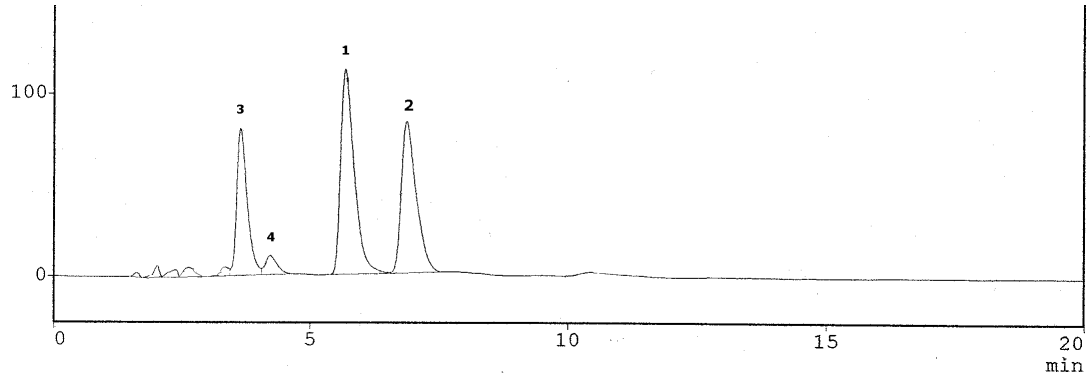


Pico 3

Fig.IV.13. Cromatograma HPLC y espectros UV-Vis correspondiente al quelato FeEDDHA estándar recompuesto a pH 6'0 en presencia de Zn ($1'05 \cdot 10^{-3}$ M). Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso, Pico 3: ZnEDDHA.

Por otro lado, en la Fig.IV.14 se muestran las concentraciones de quelato y de los isómeros d,l-racémico y meso recuperadas tras la recomposición del FeEDDHA comercial en presencia de Zn. De ellas se deduce que a diferencia de lo observado para el quelato estándar, la recomposición del producto comercial es prácticamente total (Fig.IV.14 y Tabla.IV.3), siendo la pérdida de Fe quelado inferior al 3%. Además, cabe señalar que dicha pérdida es producida por la descomposición del isómero meso mientras que el d,l-racémico, permanece totalmente estable (Tabla.IV.3).

BIBLIOTECA VIRTUAL



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'7	2076281	$5'30 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'9	1663772	$4'25 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**3740053**	**$9'55 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'6	1166645	--
4	--	4'2	168955	--

Fig.IV.14. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA comercial recompuesto a pH 6'0 en presencia de Zn.
Pico 1: isómero d,l-racémico. Pico 2: isómero meso.

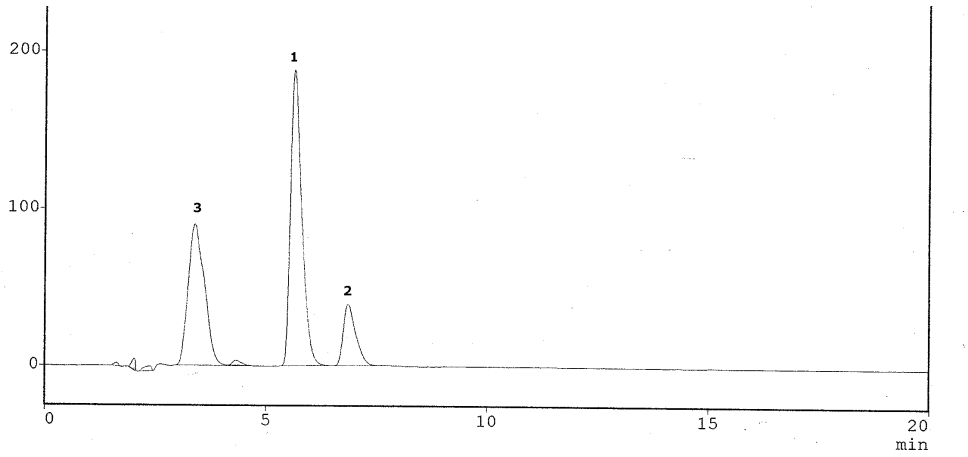
En el cromatograma de HPLC de la disolución de FeEDDHA comercial recompuesta en presencia de Zn, además de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2 respectivamente), también aparecen los picos de los agentes quelantes no (o-EDDHA) que este producto contiene en su

formulación (pico 3 y 4) (Fig.IV.14). Tras comparar el área de los picos 3 y 4 (Fig.IV.14) con las que presentan en el cromatograma de la disolución que se ha sometido a un proceso de descomposición-recomposición en ausencia de iones competidores (Fig.IV.12), se observa que la presencia de Zn en el medio ha incrementado ligeramente las pérdidas de estos dos compuestos con respecto a las que se producen por el efecto de las recomposición, siendo el compuesto que da lugar al pico 4 el más afectado.

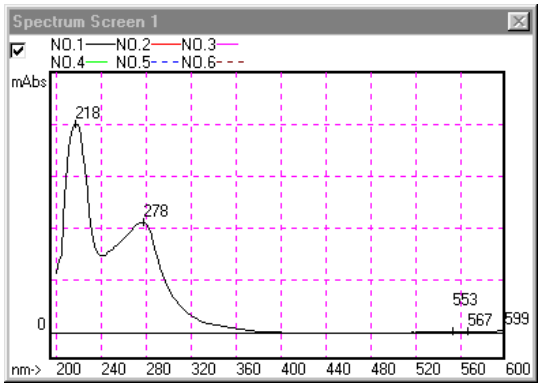
De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla.IV.3 la estabilidad del FeEDDHA comercial frente al ión Zn es muy superior a la del estándar, ya que a pesar de que contiene Zn en su formulación y de que el NQ de ésta disolución es el doble que la del quelato estándar (lo que debería producir una mayor pérdida de Fe quelado (Bermúdez et al., 1999)), la recomposición del quelato comercial es 1'7 veces superior. El menor efecto del Zn en la recomposición del producto comercial puede ser debido a que el exceso de Fe no (o-EDDHA) que contiene ese quelato contribuya a disminuir los efectos que el ión produce sobre la estabilidad del quelato e incluso que los agentes quelantes no (o-EDDHA) hayan reaccionado con el Zn evitando la competencia entre este ión y el Fe^{3+} por el quelante (o-EDDHA).

<u>Efecto de la presencia del ión Cu en la disolución</u>

Del análisis del cromatograma de HPLC correspondiente al quelato estándar recompuesto en presencia de Cu (Fig.IV.15) se deduce que la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso ($8'4\cdot10^{-4}$ M y $2'0\cdot10^{-4}$ M respectivamente) se ha reducido considerablemente con respecto a la que presentan en la disolución de FeEDDHA estándar que no se ha sometido a recomposición ($9'7\cdot10^{-4}$ M para el d,l-racémico y $8'2\cdot10^{-4}$ M para el meso) (Fig.IV.1), así como con respecto a la disolución recompuesta en ausencia de Cu ($9'6\cdot10^{-4}$ M para el d,l-racémico y $8'1\cdot10^{-4}$ M para el meso) (Fig.IV.11), siendo las pérdidas provocadas fundamentalmente por la descomposición del isómero de menor estabilidad.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	3279417	$8'4 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'8	769107	$2'0 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**4048524**	**$1'04 \cdot 10^{-3}$**
3	--	3'4	2288320	--



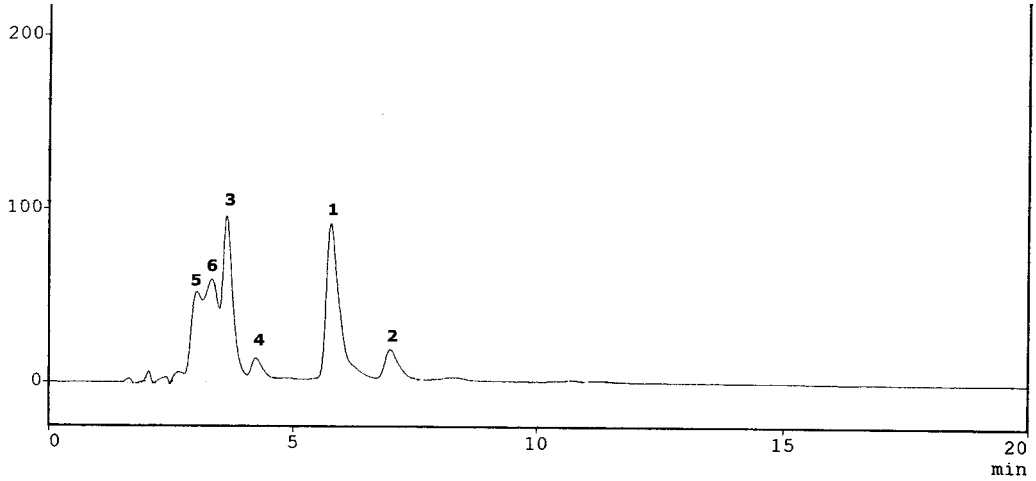
Pico 3

Fig.IV.15. Cromatograma HPLC y espectro UV-Vis correspondientes al quelato FeEDDHA estándar recompuesto a pH 6'0 en presencia de Cu.
Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso, Pico 3: CuEDDHA.

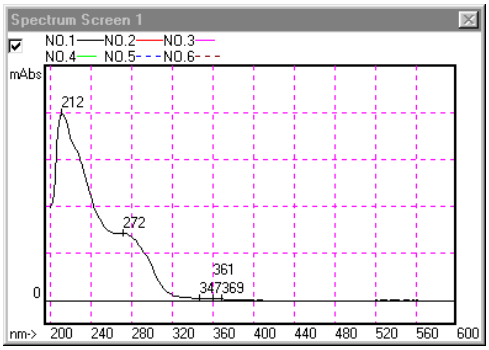
En la Fig.IV.15, además de los picos de los isómeros (picos 1 y 2) también aparece un tercer pico con un tiempo de elución de 3'4 min y cuyo espectro UV-Vis coincide con el del patrón de CuEDDHA (Fig.IV.2). Como la recomposición del isómero meso (24'3%) ha sido inferior a la del d,l-racémico (86'9%), es lógico pensar el quelato de Cu se formará principalmente con la forma meso del agente quelate (o-EDDHA) libre. Por tanto, una vez descompuesto el FeEDDHA (pH 1) la unión Cu^{2+} con el isómero meso (o-EDDHA) debe ser más rápida que con el hierro.

En la Fig.IV.16 se estudia el comportamiento del FeEDDHA comercial cuando se somete a recomposición hasta pH 6'0 en presencia de Cu. Como se puede observar, la concentración de quelato ($5'19 \cdot 10^{-4}$ M) se ha reducido considerablemente con respecto a la que existía inicialmente en la disolución ($9'83 \cdot 10^{-4}$ M) (Fig.IV.9) e incluso con respecto a la obtenida tras la recomposición del quelato en ausencia de iones competidores ($9'55 \cdot 10^{-4}$ M) (Fig.IV.12). Es de destacar que aunque ambos isómeros se ven afectados por la presencia de este ión competidor, es el menos estable, es decir el meso, el que sufre mayores pérdidas recomponiéndose únicamente un 18'6% frente al 86'1% del d,l-racémico (Tabla.IV.3).

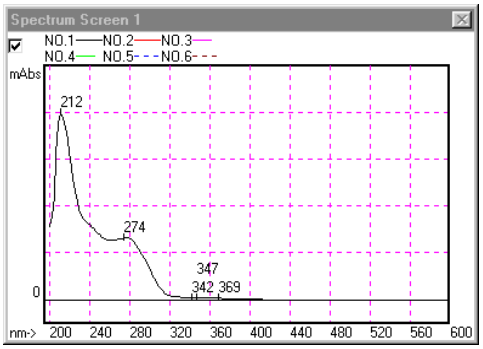
Al comparar el cromatograma de la Fig.IV.16 con el obtenido para la disolución de FeEDDHA comercial que no ha sufrido variaciones de pH (Fig.IV.9), se observan que el proceso de descomposición-recomposición de quelato en presencia de Cu ha dado lugar a la formación de dos nuevos picos, uno a 3'0 min (pico 5) y otro a 3'3 min (pico 6) cuyos espectros UV-Vis (Fig.IV.16) coinciden con el del patrón de CuEDDHA (Fig.IV.2). También aparecen los picos 3 y 4 correspondientes a los agentes quelates no (o-EDDHA). El proceso de recomposición en presencia de Cu ha provocado que sus áreas se reduzcan considerablemente, sobre todo en el caso del pico 4.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'7	1693804	$4'30 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'0	349849	$0'89 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**2043653**	**$5'19 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'6	1425378	--
4	--	4'2	193917	--
5	--	3'0	818024	--
6	--	3'3	1101495	--



Pico 5



Pico 6

Fig.IV.16. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes al FeEDDHA comercial recompuesto a pH 6'0 en presencia de Cu.
Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso; Pico 5 y 6: CuEDDHA.

A pesar de que el quelato comercial contiene Cu en su formulación y de que el NQ es prácticamente el doble que el de la disolución de FeEDDHA estándar, el comportamiento de ambos quelatos frente al Cu es bastante similar (Tabla.IV.3). En los estudios realizados por Bermúdez et al. (1999) se determinó que la relación entre la pérdida de quelato y el valor de NQ se ajustaba a una función hiperbólica que a valores de NQ muy altos, sigue una trayectoria asintótica cuyo límite superior es el porcentaje máximo de quelato que puede destruirse en presencia de algún ión competidor. De acuerdo con estos resultados, si los valores de NQ de esta experiencia estuvieran próximos a ese máximo de descomposición del quelato, se podría explicar que aunque los NQ de las disoluciones de estos dos quelatos fuesen distintos, no existan grandes diferencias en su comportamiento.

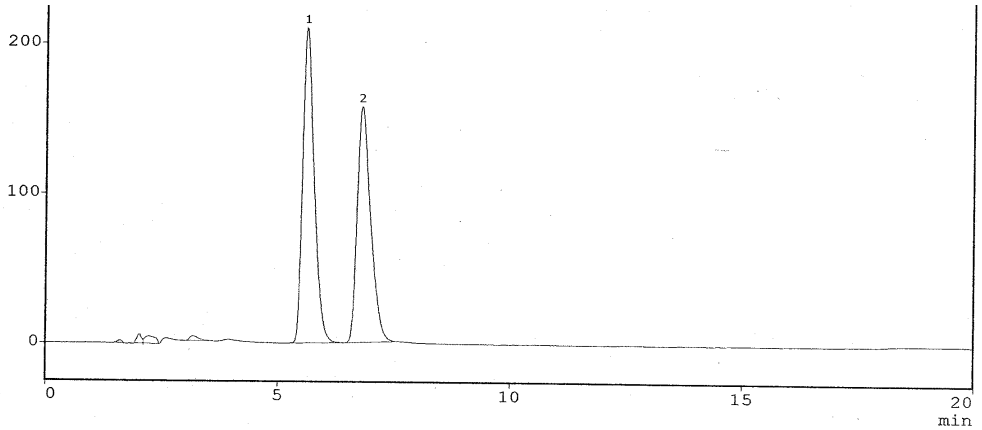
Efecto de la presencia del ión Ni en la disolución

En el cromatograma de HPLC correspondiente al FeEDDHA estándar recompuesto en presencia de Ni (Fig.IV.17), sólo aparecen los picos de los isómeros que componen el quelato. Al comparar las áreas dichos picos con las obtenidas para el FeEDDHA estándar que no se ha sometido a un proceso de descomposición-recomposición (Fig.IV.1), se deduce que ambos isómeros presentan una elevada estabilidad frente a este ión competidor. De hecho, el Ni es el catión que menos pérdidas de FeEDDHA estándar ha producido, recuperándose un 98’2% del quelato que se había adicionado inicialmente en la disolución.

Por otro lado, en el cromatograma de HPLC del quelato comercial recompuesto en presencia de Ni (Fig.IV.18) aparecen los picos de los isómeros que componen este quelato (picos 1 y 2), los cuales se han visto afectados en mayor medida que los del FeEDDHA estándar. Como se observa en la Tabla.IV.3 y en la Fig.IV.18, es de nuevo el isómero menos estable el que sufre una mayor descomposición. En este cromatograma (Fig.IV.18) también se observan los dos picos característicos del producto

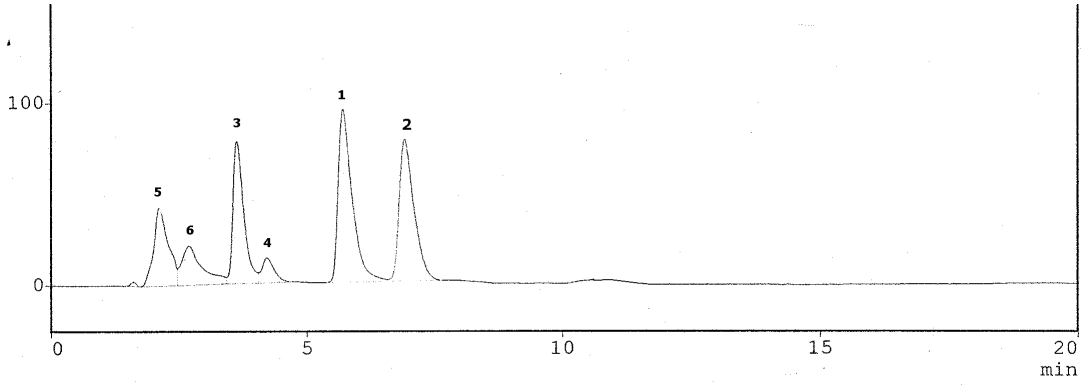
comercial (picos 3 y 4), un pico a 2'1 min (pico 5) y otro a 2'7 min. (pico 6). Tras comparar los espectros UV-Vis de los picos 5 y 6 (Fig.IV.18) con los del patrón NiEDDHA (Fig.IV.4) se deduce que el pico 6 es debido a la formación del quelato de Ni en la disolución. Con respecto al pico 5, su tiempo de elución y espectro UV-Vis también coinciden con el del pico 1 del cromatograma del NiEDDHA (Fig.IV.4) el cual, como se mencionó en el Ensayo 0, puede ser debido a la presencia de algún compuesto de Ni no (o-EDDHA) en disolución.

BIBLIOTECA VIRTUAL

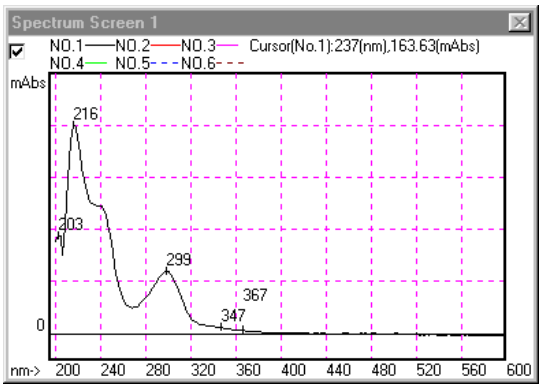


Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	3635510	$9'3 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'8	3158407	$8'1 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**6793917**	**$1'74 \cdot 10^{-3}$**

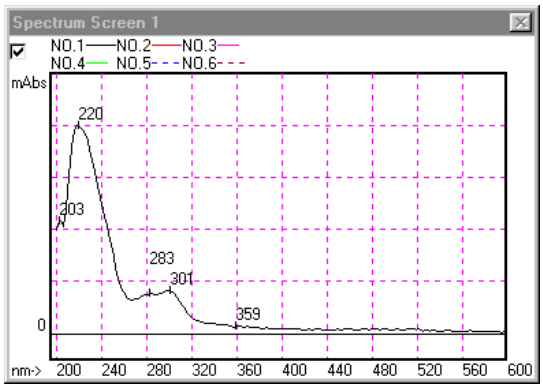
Fig.IV.17. Cromatograma de HPLC correspondiente a FeEDDHA estándar recompuesto a pH 6'0 en presencia de Ni.
Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'7	1789268	$4'56 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'9	1578189	$4'03 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**3367457**	**$8'59 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'6	1168046	--
4	--	4'2	226728	--
5	--	2'1	853269	--
6	--	2'7	605854	--



Pico 5



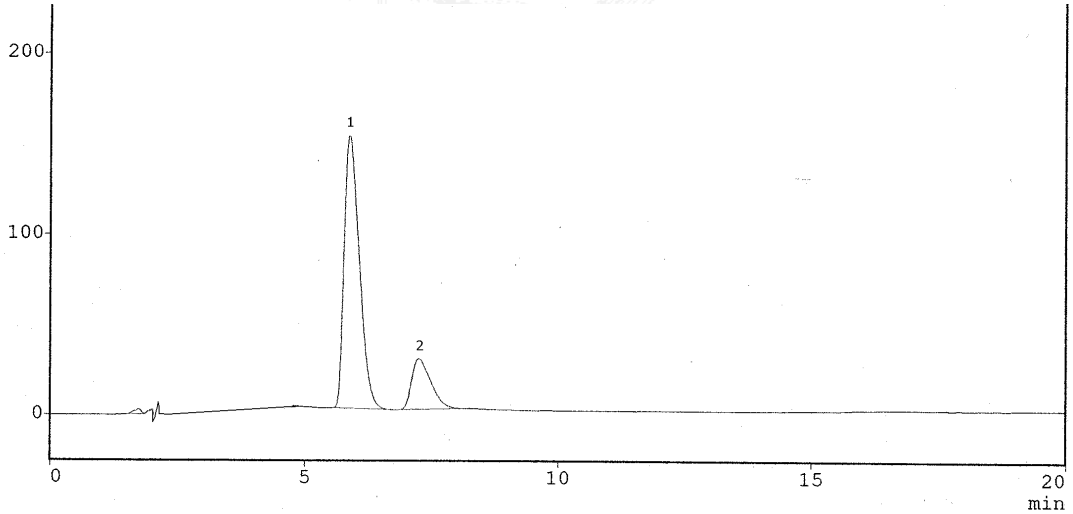
Pico 6

Fig.IV.18. Cromatograma de HPLC y Espectros UV-Vis correspondientes al FeEDDHA comercial recompuesto a pH 6'0 en presencia de Ni.
Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso, Picos 5 y 6: NiEDDHA.

Efecto de la presencia del ión fosfato en la disolución

En la Fig.IV.19 se analiza el comportamiento del FeEDDHA estándar cuando se recompone hasta pH 4'5 en presencia del ión fosfato. En ella destaca la importante reducción que ha sufrido el isómero meso con respecto a la concentración que presentaba en la disolución inicial de quelato (Fig.IV.1). En lo referente al isómero d,l-racémico, también se ha visto afectado por el proceso de recomposición aunque en menor medida que el meso (Fig.IV.19 y Tabla.IV.3).

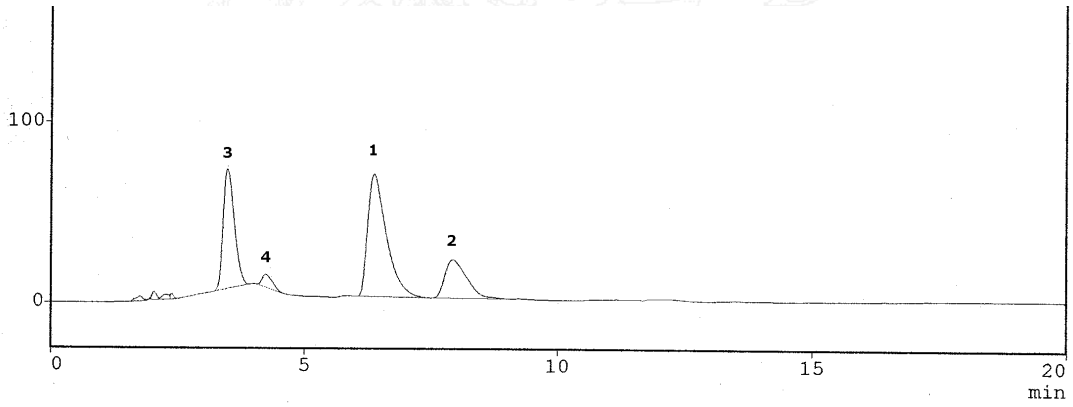
De acuerdo con los resultados mostrados en la Fig.IV.19 y en la Tabla.IV.3, se podría decir que la influencia que el ión fosfato tiene sobre el FeEDDHA estándar a pH 4'5 es similar a la que produce el Cu o el Zn a pH 6'0 (Fig.IV.13 y IV.15 y Tabla.IV.3).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	3173811	$8'10 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'2	730890	$1'87 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**3904701**	**$9'97 \cdot 10^{-4}$**

Fig.IV.19. Cromatograma HPLC correspondiente a FeEDDHA estándar recompuesto a pH 4'5 en presencia de P. Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso.

Respecto al quelato comercial, cuando se somete a un proceso de recomposición en presencia del ión fosfato, se obtiene un cromatograma de HPLC en el que aparecen los dos picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2) y aquellos correspondientes a los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene este producto (picos 3 y 4) (Fig.IV.20). Cabe señalar que las áreas de los picos 1 y 2 se han reducido considerablemente con respecto a las encontradas en la disolución de quelato que no se ha sometido a procesos de descomposición-recomposición (Fig.IV.9). Al igual que en los casos anteriores, el isómero más afectado es el meso (Fig.IV.20) es decir, el de menor constante de estabilidad, con un porcentaje de recomposición del 33'6% frente al 89'2% del d,l-racémico (Tabla.IV.3)



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'3	1754000	$4'46 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'9	633180	$1'61 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**2387180**	**$6'07 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'4	1024743	--
4	--	4'2	98821	--

Fig.IV.20. Cromatograma HPLC correspondiente al FeEDDHA comercial recompuesto a pH 4,5 en presencia de P.
Pico 1: isómero d,l-racémico. Pico 2: isómero meso.

Es de destacar que aunque en la disolución con FeEDDHA comercial el valor de NQ en presencia de P es 1'8 veces mayor que en la disolución con FeEDDHA estándar (Tabla.IV.2), el porcentaje de recomposición del producto comercial (62'0%) es superior al del quelato estándar (56'3%) (Tabla.IV.3), lo que indica que el primero es más estable a la presencia de P. Este hecho puede deberse a que en el caso del quelato comercial, el ión fosfato haya reaccionado con el hierro no (o-EDDHA) o con el resto de iones metálicos solubles presentes en la disolución, disminuyendo así la competencia entre este anión y el agente quelante (o-EDDHA) por el Fe y por tanto, reduciendo las pérdidas de quelato.

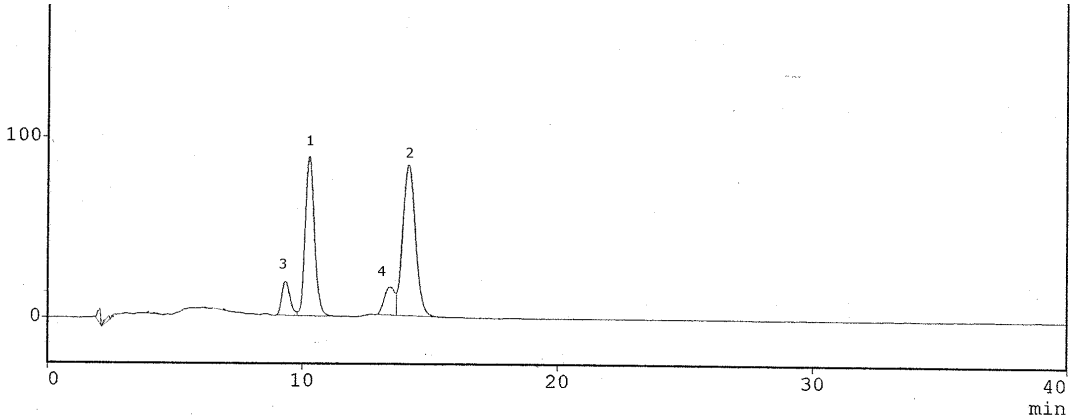
BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

De los datos expuestos hasta el momento se deduce que la recomposición de ambos quelatos se ve afectada por la presencia de Cu, Ni, Zn y P, siendo mayor el efecto sobre el isómero meso, ya que es el menos estable.

IV.2.2.2. Procesos de descomposición-recomposición del FeEDDHMA comercial en presencia de iones competidores.

En el cromatograma correspondiente a la disolución de FeEDDHMA comercial recompuesto hasta pH 6'0 en ausencia de iones interferentes (Fig.IV.21), aparecen los dos picos de los isómeros del FeEDDHMA (picos 1 y 2) y los del quelato FeEDDH4,6MA presente este producto comercial (picos 3 y 4) (Álvarez-Fernández et al., 2002), con iguales tiempos de retención y espectros UV-Vis que los del FeEDDHMA que no se ha sometido a un proceso de descomposición-recomposición (Fig.IV.10).

A diferencia de lo observado para el FeEDDHA comercial, la estabilidad del FeEDDHMA que se ha sometido a recomposición hasta pH 6'0 no parece verse afectada, ya que el porcentaje de quelato recuperado es del 100% (Tabla.IV.4). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Bermúdez et al. (1999).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	10’2	2238988
2	d,l-racémico	14’1	2986874
	Total	**--**	**5225862**
3	--	9’3	426783
4	--	13’4	452928

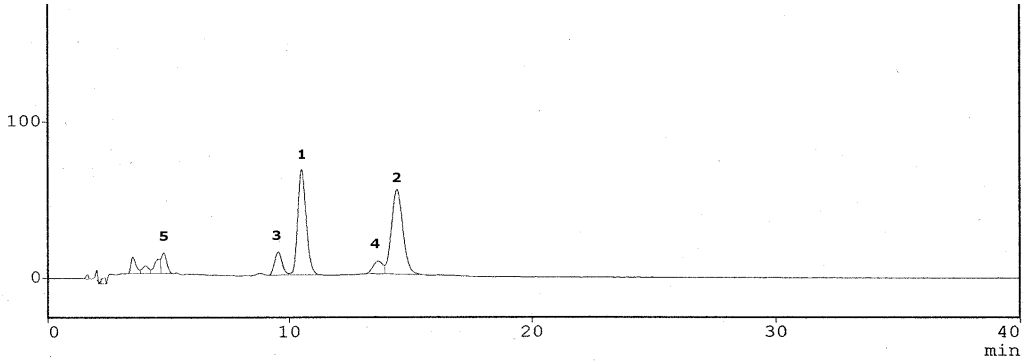
Fig.IV.21. Cromatograma de HPLC correspondiente al quelato FeEDDHMA comercial recompuesto a pH 6’0. Pico 1: isómero meso; Pico 2 : isómero d,l-racémico.

Efecto de la presencia del ión Zn en la disolución

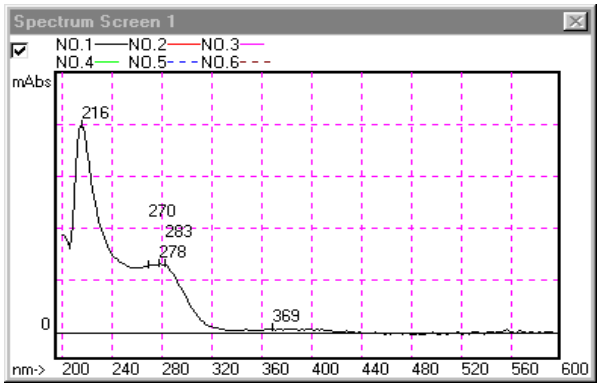
Cuando el FeEDDHMA comercial se recompone en presencia de Zn, se obtiene un cromatograma de HPLC (Fig.IV.22) en el que se observa una importante reducción del área de los picos de los isómeros de este quelato (picos 1 y 2). Es de destacar que aunque ambos isómeros se ven afectados, es el d,l-racémico, el menos estable, el que sufre una mayor descomposición, recuperándose únicamente un 60’7% frente al 72’7% del meso (Tabla.IV.4).

En la Fig.IV.22 se observa que la recomposición de quelato comercial cuando el ión Zn está en la disolución, ha provocado una reducción en los picos correspondientes al EDDH4,6MA (picos 3 y 4). Así, el pico 3 se ha

reducido en un 24’7% mientras que el 4 lo ha hecho en un 48’9% con respecto a los de la disolución inicial (Fig.IV.10). Además, también se ha formado un nuevo pico a 4’8 min el cual, por su espectro UV-Vis, podría corresponder a la presencia de ZnEDDHMA en disolución (Fig.IV.22 y Fig.IV.7)



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	10’5	1626079
2	d,l-racémico	14’4	1775511
	Total	**--**	**3401590**
3	--	9’5	319517
4	--	13’7	229399
5	--	4’8	209899



Pico 5

Fig.IV.22. Cromatograma HPLC y espectro UV-Vis correspondientes al FeEDDHMA comercial recompuesto a pH 6’0 en presencia de Zn. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico; Pico 5: ZnEDDHMA.

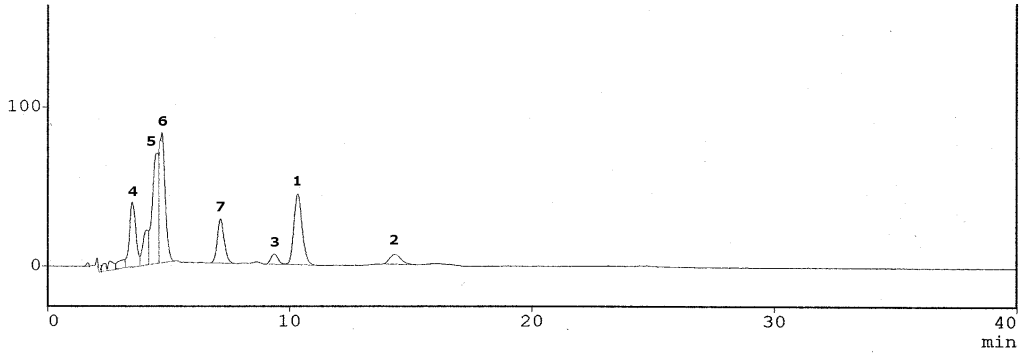
Efecto de la presencia del ión Cu en la disolución

En la Fig.IV.23 se muestra la recomposición de FeEDDHMA comercial en presencia de Cu. En ella aparecen los picos correspondientes a los isómeros del quelato de Fe (pico 1 a 10'3 min y pico 2 a 14'4 min), los cuales se han visto fuertemente afectados, presentando unos porcentajes de recomposición del 47'9% para el meso y del 7'0% para el d,l-racémico (Tabla.IV.4). También se observa un conjunto de picos a tiempos de elución entre 3 y 7 min. que por sus espectros UV-Vis (Fig.IV.23), podrían corresponder a la formación del CuEDDHMA en la disolución (Fig.IV.6). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Bermúdez et al. (1999) para este mismo quelato comercial en presencia de Cu.

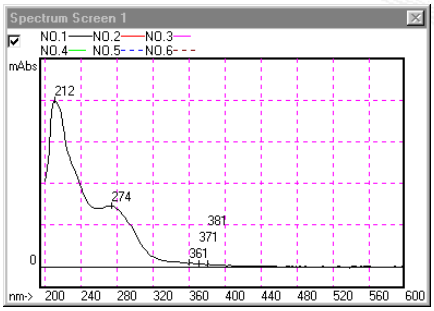
De la comparación del cromatograma de HPLC de la disolución del quelato comercial que no se ha sometido a variaciones de pH (Fig.IV.10) con el de la Fig.IV.23, se deduce que las areas de los picos de EDDH4,6MA se han visto seriamente afectadas. De esta forma, el pico 4 (Fig.IV.10) ha desaparecido tras la recomposición en presencia de Cu (Fig.IV.23) y el pico 3 ha sufrido una reducción del 68'5%.

Efecto de la presencia del ión Ni en la disolución

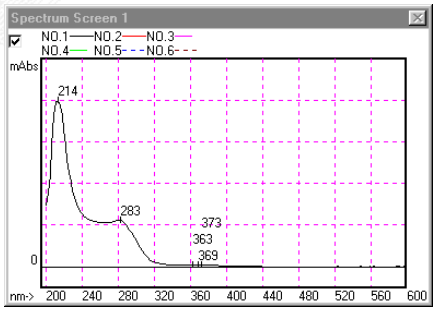
En la Fig.IV.24 se muestra el comportamiento del quelato FeEDDHMA cuando se recompone en presencia de Ni. Del análisis de los datos expuestos en dicha figura se concluye que las pérdidas de Fe quelado producidas por este proceso de recomposición son pequeñas, recuperándose el 90'0% del quelato que se había adicionado inicialmente a la disolución (Tabla.IV.4). De los dos isómeros, el que ha sufrido una mayor descomposición es el menos estable, es decir, el d,l-racémico (Fig.IV.24 y Tabla.IV.4).



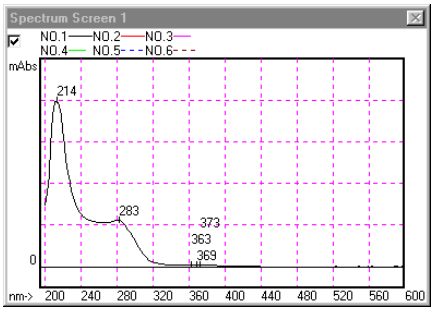
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	10’3	1072615
2	d,l-racémico	14’4	204293
	Total	**--**	**1276908**
3	**--**	9’3	133583
4	--	3’5	767726
5	--	4’5	1243463
6	--	4’7	1338418
7	--	7’1	549189



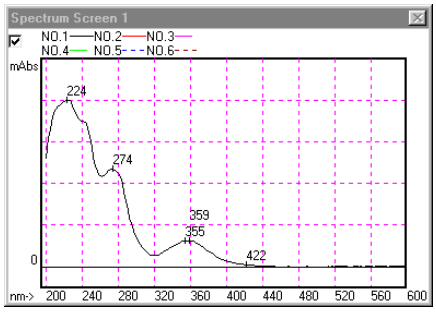
Pico 4



Pico 5

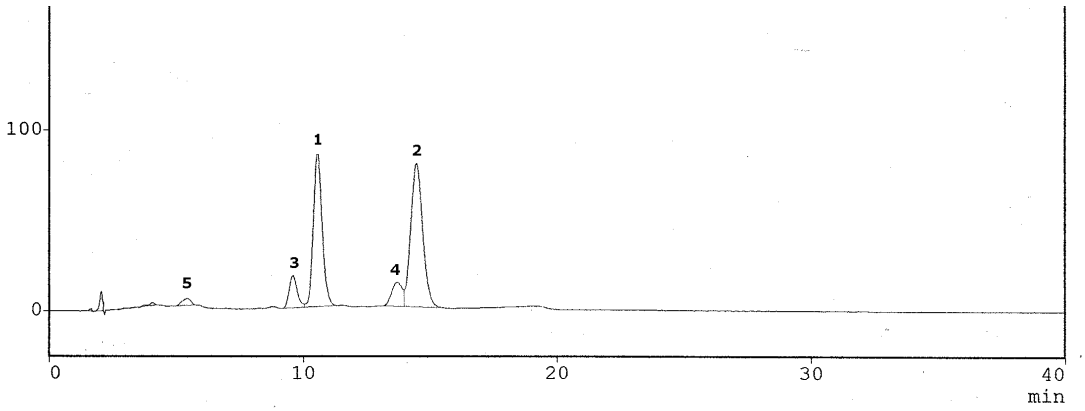


Pico 6

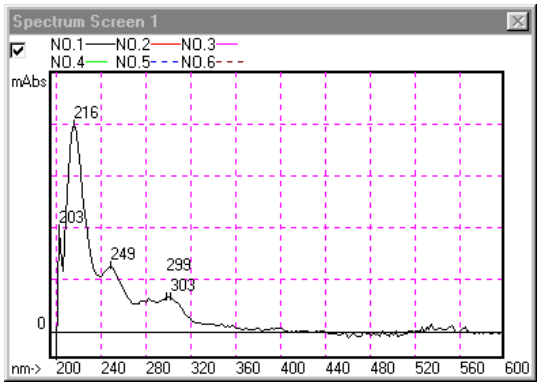


Pico 7

Fig.IV.23. Cromatograma HPLC correspondiente a FeEDDHMA comercial recompuesto a pH 6’0 en presencia de Cu. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	10’5	2060592
2	d,l-racémico	14’5	2582989
	Total	**--**	**4643581**
3	--	9’5	392299
4	--	13’7	379829
5	--	5’4	90730



Pico 5

Fig.IV.24. Cromatograma HPLC y Espectro UV-Vis correspondientes a FeEDDHMA comercial recompuesto a pH 6’0 en presencia de Ni. Pico 1:isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico, Pico 5: NiEDDHMA.

Es de destacar que a pesar de que las pérdidas de FeEDDHMA son mínimas, en el cromatograma de HPLC se detecta un pequeño pico a 5'4 min. (pico 5) que por su tiempo de elución y su espectro UV-Vis (Fig.IV.24) se ha identificado como NiEDDHMA (Fig.IV.8).

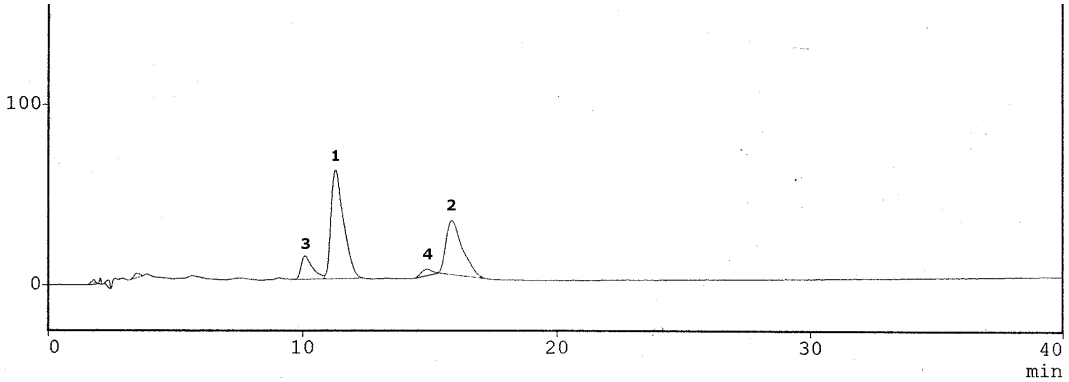
En relación al EDDH4,6MA que este producto contiene en su formulación (picos 3 y 4) (Fig.IV.24) prácticamente no se han visto afectados por la presencia de Ni en la disolución ya que, el área de los picos 3 y 4 (Fig.IV.24) únicamente se ha reducido un 7'5 y un 8'5% con respecto a la de estos mismos picos en la Fig.IV.10

BIBLIOTECA VIRTUAL

Efecto de la presencia del ión fosfato en la disolución

En el cromatograma de HPLC del FeEDDHMA comercial recompuesto cuando el ión fosfato está en la disolución (Fig.IV.25), se observan que los picos de los isómeros que componen este quelato (picos 1 y 2) han reducido su área con respecto a la que presentaban en la disolución inicial (Fig.IV.10). Cabe señalar, que las pérdidas de Fe quelado son debidas principalmente a la descomposición del isómero d,l-racémico puesto que sólo se recupera el 45'2% frente al 93'1% del meso (Tabla.IV.4).

En cuanto a los picos correspondientes al EDDHA4,6MA (pico 3 y 4 Fig.IV.25) también se han visto afectados por la presencia del ión fosfato, siendo el compuesto que da lugar al pico 4 (Fig.IV.25) el que ha sufrido una mayor descomposición (94'4%). Por el contrario, el pico 3 únicamente ha reducido su área en un 6'1%.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	11’3	2081963
2	d,l-racémico	15’8	1321105
	Total	--	**3403068**
3	--	10’1	397896
4	--	14’7	25845

Fig.IV.25. Cromatograma HPLC correspondiente al FeEDDHMA comercial recompuesto a pH 4’5 en presencia de P. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

Tabla.IV.4.Porcentajes de recomposición de los isómeros d,l-racémico y meso del quelato de FeEDDHMA.

FeEDDHMA comercial	isómero	% recomposición	FeEDDHA comercial	isómero	% recomposición
FeEDDHMA recompuesto pH 6’0	Meso Racémico **Total**	100’1 102’2 **101’3**	FeEDDHMA recompuesto pH 6’0 + Cu	Meso Racémico **Total**	47’9 7’0 **24’7**
FeEDDHMA recompuesto pH 4’5	Meso Racémico **Total**	95’8 93’9 **94’8**	FeEDDHMA recompuesto pH6’0 + Zn	Meso Racémico **Total**	72’7 60’7 **65’9**
FeEDDHMA recompuesto pH 4’5 + P	Meso Racémico **Total**	93’1 45’2 **65’9**	FeEDDHMA recompuesto pH 6’0 + Ni	Meso Racémico **Total**	92’1 88’3 **90’0**

Conclusiones

Una vez analizado el comportamiento de los tres quelatos en estudio frente a las condiciones del ensayo, se llega a las siguientes conclusiones:

- El proceso de descomposición-recomposición cuando no están presentes iones competidores no afecta prácticamente a los isómeros de FeEDDHA y FeEDDHMA.

- De los dos isómeros que componen los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, el que se ve más afectado por la recomposición en presencia de iones competidores es el de menor estabilidad, es decir, el meso para FeEDDHA y el d,l-racémico para FeEDDHMA, siendo el Cu el ión que produce mayores pérdidas en todos los casos.

- Únicamente se ha observado la formación de los quelatos de los iones competidores Cu, Zn, y Ni en aquellos casos en los que el proceso de descomposición-recomposición de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA ha implicado importante pérdida de Fe (o-EDDHA/MA).

IV.3. ENSAYO 2: EFECTO DE LA PRESENCIA CONJUNTA DE LOS IONES COMPETIDORES EN LA ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA .

Una vez establecido el efecto que cada ión por separado tiene sobre la estabilidad de los isómeros de FeEDDHA y FeEDDHMA, se estudió como afecta la presencia conjunta de todos los iones que constituyen una disolución nutritiva, y si el porcentaje de quelato recompuesto, además de depender de la proporción entre nutrientes (NQ) y del valor de pH (Bermúdez et al., 1999), también se ve influenciado por la concentración a la que se prepare esta disolución.

IV.3.1. Materiales y métodos.

La experiencia se llevó a cabo con los mismos quelatos (FeEDDHA estándar y comercial y FeEDDHMA comercial) y a los mismos valores de pH (pH 6'0 y 4'5) con los que se trabajó en el Ensayo 1.

En la Tabla.IV.5 se muestra la composición y la fuerza iónica (μ) de las tres disoluciones que se emplearon en el estudio (Martínez y García, 1993). En ellas se mantuvo la proporción entre nutrientes (NQ) aunque se variaron las concentraciones a las que se adicionaron los distintos iones que las componen. De esta forma, la disolución **A** es 5 veces más concentrada que la **B** y 33 veces más que la **C**.

Como se indica en la Tabla.IV.5, los cationes se añadieron como cloruros, y el P en forma de KH_2PO_4, todos ellos de la firma comercial Panreac (purísimo).

Las disoluciones nutritivas se prepararon mezclando volúmenes adecuados de disoluciones de cada uno de los compuestos recogidos en la Tabla.IV.5, siendo los quelatos los últimos en adicionarse y ajustando posteriormente, el pH a los valores en estudio (6'0 y 4'5).

Alícuotas de estas disoluciones se sometieron a un proceso de descomposición-recomposición. Para ello, las disoluciones se llevaron a pH 1 con HCl (para análisis-ACS-ISO, Panreac), y se dejaron reaccionar durante una hora en oscuridad. Pasado este tiempo, se llevaron de nuevo hasta los valores de pH en estudio (pH 6'0 y 4'5) con NaOH (para análisis-ACS-ISO, Panreac).

Tabla IV.5.Composición de las disoluciones nutritivas

Compuestos	Conc. A (M) μ=1'582	Conc. B (M) μ=0'316	Conc. C (M) μ=0'047	NQ
FeEDDHA estándar	$1'79\cdot10^{-3}$	$3'58\cdot10^{-4}$	$5'37\cdot10^{-5}$	1'00
FeEDDHA comercial	$1'79\cdot10^{-3}$	$3'58\cdot10^{-4}$	$5'37\cdot10^{-5}$	1'00
FeEDDHMA comercial	$1'79\cdot10^{-3}$	$1'79\cdot10^{-3}$	$1'79\cdot10^{-3}$	1'00
$CaCl_2$	0'375	$7'50\cdot10^{-2}$	$1'12\cdot10^{-2}$	209'5
$MgCl_2$ $6H_2O$	0'135	$2'70\cdot10^{-2}$	$4'05\cdot10^{-3}$	75'42
KH_2PO_4	0'05	0'01	$1'50\cdot10^{-3}$	27'93
$CuCl_2\cdot2H_2O$	$5'37\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'61\cdot10^{-6}$	0'03
$ZnCl_2$	$6'09\cdot10^{-4}$	$1'22\cdot10^{-4}$	$1'83\cdot10^{-5}$	0'34
$MnCl_2\cdot H_2O$	$5'37\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'61\cdot10^{-6}$	0'03

En las disoluciones se determinaron, mediante HPLC, la concentración de hierro quelado y de cada uno de los isómeros presentes en las mismas así como, la posible formación de los quelatos de los iones competidores.

Los resultados obtenidos se analizaron mediante el método estadístico del análisis de la variancia de una vía y los tests de Tukey y Duncan para lo cual se empleó el programa informático SPSS (versión 10.0.6). Cabe destacar que tras el tratamiento estadístico se consideraron que dos valores eran estadísticamente diferentes a un nivel de significación del 5%.

IV.3.2. Resultados y discusión.

IV.3.2.1. Comportamiento del FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

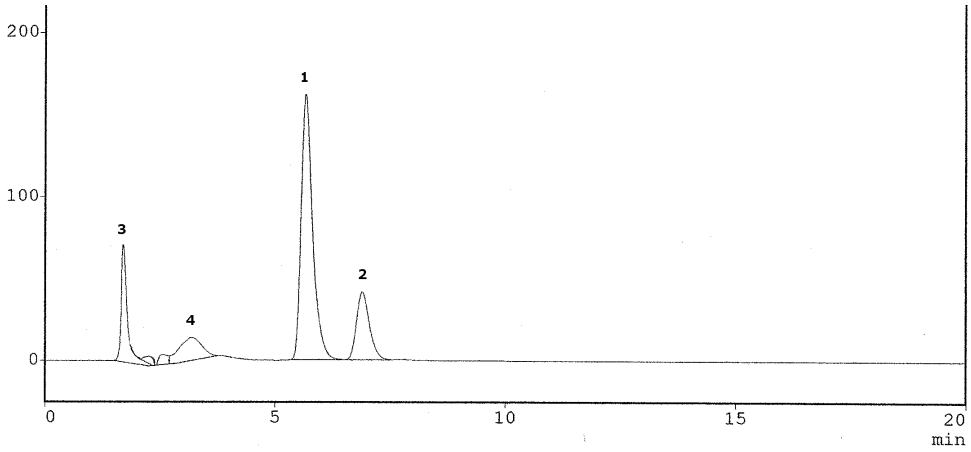
Disoluciones a pH 6'0

El estudio cromatográfico del comportamiento del FeEDDHA estándar en la disolución **A** a pH 6 se muestra en la Fig.IV.26. En ella se observa que la concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en la disolución ($9'2 \cdot 10^{-4}$ M) es prácticamente la mitad de la que se había adicionado inicialmente ($1'79 \cdot 10^{-3}$ M). Cabe señalar que aunque ambos isómeros se han visto afectados por la presencia de los iones competidores, las pérdidas son debidas principalmente a la descomposición del isómero meso (Fig.IV.26 y Tabla.IV.6)

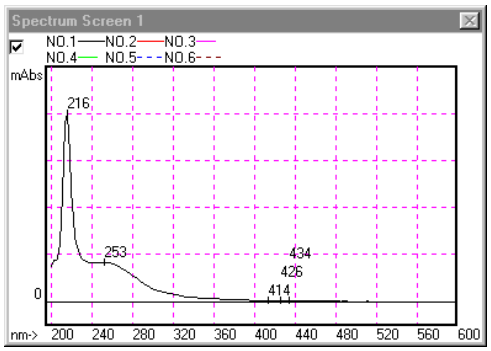
En el cromatograma de la Fig.IV.26, además de los picos de los isómeros (picos 1 y 2) se ha encontrado un pico a 3'2 min (pico 4) que tras comparar su espectro UV-Vis (Fig.IV.26) con los obtenidos para los distintos patrones (Ensayo 0) se deduce que es debido a la formación de CuEDDHA en el medio (Fig.IV.2). También se observa un pico a 1'7 min. (pico 3) el cual, presenta un tiempo de retención y un espectro UV-Vis que no coincide con ninguno de los patrones (Ensayo 0), por lo que no fue posible su identificación.

Por otro lado, cuando se comparan los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B** y **C** a pH 6'0 (Fig.IV.27 y Fig.IX.3 del Anexo.IX.1) con los obtenidos a partir los patrones de FeEDDHA estándar (Fig.IX.1 y IX.2 del Anexo.IX.1 respectivamente), se encuentra que la estabilidad de los isómeros d,l-racémico y meso no se ha visto afectada por la presencia de los iones que componen dichas disoluciones. Este hecho ha dado lugar a que el porcentaje de Fe quelado que permanece en disolución sea, en ambos casos, superior al 90% (Tabla.IV.7).

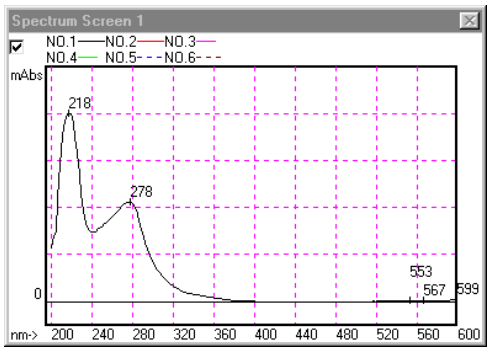
Es de destacar que aunque la disolución **B** es 6’7 veces más concentrada que la **C**, no se han encontrado diferencias significativas en la cantidad de quelato que existe en cada una de ellas (Tabla.IV.7).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5’6	2815954	$7'2 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6’9	802654	$2'0 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**3618608**	$\mathbf{9'2 \cdot 10^{-4}}$
3	--	1’7	690663	--
4	--	3’2	496304	--



Pico 3



Pico 4

Fig.IV.26. Cromatograma HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución A a pH 6’0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso. Pico 4: CuEDDHA

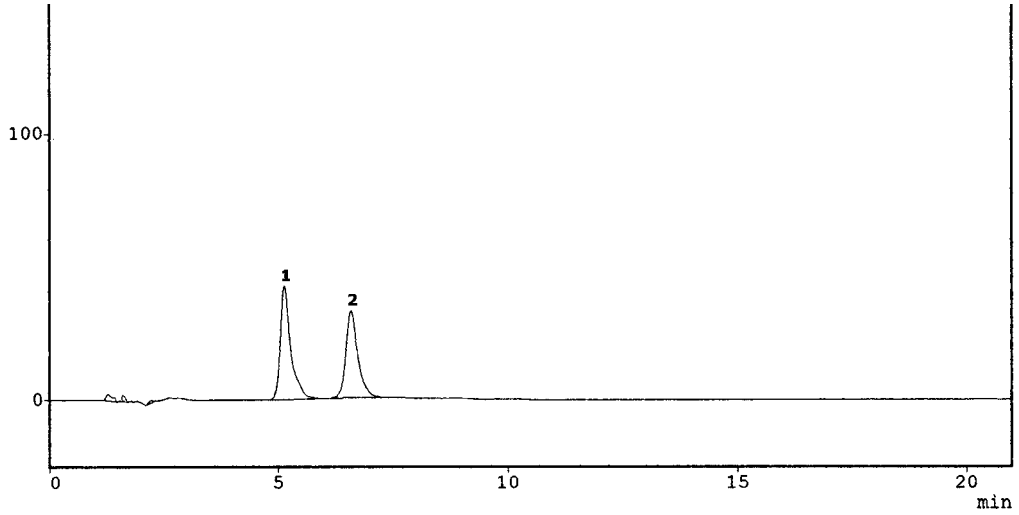
De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla.IV.7) se llega a la conclusión de que aunque en las 3 disoluciones nutritivas se mantiene el pH y los NQ, el porcentaje de Fe quelado que permanece en disolución depende de la fuerza iónica de las mismas. Así en la disolución nutritiva de mayor concentración (**A**) las pérdidas de Fe (o-EDDHA) son prácticamente el doble de las que presentan las disoluciones **B** y **C**.

Tabla.IV.6. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH . Datos porcentaje de Fe quelado.

	Isómeros	D.N. A			D.N. B			D.N. C		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	racémico meso	74'0 25'2	19163	0'000	93'2 93'7	0'214	0'667	94'2 96'9	0'138	0'729
pH 6'0 (R)	racémico meso	24'7 8'0	3691	0'000	68'8 47'8	26'70	0'007	86'2 85'4	0'052	0'832
pH 4'5	racémico meso	93'0 56'6	153'9	0'000	98'2 92'7	16'420	0'015	95'3 94'3	0'139	0'728
pH 4'5 (R)	racémico meso	29'1 4'6	345'2	0'000	88'8 79'5	124'67	0'000	95'6 87'8	121'68	0'000

Tabla.IV.7. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado
Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamientos	pH 6'0	pH 6'0 (R)	pH 4'5	pH 4'5 (R)
D.N. A **D.N. B** **D.N. C**	52'2 **b** 93'5 **a** 95'4 **a**	17'1 **c** 59'0 **b** 85'8 **a**	75'1 **b** 95'5 **a** 94'8 **a**	16'8 **c** 84'3 **b** 92'1 **a**
% FeEDDHA estándar en H_2O	**100'0**	**99'6**	**100'0**	**100'0**



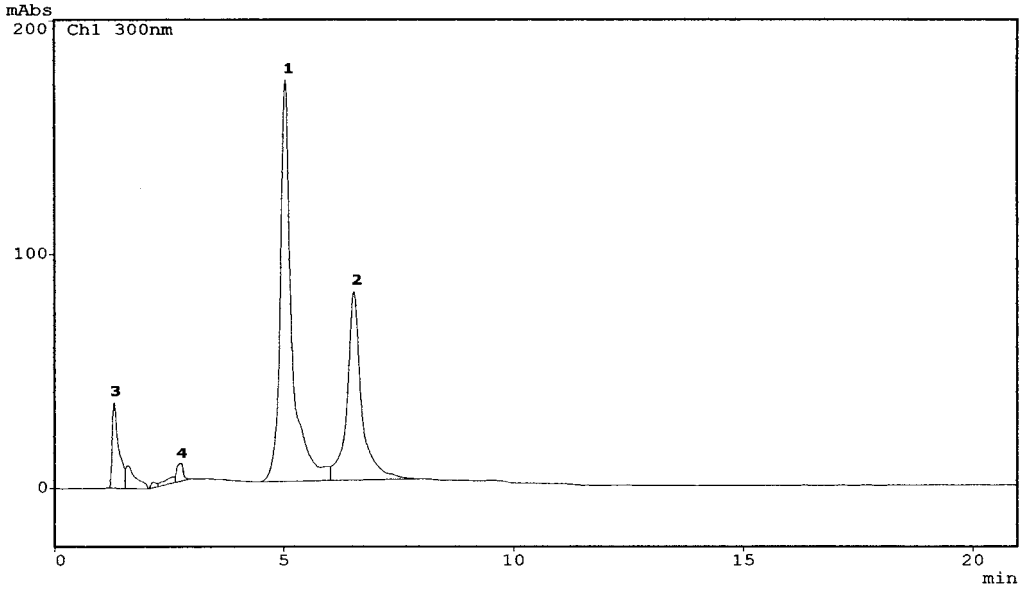
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'1	671546	$1'80 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'6	594925	$1'55 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1266471**	**$3'35 \cdot 10^{-4}$**

Fig.IV.27. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución problema B a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

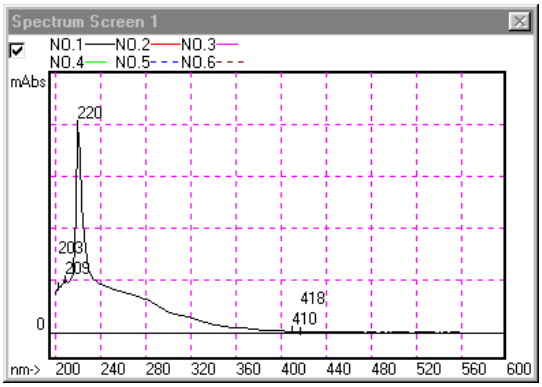
Disoluciones a pH 4'5

En el cromatograma correspondiente a la disolución nutritiva **A** a pH 4'5 (Fig.IV.28), se observa que el área de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2) se ha reducido de forma importante con respecto a la que presentaban en la Fig.IV.1, siendo las pérdidas de meso (43'4%) superiores a las de d,l-racémico (7'0%) (Tabla.IV.6).

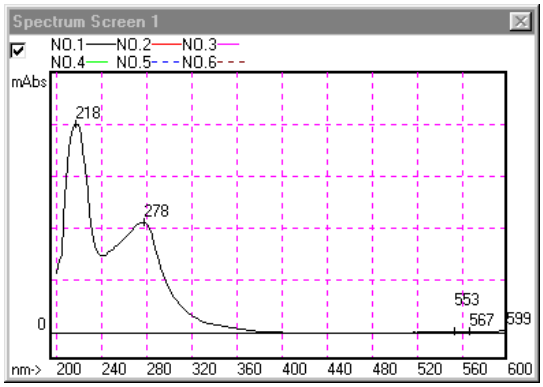
Del mismo modo, también se encuentra un conjunto de pequeños picos a tiempos de elución bajos (Fig.IV.28) de los cuales, el pico 4 por su espectro UV-Vis se ha identificado como CuEDDHA (Fig.VI.2). Como la pérdida de quelato de Fe es debida en gran parte a la descomposición del isómero de menor estabilidad, el CuEDDHA se formará principalmente de la forma meso del agente quelante (o-EDDHA) que ha quedado libre en la disolución.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'0	3204149	$8'7 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'5	1932996	$5'3 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**5137145**	**$1'4 \cdot 10^{-3}$**
3	--	1'3	31499	--
4	--	2'7	367296	--



Pico 3



Pico 4

Fig.IV.28. Cromatograma HPLC y·Espectros UV-Vis correspondientes a la disolución A a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso; Pico 4: CuEDDHA

Cabe señalar que la pequeña diferencia en los tiempos de elución encontrada entre la disolución **A** a pH 4'5 y el patrón CuEDDHA (Fig.IV.2) es debida a que se emplearon distintas columna cromatográficas.

Con respecto al pico 3, su tiempo de elución y espectro UV-Vis coinciden con los del pico 3 de la disolución **A** a pH 6'0 (Fig.IV.26), cuya identificación no ha sido posible.

Tras comparar la pérdida de quelato en la disolución de mayor concentración a los dos valores de pH en estudio, se encuentra que a pH 6'0 la descomposición es 1'5 veces mayor que a pH 4'5 (Tabla.IV.8). Por consiguiente, la estabilidad del FeEDDHA estándar en la disolución **A** que no se ha sometido un proceso de descomposición-recomposición es superior a pH 4'5 que a pH 6'0. Este hecho podría ser debido a que aunque ambos valores de pH están dentro del rango de estabilidad de los quelatos FeEDDHA (Halvorson y Lindsay, 1972), a pH 6'0 se produce la competencia de todos los cationes metálicos con el Fe por el agente quelante mientras que a pH 4'5, el ión que ejerce una mayor competencia es el fosfato (Bermúdez et al., 1999).

Tabla.IV.8. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones problema. Datos de concentración (M). Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Concentración de Fe quelado (M)	D.N.A	D.N. B	D.N. C
pH 6'0	$9'24 \cdot 10^{-4}$ **b**	$3'35 \cdot 10^{-4}$ **a**	$4'95 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 6'0 recompuesto	$3'03 \cdot 10^{-4}$ **c**	$2'08 \cdot 10^{-4}$ **c**	$4'62 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 4'5	$1'40 \cdot 10^{-3}$ **a**	$3'42 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'45 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 4'5 recompuesto	$3'24 \cdot 10^{-4}$ **c**	$3'01 \cdot 10^{-4}$ **b**	$4'93 \cdot 10^{-5}$ **a**

En relación al comportamiento del quelato FeEDDHA estándar en la disoluciones **B** y **C** a pH 4'5, decir que como ocurría a pH 6'0, la presencia conjunta de los diferentes iones competidores no parece afectar a la estabilidad de dicho quelato ya que en ambos casos, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) son inferiores al 5% (Tabla.IV.7).

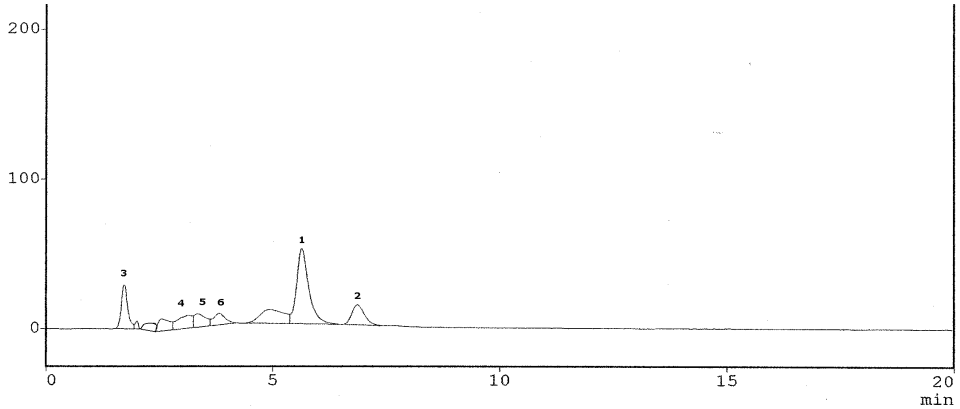
A la vista de los resultados expuestos en la Tabla.IV.7, no se han observado diferencias significativas entre el porcentaje de Fe quelado que permanece en la disolución de concentración intermedia y el obtenido para la más diluida. En consecuencia, la estabilidad del quelato en estas disoluciones será elevada, independiente de la concentración de las mismas.

De la comparación de la cantidad de FeEDDHA que presentan las disoluciones **B** y **C** a pH 4'5 con las obtenidas a pH 6'0 se encuentra que no existen diferencias significativas en el comportamiento de este quelato a los dos valores de pH en estudio (Tabla.IV.8).

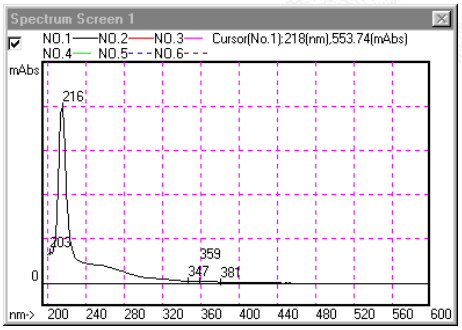
Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

Cuando el FeEDDHA estándar forma parte de la disolución nutritiva **A** y se somete a un proceso de descomposición-recomposición hasta pH 6'0, se obtiene una cromatograma de HPLC (Fig.IV.29) en el que destaca la gran descomposición que han sufrido los isómeros d,l-racémico y meso con respecto al patrón de FeEDDHA estándar (Fig.IV.1). Cabe señalar que la pérdida de quelato es tan elevada que únicamente se ha recompuesto un 17'1% del Fe (o-EDDHA) que había inicialmente en la disolución (Tabla.IV.7).

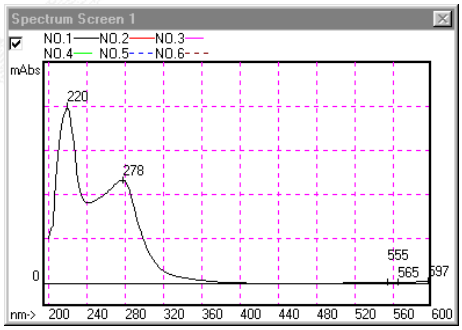
Esta gran descomposición ha dado lugar a que en la disolución exista una elevada concentración de agente quelante (o-EDDHA) libre, lo que se manifiesta con la formación de los quelatos CuEDDHA (pico 4), ZnEDDHA (pico 5) y MnEDDHA (pico 6) (Fig.IV.29).



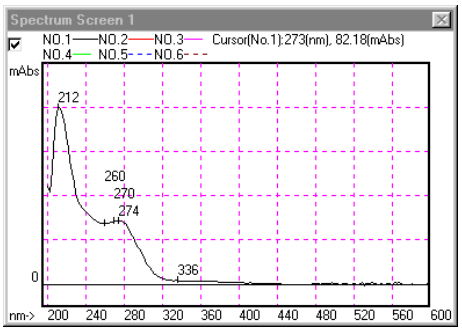
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	945412	$2'4 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'8	256319	$0'6 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1201731**	$\mathbf{3'0 \cdot 10^{-4}}$
3	--	1'7	290503	--
4	--	3'1	205628	--
5	--	3'3	156038	--
6	--	3'8	146532	--



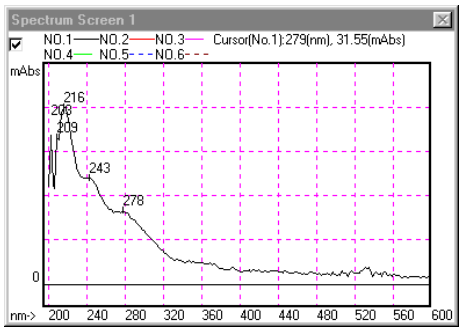
Pico 3



Pico 4



Pico 5



Pico 6

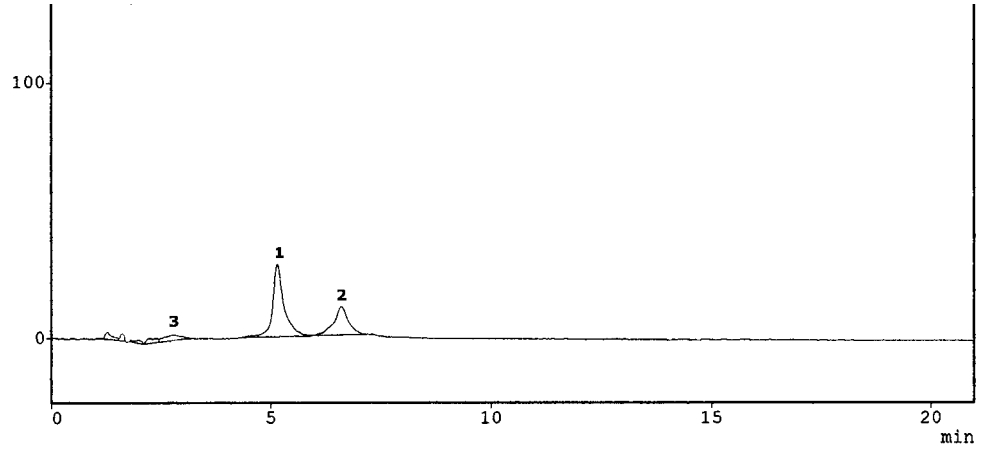
Fig.IV.29. Cromatograma HPLC y Espectros UV-Vis correspondientes la disolución nutritiva A recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso; Pico 4: CuEDDHA; Pico 5: ZnEDDHA, Pico 6: MnEDDHA.

Como ocurría en la disoluciones nutritivas que no se han sometido a recomposición, en el cromatograma de HPLC de la Fig.IV.29, también aparece un pico con un tiempo de elución de 1'7min (pico 3) el cual, no ha podido ser identificado.

Cuando la disolución de concentración intermedia (**B**) se recompone hasta pH 6'0, la estabilidad del quelato se ve afectada aunque en menor medida que en la disolución de mayor concentración, ya que se recompone el 59'0% del Fe (o-EDDHA) que se adicionó inicialmente (Tabla.IV.7). Aunque esta reducción es consecuencia de la descomposición de ambos isómeros (Fig.IV.30), las pérdidas en forma de isómero meso son estadísticamente superiores (Tabla.IV.6).

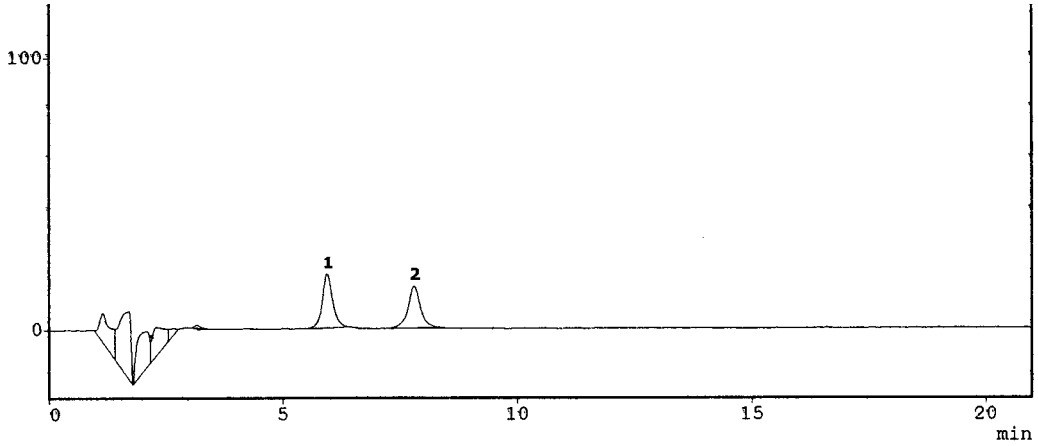
En el cromatograma de HPLC obtenido para la disolución **B** recompuesta hasta pH 6 (Fig.IV.30) se observa que además de los picos de los isómeros (Picos 1 y 2), también aparecen una serie de pequeños picos entre 1 y 3 min. La realización de un espectro UV-Vis a cada uno de ellos ha permitido determinar que el pico 3 corresponde a la formación CuEDDHA en la disolución.

En relación a la disolución nutritiva **C**, en el cromatograma (Fig.IV.31) aparecen los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2). Tras comparar sus áreas con las obtenidas para el patrón de FeEDDHA estándar (Fig.IX.2 del Anexo.IX.1) se deduce que la descomposición que ha sufrido el quelato ha sido mínima, ya que se ha recuperado el 85'5% del Fe (o-EDDHA) que se había adicionado inicialmente (Tabla.IV.7). Cabe señalar que las pérdidas de isómero d,l-racémico son iguales a la del meso, obteniéndose en ambos casos, un porcentaje de recomposición en torno al 85% (Tabla.IV.6).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'1	515241	$1'3 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'6	298929	$0'8 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**814170**	$\mathbf{2'1 \cdot 10^{-4}}$
3	--	2'7	64411	--

Fig.IV.30. Cromatograma HPLC y Espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso; Pico 3 CuEDDHA



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	325752	$2'5 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	271452	$2'1 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**597204**	$\mathbf{4'6 \cdot 10^{-5}}$

Fig.IV.31. Cromatograma HPLC correspondiente la disolución nutritiva C recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla.IV.7, el porcentaje de FeEDDHA estándar recuperado tras el proceso de recomposición hasta pH 6'0 disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica de la disolución. En base a estos datos se llega a la conclusión de que la estabilidad del quelato recompuesto en una disolución nutritiva no va a depender únicamente de la proporción entre nutrientes (NQ) y del valor de pH, sino también de la concentración a la que se prepare la disolución madre.

Por otro lado, a medida que aumenta la concentración de los iones en la disolución, las diferencias en los porcentajes de recomposición entre los isómeros d,l-racémico y meso se acentúan. De acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla.IV.6, en la disolución más concentrada (**A**) el porcentaje de isómero d,l-racémico es 3 veces superior al del meso, sin embargo en la disolución de concentración intermedia (**B**) solamente es 1'5 veces mayor y en la más diluida (**C**) no existen diferencias significativas ya que no hay descomposición del quelato. Por tanto, el aumento de la concentración de la disolución nutritiva también incrementará la descomposición del isómero meso frente al d,l-racémico.

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

Del análisis del comportamiento del FeEDDHA estándar cuando forma parte de la disolución nutritiva **A** recompuesta hasta pH 4'5 (Fig.IV.32) se deduce que como ocurría a pH 6'0, la recomposición en presencia de iones competidores produce importantes pérdidas de Fe quelado. De los dos isómeros, el que se ha visto más afectado ha sido el meso, recuperándose únicamente un 4'6% frente al 29'1% del isómero d,l-racémico (Tabla.IV.6).

En el cromatograma de la disolución nutritiva **A** (Fig.IV.32) se ha identificado un conjunto de picos entre 1 y 5 min (picos 4 y 5) que por su espectro UV-Vis (Fig.IV.32) podrían corresponder con la formación de una mezcla de los quelatos CuEDDHA (Fig.IV.2) y ZnEDDHA (Fig.IV.3). Además

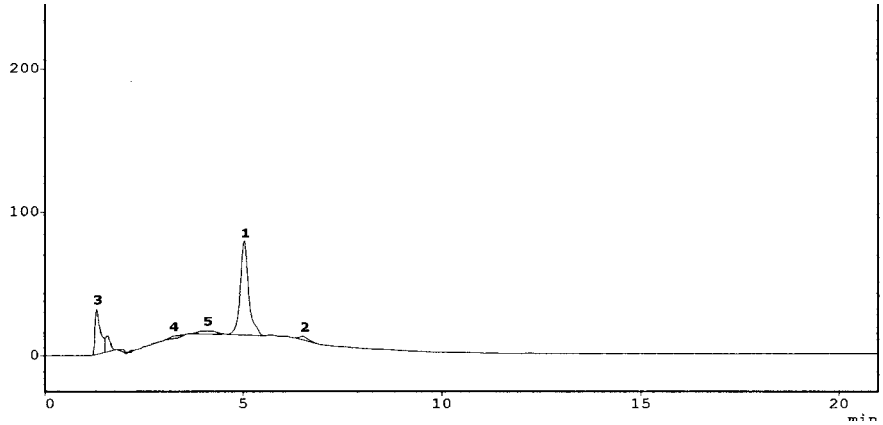
vuelve a aparecer el pico a 1’3 min (pico 3) que no había sido posible su identificación.

A partir de las concentraciones de Fe quelado recogidas en la Fig.IV.29 y IV.32 se observa que para la disolución **A**, la concentración de quelato recompuesta a pH 4’5 es estadísticamente igual a la obtenida cuando esta misma disolución se recompone hasta pH 6’0 (Tabla.IV.8).

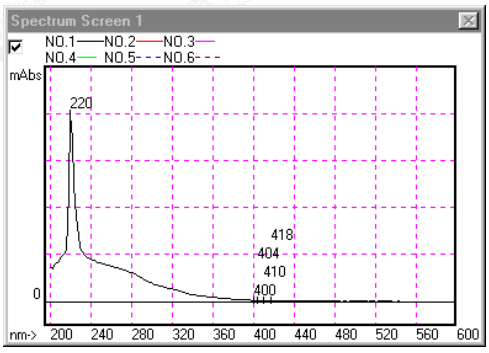
Por otro lado, en las disoluciones **B** y **C** recompuestas hasta pH 4’5, la estabilidad del quelato prácticamente no se ha visto afectada por este proceso ya que en la disolución permanece el 84’3% y el 92’1% del Fe (o-EDDHA) que se había adicionado inicialmente (Tabla.IV.7).

Es de destacar que en la disolución de menor fuerza iónica (**C**) no existen diferencias significativas en la concentración de quelato recuperado a los dos valores de pH en estudio ya que en ambos casos la estabilidad del FeEDDHA estándar es completa. Por el contrario, en la disolución **B** la recomposición a pH 4’5 es superior que a pH 6’0 (Tabla.IV.8).

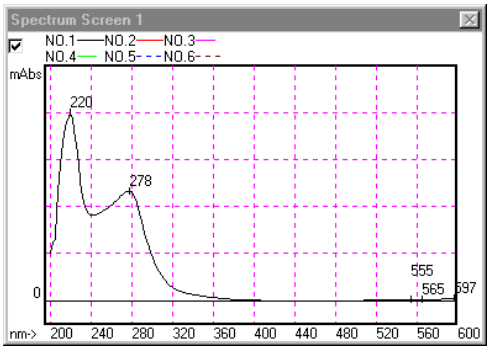
Del mismo modo que en las disoluciones que se habían sometido a un proceso de descomposición-recomposición del quelato hasta pH 6’0, los porcentajes de FeEDDHA estándar recompuesto hasta pH 4’5 aumentan a medida que la fuerza iónica de la disolución disminuye (Tabla.IV.7), a pesar de que los NQ y el valor de pH se han mantenido constantes.



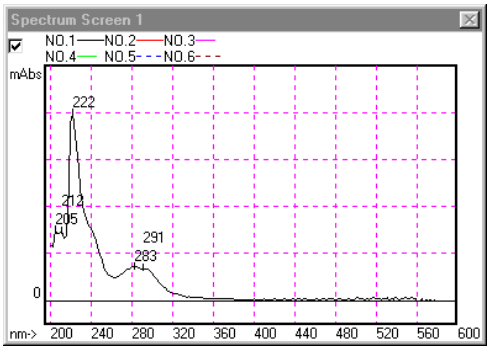
Picos	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'0	1056522	$2'8 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'5	1681670	$0'4 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1224692**	$\mathbf{3'2 \cdot 10^{-4}}$
3	--	1'3	311915	--
4	--	3'4	11587	--
5	--	4'0	49183	--



Pico 3



Pico 4



Pico 5

Fig.IV.32. Cromatograma HPLC y Espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva A recompuesta a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso. Pico 4: CuEDDHA; Pico 5: ZnEDDHA.

Relación entre el porcentaje de Fe quelado descompuesto y la concentración de la disolución nutritiva.

De acuerdo con los resultados obtenidos a lo largo de este ensayo y recopilados en la Fig.IV.33, en el quelato FeEDDHA estándar existe una clara tendencia a que las perdidas de Fe quelado se incrementen a medida que aumenta la concentración de la disolución nutritiva, independientemente del valor de pH de las mismas. Por este motivo, se ha intentado encontrar una ecuación que permita relacionar el porcentaje de FeEDDHA estándar descompuesto y la fuerza iónica de la disolución nutritiva en la que está presente dicho quelato, para ello los datos experimentales se ajustaron mediante el programa SPSS a una ecuación potencial de la forma:

$$(\%FeQ)_{des}=a\cdot\mu^{b} \quad \text{(IV.1)}$$

donde $(\%FeQ)_{des}$ es el porcentaje de quelato descompuesto durante la reacción y μ es la fuerza iónica de la disolución nutritiva.

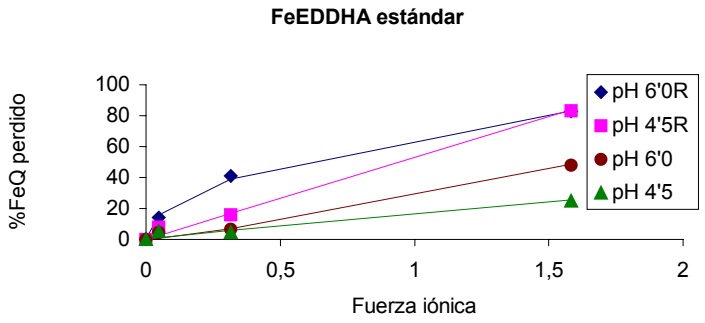


Fig.IV.33. Evolución del porcentaje de quelato perdido durante los procesos de recomposición en función de la fuerza iónica de la disolución nutritiva.

Tabla.IV.9. Parámetros correspondientes a la ecuación (IV.1) a los dos valores de pH en estudio.

D.N.	a	b	R^2
pH 6'0	28 ± 3	1'2 ± 0'2	0'9898
pH 6'0 (R)	67 ± 1	0'47 ± 0'03	0'9980
pH 4'5	17 ± 3	0'9 ± 0'3	0'9489
pH 4'5 (R)	53 ± 3	1'0 ± 0'1	0'9935

En la Tabla.IV.9 se recogen los valores de los parámetros a y b obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (IV.1). En ella se observa que en las disoluciones que no se han sometido a variaciones de pH (tanto a pH 6'0 como a pH 4'5) y en aquella que ha sufrido un proceso de descomposición-recomposición del quelato hasta pH 4'5, el valor de b es prácticamente 1 y por tanto, el porcentaje de FeEDDHA descompuesto será directamente proporcional a la fuerza iónica de la disolución nutritiva. Sin embargo, cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 6'0 el valor de b es 0'47 (Tabla.VI.9) y en consecuencia, la dependencia entre $\%(FeQ)_{des}$ y μ se reduce.

Cuando la fuerza iónica de la disolución sea 1, el porcentaje de quelato descompuesto coincidirá con el valor de a y que en tal caso, las pérdidas de FeEDDHA estándar a pH 6'0 serán superiores a las obtenidas a pH 4'5 (Tabla.IV.9). Además, es de destacar que el porcentaje de quelato descompuesto en aquellas disoluciones que se han sometido a un proceso de recomposición es tres veces mayor que el obtenido en las disoluciones que no han sufrido variaciones de pH. Estos resultados confirman el comportamiento que este quelato ha mostrado a lo largo del Ensayo 2.

Conclusiones

A partir de los resultados expuestos hasta el momento se concluye que:

- El porcentaje de FeEDDHA que permanece en las disoluciones nutritivas que no se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición del quelato, depende de los NQ, del pH y de la concentración a la que se prepare la disolución madre de forma que, en la disolución de mayor concentración las pérdidas son importantes mientras que en las disoluciones diluidas, la estabilidad del quelato prácticamente no se ve afectada.

- En aquellas disoluciones nutritivas en las que ha habido una importante descomposición del FeEDDHA, se ha producido la formación de los quelatos EDDHA de algunos de los iones competidores que están presentes en dichas disoluciones.

- Cuando la disolución nutritiva se somete a un proceso de descomposición-recomposición del quelato a los dos valores pH en estudio, el porcentaje de quelato recompuesto aumenta a medida que disminuye la concentración de la disolución nutritiva. Por tanto, la estabilidad del quelato no se ve afectada únicamente por los NQ y el valor de pH, si no también por la concentración a la que se prepare la disolución madre.

- De los dos isómeros que componen el Fe (o-EDDHA), el que sufre mayores pérdidas en los procesos de descomposición-recomposición del quelato es el menos estable es decir, el meso.

IV.3.2.2. Comportamiento del FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.

Disoluciones a pH 6'0

De la comparación de las concentraciones de Fe (o-EDDHA) que contienen las disoluciones nutritivas **A** (Fig.IV.34), **B** (Fig.IX.7 del Anexo.IX.1) y **C** (Fig.IX.8 del Anexo.IX.1) a pH 6'0 con las sus respectivos patrones de FeEDDHA comercial a este mismo valor de pH (Fig.IX.4, IX.5 y IX.6 del Anexo.IX.1 respectivamente) (Tabla.IV.10), se deduce que la estabilidad del quelato no se ha visto afectada por la presencia de los distintos iones competidores que componen las disoluciones nutritivas, independientemente de la concentración a la que se preparen las mismas (Tabla.IV.10 y IV.11).

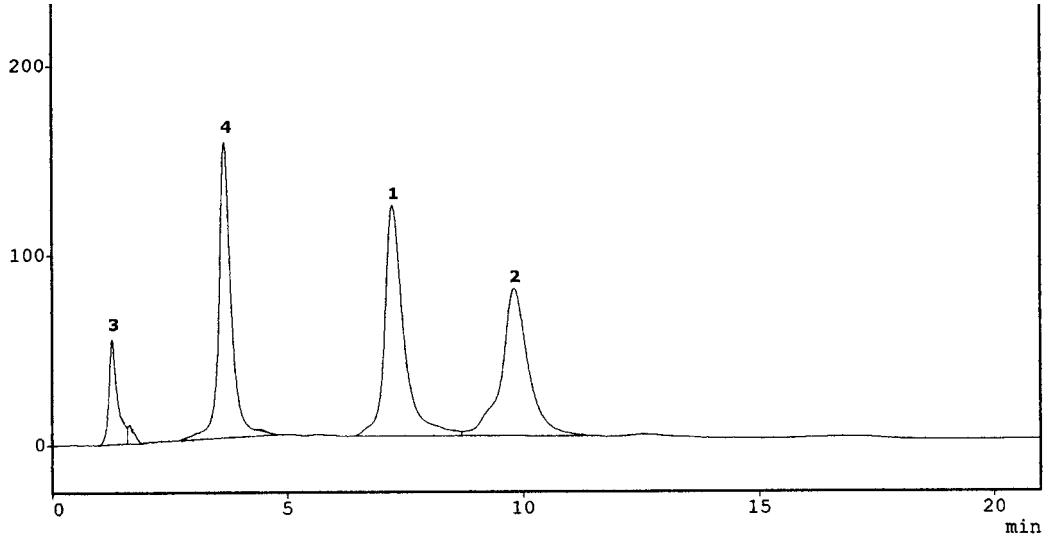
Tabla.IV.10. Comparación de la estabilidad del FeEDDHA comercial en disolución nutritiva con respecto a los patrones a los diferentes valores de pH. Datos Concentración de Fe quelado (M).

Conc. de FeEDDHA comercial en disolución nutritiva		D.N. A ($1'79 \cdot 10^{-3}$ M)			D.N. B ($3'58 \cdot 10^{-4}$ M)			D.N. C ($5'35 \cdot 10^{-5}$ M)		
		Conc (M) $x10^4$	F	Sig	Conc (M) $x10^4$	F	Sig	Conc (M) $x10^5$	F	Sig
pH 6'0	**D.N.**	17'5	2'522	0'187	3'20	5'243	0'084	5'28	0'329	0'597
	Patrón	17'9			3'58			5'35		
pH 6'0 (R)	**D.N.**	5'92	424'8	0'000	2'42	231'4	0'000	4'98	8'2266	0'055
	Patrón	17'9			3'58			5'35		
pH 4'5	**D.N.**	17'0	2'430	0'194	3'53	0'423	0'551	5'19	1'350	0'318
	Patrón	17'9			3'58			5'35		
pH 4'5 (R)	**D.N.**	8'99	1122	0'000	3'34	7'322	0'054	5'17	2'354	0'200
	Patrón	17'9			3'58			5'35		

Como se ha indicado en el Ensayo 0, en los cromatogramas de HPLC del FeEDDHA comercial se observan dos picos a 3'6 y 4'2 min (picos 3 y 4) (Fig.IV.9), los cuales corresponden a agentes quelantes no (o-EDDHA) que este quelato contiene en su formulación. Sin embargo, en los cromatogramas mostrados en la Fig.IV.34 y en las Fig.IX.7 y IX.8 del Anexo.IX.1, no se observa la presencia del pico con un tiempo de elución de 4'2 min. Por tanto, el compuesto que da lugar a este pico debe haber reaccionado con los diferentes iones que existen en las disoluciones nutritivas. En relación al pico con un tiempo de elución de 3'6 min (pico 4) (Fig.IV.34 y Fig.IX.7 y IX.8 del Anexo.IX.1), su área se ha reducido con respecto a la de los patrones (Fig.IX.4, IX.5 y IX.6 del Anexo.IX.1), sobre todo en las disoluciones de mayor concentración (59'4% para **A**, un 20'0% para **B** y un 0'2% para **C**).

Cuando se compara el comportamiento del producto comercial en las disoluciones **B** y **C** a pH 6'0 (Fig.IX.7 y IX.8 del Anexo.IX.1) con el del FeEDDHA estándar (Fig.IV.27 y IX.3 del Anexo IX.1) se observa que no existen diferencias significativas entre ellos, siendo mínimas las pérdidas de Fe (o-EDDHA) para ambos quelatos (Tabla.IV.12).

Por el contrario, la cantidad de FeEDDHA comercial que permanece en la disolución **A** a pH 6'0 ($1'7 \cdot 10^{-3}$ M) (Fig.IV.34) es muy superior a la encontrada para el quelato estándar ($9'2 \cdot 10^{-4}$ M) (Fig.IV.26), por lo que la estabilidad del primero frente a las condiciones de la disolución **A** es mayor que la del segundo quizás porque el exceso de Fe no (o-EDDHA) o incluso la reacción de los agentes quelantes no (o-EDDHA) con los componentes de la disolución nutritiva reduzcan los efectos negativos que los iones competidores ejercen sobre el quelato.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'2	3495035	$9'2 \cdot 10^{-4}$
2	meso	9'8	3120822	$8'3 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**6615917**	**$1'7 \cdot 10^{-3}$**
3	--	1'3	706435	--
4	--	3'6	2864065	--

Fig.IV.34. Cromatograma HPLC correspondiente la disolución nutritiva A a pH 6'0. FeEDDHA comercial. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Tabla.IV.11. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado

Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamiento	pH 6'0	pH 6'0 (R)	pH 4'5	pH 4'5 (R)
D.N. A	97'7 **a**	32'6 **c**	95'2 **a**	50'2 **b**
D.N. B	89'2 **a**	67'0 **b**	99'1 **ab**	93'8 **a**
D.N. C	98'5 **a**	92'8 **a**	96'9 **ab**	96'3 **a**
% de FeEDDHA comercial en H_2O	**100'0**	**94'6**	**100'0**	**98'5**

Tabla.IV.12. Comparación de la estabilidad de los quelato FeEDDHA estándar y comercial en las tres disoluciones nutritivas a los diferentes valores de pH. Datos Concentración de Fe quelado (M).

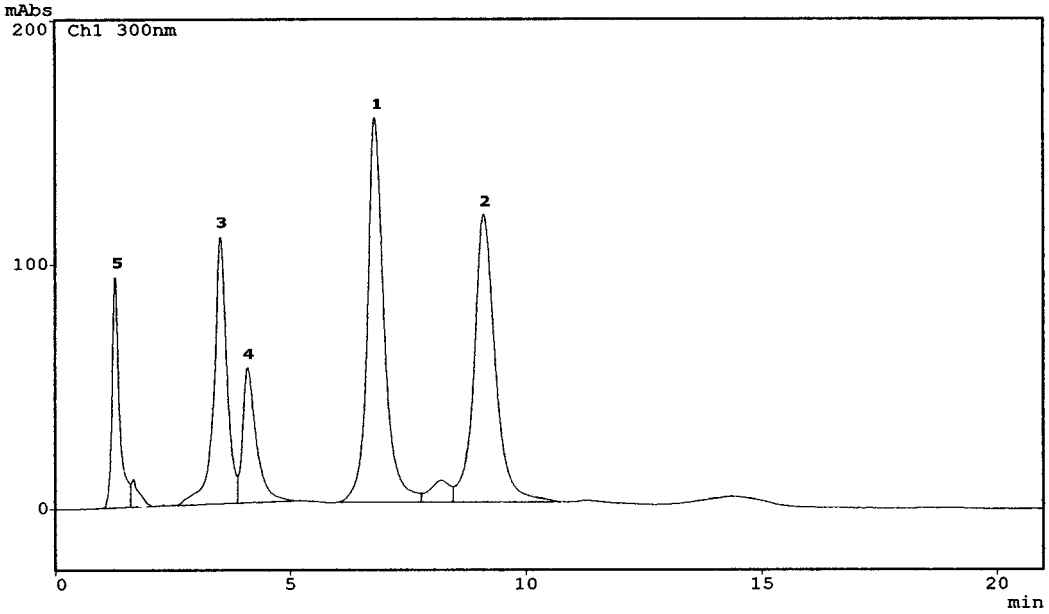
Conc. Quelato (M)	FeEDDHA	D.N. A			D.N. B			D.N. C		
		Conc (M) x10^4	F	Sig	Conc (M) x10^4	F	Sig	Conc (M) x10^5	F	Sig
pH 6'0	**Estándar**	9'24	908'1	0'000	3'35	1'186	0'337	4'95	9'143	0'052
	Comercial	17'5			3'20			5'28		
pH 6'0 (R)	**Estándar**	3'03	16'78	0'000	2'08	33'56	0'004	4'62	14'58	0'019
	Comercial	5'92			2'42			4'98		
pH 4'5	**Estándar**	14'0	222'7	0'000	3'42	15'12	0'018	5'45	0'300	0'613
	Comercial	17'0			3'53			5'19		
pH 4'5 (R)	**Estándar**	3'24	474'4	0'000	3'01	250'0	0'000	4'93	126'0	0'000
	Comercial	8'99			3'34			5'17		

Disoluciones a pH 4'5

Cuando las disoluciones nutritivas en estudio se llevan hasta pH 4'5, se obtienen cromatogramas de HPLC (Fig.IV.35, Fig.IX.9 y IX.10 del Anexo.IX.1) en los que las áreas de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2) son prácticamente iguales a las de los correspondientes patrones (Fig.IX.4, IX.5 y IX.6 del Anexo.IX.1). Por tanto, la descomposición que ha sufrido el FeEDDHA comercial es mínima, siendo el porcentaje de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución superior al 95% (Tabla.IV.11). De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla.IV.11, el comportamiento de este quelato será igual en las tres disoluciones nutritivas, independientemente de la concentración a la que se preparen las mismas, resultados que coinciden con los encontrados a pH 6'0.

En estos cromatogramas (Fig.IV.35, Fig.IX.9 y IX.10 del Anexo.IX.1) además de los picos de los isómeros (picos 1 y 2), también aparecen los dos picos característicos del producto comercial (picos 3 y 4). Cabe destacar

que el área de los picos producidos por estos compuestos (picos 3 y 4) disminuye en presencia de los iones de la disolución nutritiva, si bien su comportamiento difiere del observado a pH 6'0. Con respecto al pico con un tiempo de elución de 3'6 min (picos 3), su área se ha reducido en mayor medida que en la disolución a pH 6'0. Sin embargo, la estabilidad del pico 4 parece ser superior a pH 4'5 puesto que a diferencia de lo ocurrido a pH 6'0, en estos cromatogramas sí se detecta su presencia (Fig.IV.35, Fig.IX.9 y IX.10 del Anexo.IX.1).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'7	4150406	$9'4 \cdot 10^{-4}$
2	meso	9'1	3695572	$8'4 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**7845978**	**$1'7 \cdot 10^{-3}$**
3	--	3'5	2075841	--
4	--	4'1	1116607	--
5	--	1'3	1035504	--

Fig.IV.35 Cromatograma HPLC correspondiente la disolución nutritiva A a pH 4'5. FeEDDHA comercial. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Es de destacar que en el cromatograma de la disolución **A** a pH 4'5 (Fig.IV.35) vuelve a aparecer el pico con un tiempo de elución de 1'3 min. (pico 5) cuya área ha aumentado considerablemente con respecto a la disolución a pH 6'0 (Fig.IV.34).

De la comparación de la concentración de Fe (o-EDDHA) que existe en las disoluciones nutritivas a pH 4'5 con la obtenida a pH 6'0 (Tabla.IV.13), se encuentra que para las tres disoluciones estudio no hay diferencias significativas en el contenido de FeEDDHA que permanece a los dos valores de pH en estudio.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL HERNANDEZ

Tabla.IV.13. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones nutritivas. Datos de concentración (M). Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Concentración de Fe quelado (M)	D.N.A	D.N. B	D.N. C
pH 6'0	$1'75 \cdot 10^{-3}$ **a**	$3'20 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'28 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 6'0 recompuesto	$5'92 \cdot 10^{-4}$ **c**	$2'42 \cdot 10^{-4}$ **c**	$4'98 \cdot 10^{-5}$ **b**
pH 4'5	$1'70 \cdot 10^{-3}$ **a**	$3'53 \cdot 10^{-4}$ **ab**	$5'19 \cdot 10^{-5}$ **ab**
pH 4'5 recompuesto	$8'99 \cdot 10^{-4}$ **b**	$3'34 \cdot 10^{-4}$ **ab**	$5'17 \cdot 10^{-5}$ **ab**

Por otro lado, la concentración de Fe (o-EDDHA) que existe en las disoluciones **A** y **B** preparadas con FeEDDHA comercial es estadísticamente superior a la encontrada para el quelato estándar (Tabla.IV.12). Sin embargo, no se observan diferencias en el comportamiento de estos dos quelatos en la disolución **C**, lo que es debido a que en la disolución más diluida la descomposición que sufren ambos quelatos es prácticamente despreciable.

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.

La recomposición del FeEDDHA comercial en presencia de los diferentes iones que componen la disolución **A** ha producido una gran disminución en la concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en la disolución, ya que únicamente se ha recuperado un 32'6% (Tabla.IV.11). Como se observa en la Tabla.IV.14, la pérdida de quelato es debida a la descomposición de ambos isómeros, si bien la reducción en forma de isómero meso es significativamente superior a la de d,l-racémico.

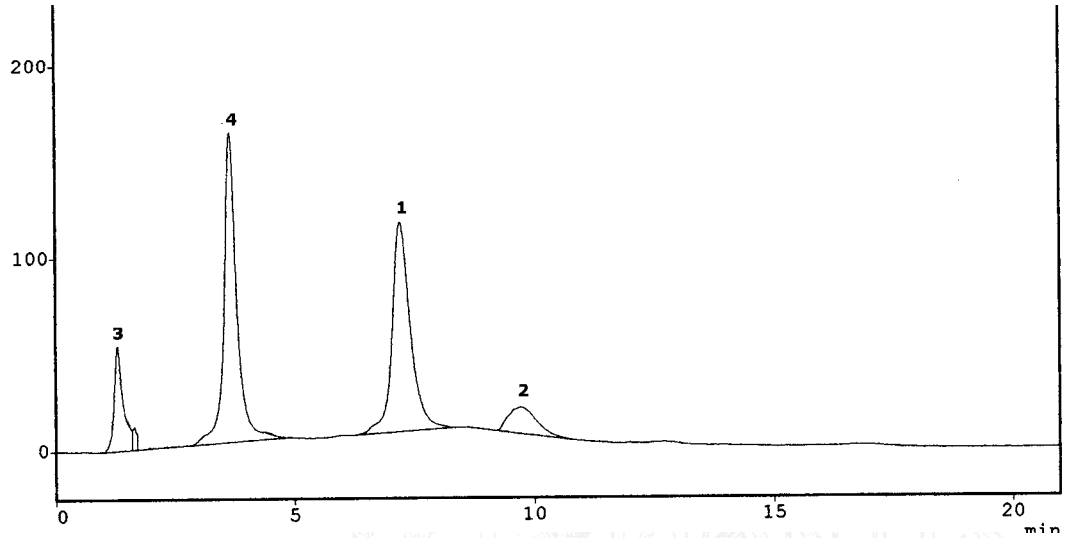
BIBLIOTECA VIRTUAL

Tabla.IV.14. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA comercial en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos porcentaje de Fe quelado.

	Isómeros	D.N. A			D.N. B			D.N. C		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**racémico**	101'0	7'429	0'053	89'4	0'010	0'925	99'7	1'661	0'273
	meso	94'9			88'9			97'2		
pH 6'0 (R)	**racémico**	48'7	41'83	0'003	72'4	16'86	0'015	93'0	0'226	0'659
	meso	12'5			61'7			91'7		
pH 4'5	**racémico**	100'8	997'9	0'000	101'8	35'10	0'004	96'3	0'293	0'617
	meso	90'7			96'2			97'6		
pH 4'5 (R)	**racémico**	79'0	816'5	0'000	95'8	12'71	0'023	93'1	72'43	0'001
	meso	15'9			91'7			99'8		

Aunque el proceso de descomposición-recomposición del quelato ha dado lugar a una importante pérdida de FeEDDHA, en el cromatograma de HPLC de esta disolución (Fig.IV.36) no se observa ningún pico que corresponda a la formación de los quelatos de los iones competidores, probablemente porque dichos picos se hayan solapado con el pico 4

característico de este quelato comercial (Fig.IV.36), el cual ha aumentado su área considerablemente con respecto a la de la Fig.IX.4 (Anexo.IX.1).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'2	2952725	$4'9 \cdot 10^{-4}$
2	meso	9'7	499966	$1'0 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**3452691**	**$5'9 \cdot 10^{-4}$**
3	--	1'3	728249	--
4	--	3'6	3020825	--

Fig.IV.36. Cromatograma HPLC correspondiente la disolución nutritiva A recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Del estudio cromatográfico del comportamiento del FeEDDHA comercial en la disolución **B** recompuesta a pH 6'0 (Fig.IX.12 del Anexo.IX.1) se observa que el proceso de recomposición ha producido una pérdida del 33'0% del Fe (o-EDDHA) que había inicialmente en la disolución (Tabla.IV.11). De nuevo es el isómero menos estable el que sufre una mayor descomposición recomponiéndose un 61'7% frente al 72'4% del isómero d,l-racémico (Tabla.IV.14).

Con respecto a la estabilidad del FeEDDHA comercial en la disolución **C** recompuesta a pH 6'0 decir que es elevada, siendo la pérdida de Fe (o-EDDHA) del 7'2%. Como se observa en la Tabla.IV.14, no se encuentran diferencias significativas en los porcentajes de recomposición de ambos isómeros.

Del mismo modo que en las disoluciones nutritivas preparadas con FeEDDHA estándar, el porcentaje de quelato recompuesto aumenta a medida que disminuye la concentración la disolución nutritiva (Tabla.IV.11). Así, mientras que para la disolución más concentrada sólo se recompone un 32'6 %, para la más diluida este porcentaje aumenta hasta el 92'8%.

Cabe destacar que la concentración de Fe quelado que permanece en las disoluciones **A**, **B** y **C** tras la recomposición a pH 6'0 es superior a la encontrada para quelato FeEDDHA estándar (Tabla.IV.12). Como se ha mencionado anteriormente, estas diferencias pueden ser debidas a que el exceso de Fe no (o-EDDHA) o la reacción de los agentes quelantes no (o-EDDHA) con los componentes de la disolución nutritiva ,reduzcan el efecto que los iones competidores producen sobre la estabilidad del quelato.

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.

Del estudio de los cromatogramas de HPLC de las disoluciones nutritivas recompuestas a pH 4'5 (Fig.IX.14, IX.15 y IX.16 del Anexo.IX.1) se deduce que mientras que en la disolución de mayor concentración el contenido de Fe (o-EDDHA) se ha reducido a la mitad, para las disoluciones **B** y **C** las pérdidas son mínimas no superando en ningún caso el 10% (Tabla.IV.10 y IV.11).

Cabe señalar que las pérdidas que sufre el quelato en la disolución **A** son debidas principalmente a la descomposición del isómero meso, ya que

únicamente se recompone un 15’9% frente al 79’0% del isómero d,l-racémico (Tabla.IV.14).

En el cromatograma de la disolución más concentrada recompuesta a pH 4’5 (Fig.IX.14 del Anexo.IX.1) no se observa la formación de los quelatos de los iones competidores, aunque sí aparecen los picos característicos de este quelato comercial (picos 3 y 4). El proceso de recomposición ha producido una reducción del 38’3% del área del pico 3 mientras que el pico 4 la ha incrementado en un 37’1% con respecto al patrón (Fig.IX.4 del Anexo.IX.1). Este aumento puede ser debido a que haya tenido lugar la formación de algún quelato de los iones competidores y que el pico correspondiente a este compuesto, se haya solapado con el del pico 4.

Cuando la disoluciones **A** y **B** se recomponen hasta pH 4’5, la concentración de Fe (o-EDDHA) recuperada es superior a la obtenida cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 6’0 (Tabla.IV.13). Sin embargo, no se encuentran diferencias significativas en la cantidad de quelato que se recompone en la disolución más diluida a los dos valores de pH en estudio ya que tanto a pH 6’0 como a 4’5, la estabilidad del quelato es elevada (Tabla.IV.10).

Por otro lado, en estudios realizados por Bermúdez et al. (1999) se han establecido los porcentajes teóricos de recomposición de este quelato comercial cuando forma parte de una disolución nutritiva de las mismas características que la disolución **C** (Tabla.IV.5) y es sometido a procesos de descomposición-recomposición. Los porcentajes de recomposición se obtuvieron como suma del efecto de cada ión por separado. Así, cuando la disolución se recompone hasta pH 6’0, el porcentaje teórico de quelato recuperado es del 46’6% mientras que cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 4’5, el porcentaje teórico de recomposición es de un 63’1%.

De la comparación de los resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente (recomposición del 92’8% para pH 6’0 y del 96’3% para pH 4’5), se llega a la conclusión que cuando todos los iones competidores están presentes en una disolución nutritiva, deben producirse interacciones entre ellos que hacen que la descomposición que sufre el quelato se reduzca y por tanto, que los porcentajes de recomposición sean superiores a los esperados teóricamente como suma del efecto de cada ión por separado.

Relación entre el porcentaje de Fe quelado descompuesto y la concentración de la disolución nutritiva.

BIBLIOTECA VIRTUAL

A diferencia del comportamiento observado para el quelato estándar, la concentración de FeEDDHA comercial que permanece en las disoluciones nutritivas que no se han sometido a variaciones de pH, es estadísticamente igual a la de sus respectivos patrones (Tabla.IV.10), no produciéndose pérdidas de Fe (o-EDDHA) a pesar de que la fuerza iónica de la disolución nutritiva varíe. Por el contrario, cuando el producto comercial forma parte de las disoluciones nutritivas que han sufrido un proceso de descomposición-recomposición hasta los dos valores de pH en estudio, el porcentaje de quelato recompuesto se reduce a medida que aumenta la concentración de la disolución nutritiva. En este caso, los datos experimentales recogidos en la Fig.IV.37 se ajustaron mediante el programa SPSS a la misma ecuación potencial que se empleó para el quelato FeEDDHA estándar (Ecuación IV.1). De esta forma se intentó relacionar las pérdidas de quelato con la fuerza iónica de la disolución.

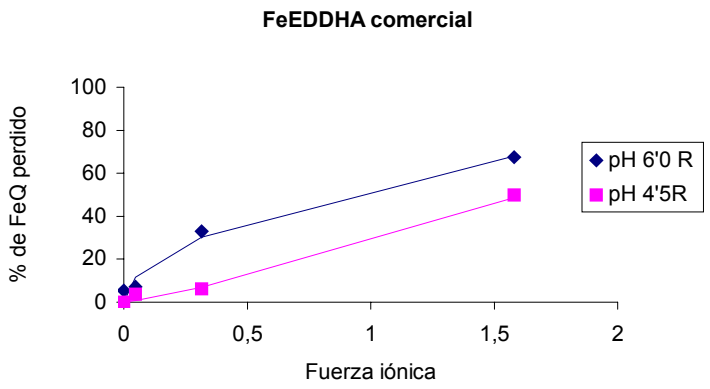


Fig.IV.37. Evolución del porcentaje de quelato perdido durante los procesos de recomposición en función de la fuerza iónica de la disolución nutritiva.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla.IV.15. Parámetros correspondientes a la ecuación (IV.1) a los dos valores de pH en estudio.

Quelato presente en la D.N.	Valor de pH de recomposición de la D.N.	a	b	R^2
FeEDDHA comercial	**pH 6'0**	54 ± 4	0'5 ± 0'1	0'9967
	pH 4'5	28 ± 3	1'2 ± 0'2	0'9942

De acuerdo con el comportamiento que el producto comercial muestra en la Fig.IV.37, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) a pH 6'0 son siempre superiores a las producidas a pH 4'5, independientemente de la fuerza iónica de la disolución nutritiva. Como se ha mencionado anteriormente, cuando la fuerza iónica sea 1, el porcentaje de quelato descompuesto será igual al valor del parámetro a y en tal caso, las pérdidas a pH 6'0 serán aproximadamente el doble de las encontradas a pH 4'5 (Tabla.IV.15).

Cabe señalar que como ocurría para el FeEDDHA estándar, el valor de b en las disoluciones que contiene quelato comercial y que se han

recompuesto hasta pH 4'5 es prácticamente 1, y por tanto el incremento de la pérdida de FeEDDHA será proporcional al aumento de la fuerza iónica de la disolución. Por el contrario, en las disoluciones recompuestas hasta pH 6'0 este valor se reduce a la mitad lo que provocará que cuando μ sea inferior a 1, las diferencias en $\%(FeQ)_{des}$ a los dos valores de pH, sean superiores que cuando el valor de la fuerza iónica es mayor que la unidad.

Conclusiones

Con base a los datos expuestos hasta ahora se llega a las siguientes conclusiones:

BIBLIOTECA VIRTUAL

- En las disoluciones nutritivas preparadas con FeEDDHA comercial que no han sufrido variaciones de pH, la estabilidad del quelato no se ve afectada, siendo los resultados similares para los dos isómeros, a los dos valores de pH y en las 3 disoluciones en estudio, independientemente de la concentración de las mismas.

- El porcentaje de quelato recuperado en aquellas disoluciones que se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición aumenta a medida que disminuye la fuerza iónica de la disolución nutritiva, de forma que en las disoluciones más diluidas las pérdidas son mínimas. Este comportamiento se observa cuando la recomposición tiene lugar hasta los dos valores de pH en estudio.

- La concentración de quelato recompuesto en las disoluciones en las que está presente el FeEDDHA comercial son superiores a los encontrados para el FeEDDHA estándar, independientemente del valor de pH de la disolución, lo que puede ser debido a que el exceso de Fe no (o-EDDHA) o la reacción de los agentes quelantes no (o-EDDHA) con los componentes de la disolución nutritiva, reduzcan los efectos negativos que los iones competidores causan sobre la estabilidad del quelato comercial.

- La estabilidad de los isómeros d,l-racémico y meso se ve influenciada significativamente por la concentración de la disolución nutritiva de forma que cuando las disoluciones más concentradas se someten a procesos de descomposición-recomposición, ambos isómeros se ven afectados, si bien, es el isómero meso el sufre una mayor descomposición. Por el contrario, en las disoluciones nutritivas más diluidas las pérdidas de los dos isómeros se hacen mínimas.

- Los porcentajes de recomposición de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva, a los dos valores de pH en estudio, son superiores a los encontrados por Bermúdez et al. (1999) como suma del efecto de cada ión por separado, de lo que se deduce que deben producirse competencias entre los distintos iones que componen la disolución nutritiva, de forma que el efecto que ejercen sobre la estabilidad del quelato es menor que el esperado teóricamente como suma del efecto que cada ión provocaría por separado.

IV.3.2.3.Comportamiento del FeEDDMHA comercial en disolución nutritiva.

Disoluciones a pH 6'0

En los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **A**, **B** y **C** a pH 6'0 (Fig.IV.38, IV.39, IV.40), se observa que los tiempos de retención de los picos de los isómeros del FeEDDHMA (picos 1 y 2) son mayores que los de los quelatos FeEDDHA, y que el orden de salida de los mismos se ha invertido, confirmando así los resultados obtenidos en el Apartado IV.1.2 (Fig.IV.10). Además, tras comparar las áreas de los picos 1 y 2 con las de los correspondientes patrones de FeEDDHMA comercial (Fig.IV.10, y Fig.IX.17 y IX.18 del Anexo.IX.1), se deduce que la estabilidad del quelato en las disoluciones nutritivas que no se han sometido a variaciones de pH es elevada, siendo los porcentajes de Fe quelado que permanecen en disolución los que aparecen en la Tabla.IV.16.

Tabla.IV.16. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHMA comercial en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado
Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamiento	pH 6'0	pH 6'0 (R)	pH 4'5	pH 4'5 (R)
D.N. A	89'8 **b**	35'6 **c**	96'8 **a**	49'4 **c**
D.N. B	91'3 **b**	50'9 **b**	90'2 **a**	66'4 **b**
D.N. C	115'1 **a**	62'1 **a**	96'8 **a**	76'3 **a**
% FeEDDHMA comercial en H_2O	**100'0**	**100'0**	**100'0**	**94'8**

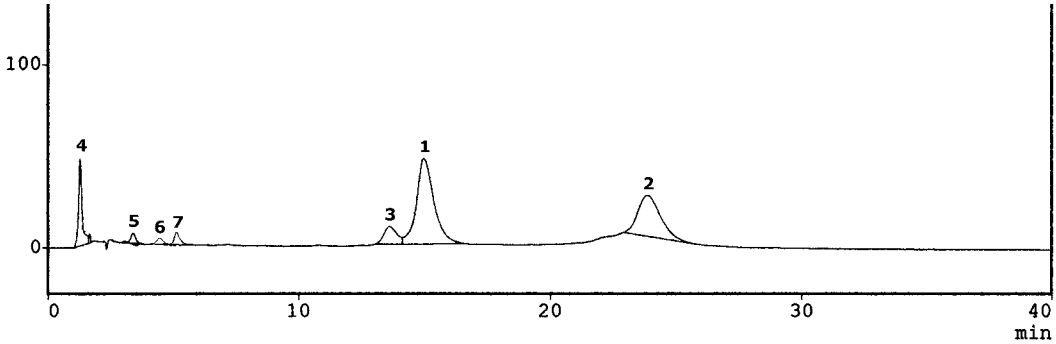
Es de destacar que mientras que en las disoluciones **B** y **C** ambos isómeros presentan el mismo comportamiento (Tabla.IV.17), en la disolución **A** la pérdidas son debidas únicamente a la descomposición del

isómero d,l-racémico mientras que el meso, permanece totalmente estable (Tabla.IV.17).

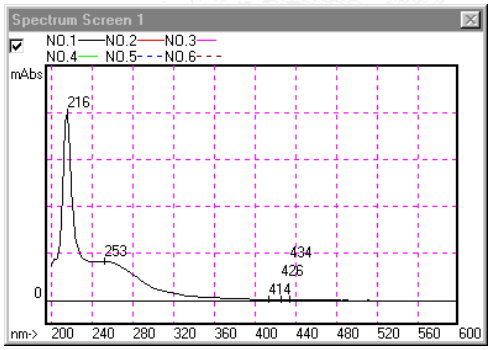
De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla.IV.17, el porcentaje de Fe que permanece en forma de isómero d,l-racémico en la disolución **A** (66'0%) es inferior al de las disoluciones **B** y **C** (92'2% y 113'3% respectivamente) sin embargo, los porcentajes de meso son similares en las tres disoluciones en estudio. Este hecho ha dado lugar a que la concentración de agente quelante EDDHMA libre en **A** sea superior y por tanto, que pueda producirse la formación de los quelatos CuEDDHMA (pico 5 Fig.IV.38) y ZnEDDHMA (pico 6 Fig.IV.38).

En la Fig.IV.38 también aparece un pico con un tiempo de elución de 1'3 min (pico 4) que coincide con los encontrados en los cromatogramas de FeEDDHA estándar y comercial, y que por la información que se tiene hasta el momento no ha podido ser identificado.

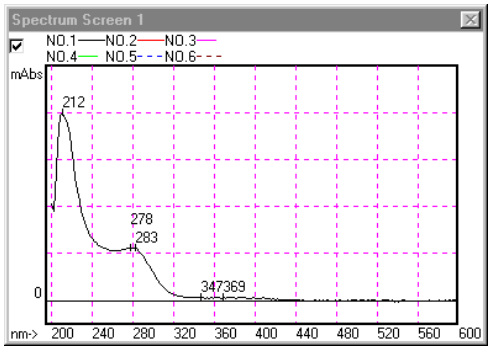
Con respecto al comportamiento del FeEDDH4,6MA presente en el quelato comercial (pico 3), destacar que su estabilidad se ha visto afectada por la presencia de los iones que componen las disoluciones nutritivas de forma que, el área del pico 3 (Fig.IV.38, IV.39 y VI.40) se ha reducido en torno a un 20%. Además, el pequeño pico con un tiempo de elución de 13'4 min que aparecía en el cromatograma del patrón de FeEDDHMA comercial (pico 4) (Fig.IV.10) no se detecta en los cromatogramas de las disoluciones **A**, **B** y **C** (Fig.IV.38, IV.39 y VI.40). Como se mencionó en el Ensayo 0, estos dos picos corresponden a los isómeros del FeEDDH4,6MA (Álvarez-Fernández et al., 2002) y de acuerdo con los resultados obtenidos, se podría decir que de estos dos isómeros, el que tiene una menor estabilidad es aquel que da lugar al pico 4 del cromatograma del patrón de FeEDDHMA comercial (Fig.IV.10).



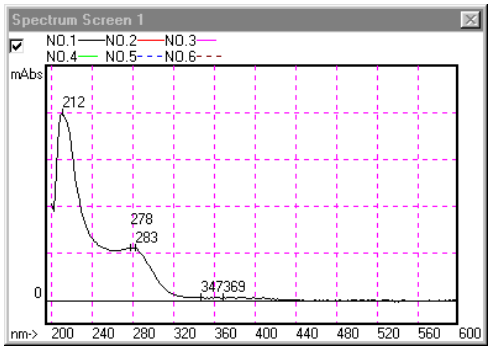
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	15'0	2102852
2	d,l-racémico	23'9	1235860
	Total	**--**	**3338712**
3	--	13'6	322376
4	--	1'3	471394
5	--	3'3	50893
6	--	4'4	46972
7	--	5'4	85139



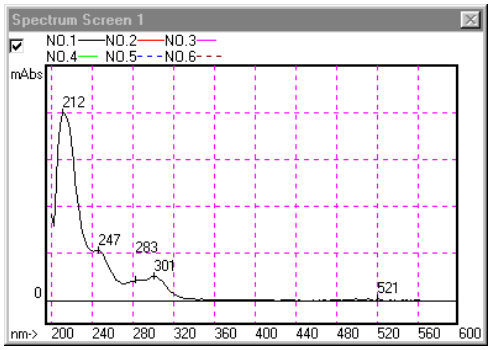
Pico 4



Pico 5



Pico 6

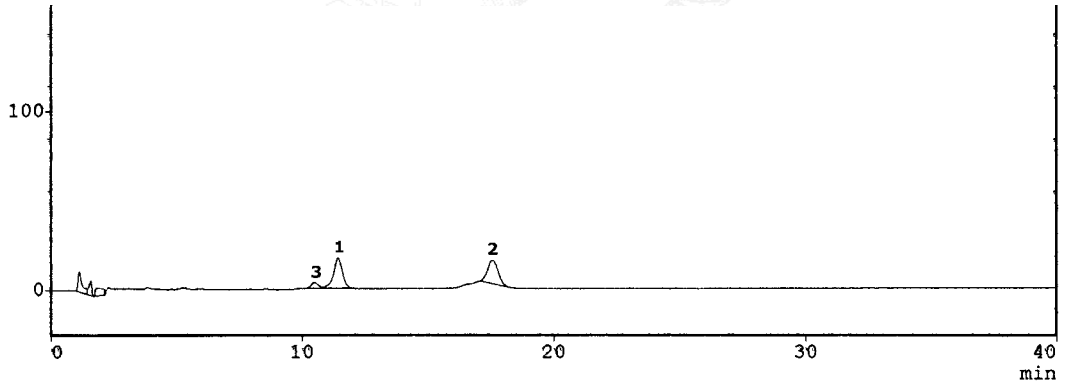


Pico 7

Fig.IV.38. Cromatograma HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva A a pH 6'0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

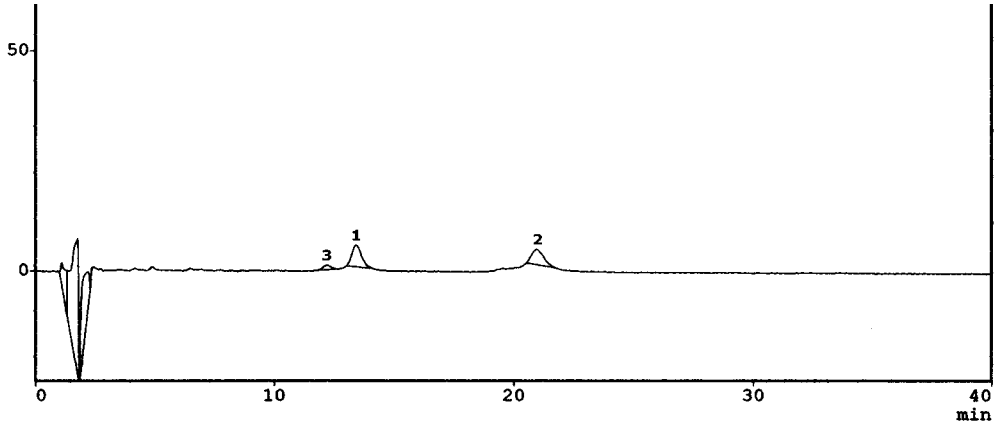
Tabla.IV.17. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHMA comercial en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos porcentaje de Fe quelado.

	Isómeros	D.N. A			D.N. B			D.N. C		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**racémico** **meso**	66'0 114'7	106'9	0'000	92'2 90'4	0'346	0'588	117'0 113'3	0'265	0'634
pH 6'0 (R)	**racémico** **meso**	12'8 59'3	1647	0'000	48'4 53'3	9'698	0'036	56'5 67'8	104'0	0'001
pH 4'5	**racémico** **meso**	80'6 113'6	33'77	0'004	91'2 89'3	0'112	0'755	94'4 99'0	1'898	0'240
pH 4'5 (R)	**racémico** **meso**	9,8 89,0	611'7	0,000	58,6 73,6	392,9	0,000	66,6 83,6	66,24	0,001



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	11'4	412664
2	d,l-racémico	17'6	387643
	Total	**--**	**800307**
3	--	10'5	61006

Fig.IV.39. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B a pH 6'0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.



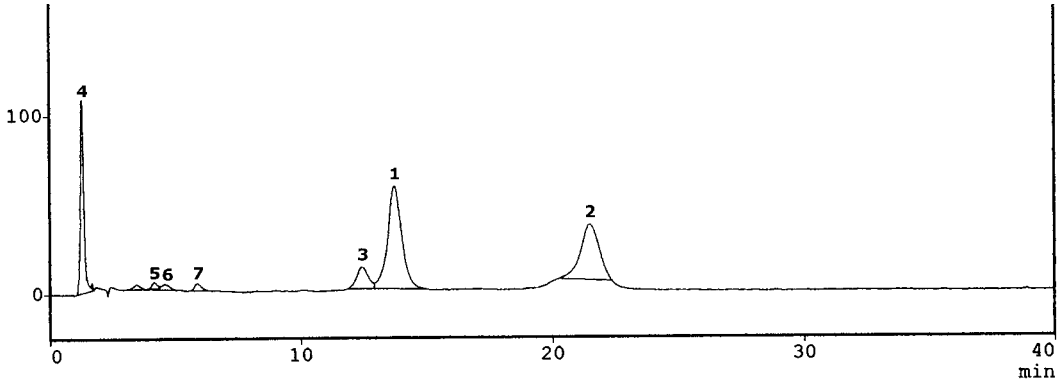
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13'4	178975
2	d,l-racémico	21'0	173394
	Total	--	**3523693**
3	3	12'2	21551

Fig.IV.40. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C a pH 6'0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

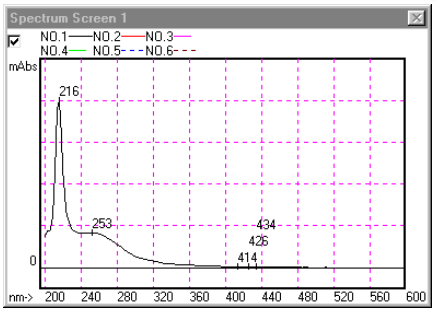
Disoluciones a pH 4'5.

Del estudio cromatográfico del comportamiento del FeEDDHMA comercial en las disoluciones **A** (Fig.IV.41), **B** y **C** (no se incluyen figuras) a pH 4'5, se deduce que el quelato es estable frente al efecto que produce la presencia conjunta de los distintos iones competidores, siendo las pérdidas de Fe quelado inferiores al 10% para las tres disoluciones en estudio (Tabla.IV.16).

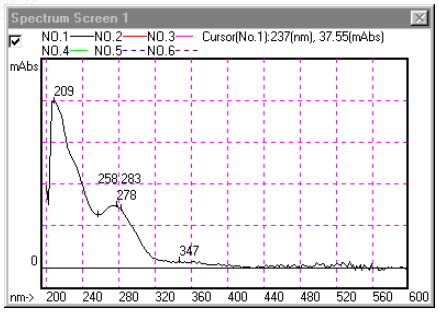
Como ocurría a pH 6'0, la reducción en la concentración de FeEDDHMA en la disolución **A** es consecuencia de la descomposición del isómero d,l-racémico mientras que el meso permanece estable (Tabla.IV.17). Por el contrario en **B** y **C**, el porcentaje de d,l-racémico que se mantiene en disolución es igual al del meso, produciéndose en ambos casos una descomposición mínima (Tabla.IV.17).



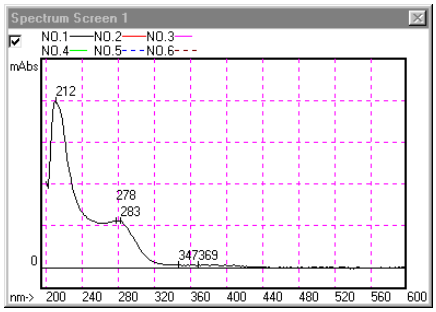
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13’7	2130839
2	d,l-racémico	21’5	157553
	Total	--	**2288392**
3	--	12’4	375154
4	--	1’3	1035591
5	--	3’4	49058
6	--	4’4	69893
7	--	5’5	70981



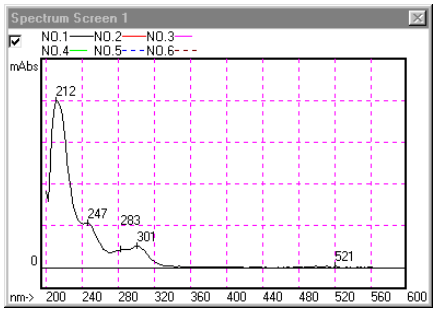
Pico 4



Pico 5



Pico 6



Pico 7

Fig.IV.41. Cromatograma HPLC y espectros UV-Vis de la disolución nutritiva A a pH 4’5. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico, Picos 5 y 6: CuEDDHMA, Pico 7: ZnEDDHMA

No se han encontrado diferencias significativas en los porcentajes de FeEDDHMA que contienen las tres disoluciones en estudio (Tabla.IV.16). Por tanto, la estabilidad del quelato en las disoluciones que no se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición sólo dependerá de los valores de NQ y pH, independientemente de la concentración a la que se preparen las mismas.

Por otro lado, en el cromatograma de la disolución **A** a pH 4'5 (Fig.IV.41) se observa la formación de un conjunto picos de menor área y tiempos de retención que los de los isómeros. La realización de un espectro UV-Vis a cada uno de ellos ha permitido determinar que los picos 5, 6 y 7, son debidos a la presencia de mezclas de CuEDDHMA (Fig.IV.6) y ZnEDDHMA (Fig.IV.7) en la disolución y que el pico 3, corresponde al FeEDDH4,6MA que contiene este quelato. Este pico (pico 3) ha reducido su área con respecto al patrón de FeEDDHMA comercial (Fig.IV.10) en un 11%. En consecuencia, la estabilidad del compuesto que da origen al pico 3 es superior a pH 4'5 que a pH 6'0, ya que a este último valor de pH, la pérdida estaba en torno al 20%. Con respecto al pico 4 (Fig.IV.41), su espectro coincide con el pico 4 de la disolución a pH 6 (Fig.IV.38), si bien su área ha aumentado considerablemente.

Cuando se compara el comportamiento del quelato comercial a pH 4'5 con el observado a pH 6'0, se encuentra que no hay diferencias significativas en los porcentajes de FeEDDHMA que permanecen en las disoluciones **A**, **B** y **C** a los dos valores de pH en estudio (Tabla.IV.18).

Tabla.IV.18. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHMA comercial a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones problema. Datos de porcentaje de Fe quelado. Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamiento	D.N.A	D.N. B	D.N. C
pH 6'0	89'8 **a**	91'3 **a**	115'1 **a**
pH 6'0 recompuesto	35'6 **c**	50'9 **c**	62'1 **c**
pH 4'5	96'8 **a**	90'2 **a**	96'8 **a**
pH 4'5 recompuesto	49'4 **b**	66'4 **b**	77'1 **b**

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva

En los cromatogramas de HPLC de la disolución **A** (Fig.IV.42) recompuesta a pH 6'0, destaca la importante descomposición que ha sufrido el isómero d,l-racémico como consecuencia del efecto que los iones competidores han tenido sobre él. Con respecto al isómero meso, su estabilidad también se ha visto afectada aunque las pérdidas son significativamente menores que las de d,l-racémico (Tabla.IV.17). Este mismo comportamiento también se observa en la disoluciones **B** y **C** (no se incluye figura).

Como se muestra en la Tabla.IV.16, los porcentajes de FeEDDHMA recompuesto disminuyen a medida que aumenta la concentración de la disolución nutritiva, a pesar de que los NQ y el valor de pH se han mantenido constantes. Resultados que coinciden con los de los quelatos FeEDDHA.

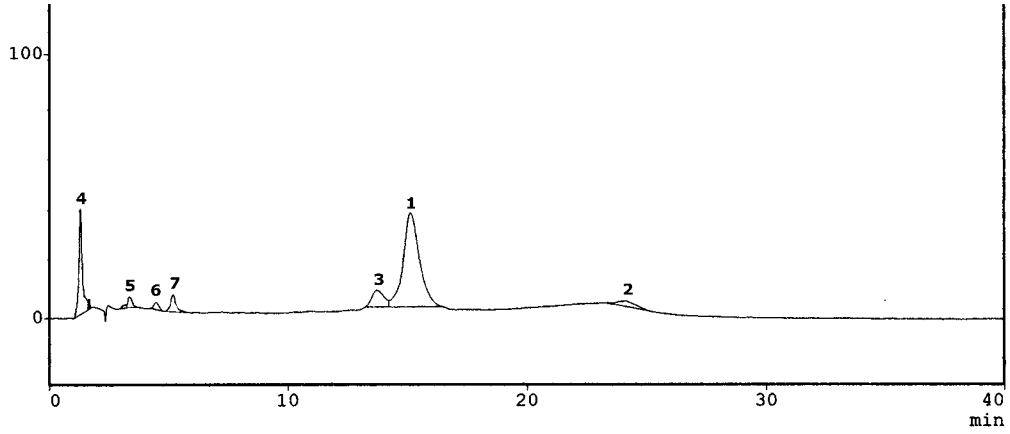
La descomposición del FeEDDHMA en la disolución de mayor concentración ha dado lugar a la formación de los quelatos de CuEDDHMA y ZnEDDHMA en el medio (picos 6 y 7 de la Fig.IV.42). Sin embargo, como el método utilizado es poco sensible para estos quelatos, en los

cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B** y **C** sólo aparecen los picos de los isómeros y del FeEDDH4,6MA que contiene el producto comercial, a pesar de que la pérdida FeEDDHMA ha sido elevada (49'2% para **B** y 37'9% para **C**).

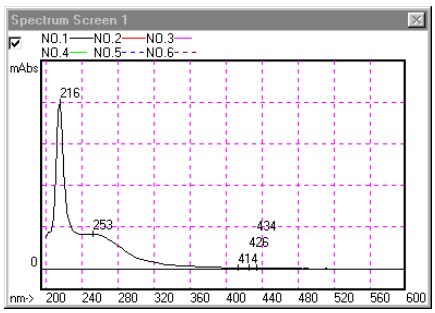
Tras comparar los porcentajes de recomposición del quelato FeEDDHMA con los obtenidos para los quelatos FeEDDHA estándar y comercial se obtiene que en la disolución **A**, el comportamiento del FeEDDHMA es igual al de FeEDDHA comercial (Tabla.IV.19), siendo las pérdidas de Fe quelado en ambos casos inferiores a las del FeEDDHA estándar. Por el contrario, la estabilidad del quelato FeEDDHMA en las disoluciones **B** y **C** es menor a la que presentan los quelatos FeEDDHA en estudio.

Tabla.IV.19. Comparación de la estabilidad de los quelatos FeEDDHMA comercial, FeEDDHA estándar y FeEDDHA comercial a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones problema. Datos de porcentaje de Fe quelado. Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

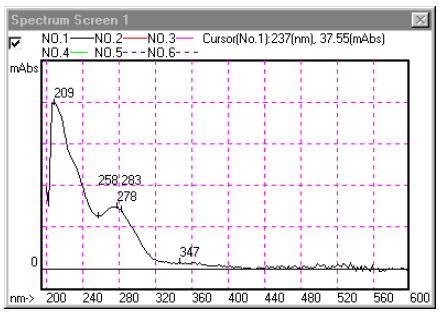
% de Fe quelado	D.N.A		D.N. B		D.N. C	
	pH 6 '0 (R)	pH4'5 (R)	pH 6'0 (R)	pH4'5 (R)	pH 6'0 (R)	pH4'5 (R)
FeEDDHA estándar	17'1 **b**	16,8 **b**	59'0 **b**	84'3 **b**	85'9 **b**	92'1 **a**
FeEDDHA comercial	32'6 **a**	50'2 **a**	67'0 **a**	93'8 **a**	92'8 **a**	96'3 **a**
FeEDDHMA comercial	35'6 **a**	49'4 **a**	50'9 **c**	66'4 **c**	62'1 **c**	76'3 **b**



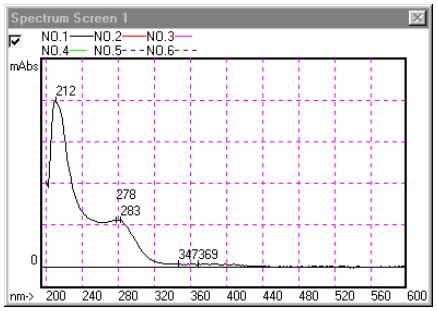
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	15'1	1832144
2	d,l-racémico	24'0	170682
	Total	**--**	**2002826**
3	--	13'7	247974
4	--	1'3	410328
5	--	3'4	39509
6	--	4'4	37336
7	--	5'5	88627



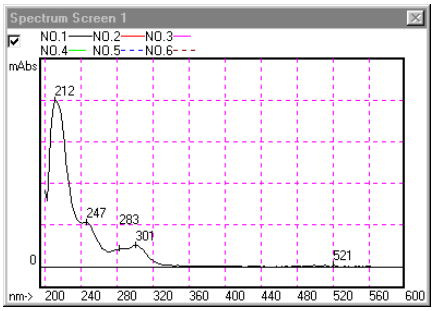
Pico 4



Pico 5



Pico 6



Pico 7

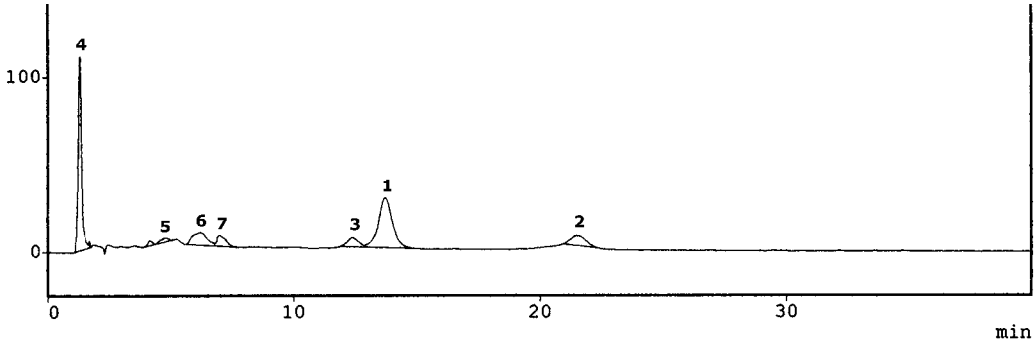
Fig.IV.42. Cromatograma HPLC y espectros UV-Vis de la disolución nutritiva A recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico, Pico 5 y 6: CuEDDHA y Pico 7: ZnEDDHA

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva.

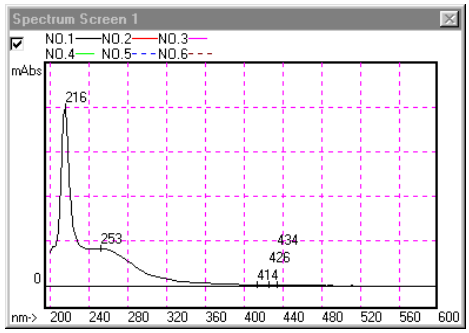
Cuando la disolución **A** se recompone hasta pH 4'5, se obtiene un cromatograma de HPLC (Fig.IV.43) en el que se observa que los picos de los isómeros meso y d,l-racémico se han reducido de forma importante con respecto a los del patrón de FeEDDHMA (Fig.IV.10), sobre todo en el caso del isómero menor estabilidad (d,l-racémico), del que únicamente se ha recompuesto el 9'8% frente al 89'0% del meso (Tabla.IV.17). En este cromatograma también se ha identificado un conjunto de picos entre 4 y 6 min que por sus espectros UV-Vis se deben a la formación de CuEDDHMA y ZnEDDHMA en la disolución.

Como ocurría en las disoluciones recompuestas a pH 6'0, en los cromatogramas de las disoluciones de menor concentración (**B** y **C**) sólo aparecen los picos de los isómeros del quelato, los cuales también se han visto afectados por el proceso de recomposición siendo las pérdidas de FeEDDHMA del 33'6% para **B** y del 22'9% para **C**.

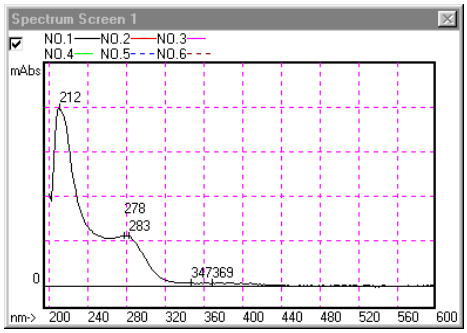
A la vista de los datos mostrados en las Tabla.IV.18, los porcentajes de recomposición a pH 4'5 son superiores a los encontrados a pH 6'0 si bien, para los dos valores de pH en estudio, se observa que a medida que aumenta la concentración de las disoluciones nutritivas se reduce el porcentaje de FeEDDHMA recuperado (Tabla.IV.16). Esta tendencia coincide con la observada para los quelatos FeEDDHA.



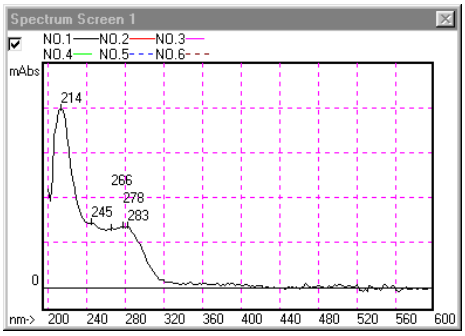
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13’7	1112461
2	d,l-racémico	21’5	250865
	Total	--	**1363326**
3	--	12’1	165224’3
4	--	1’3	1064547
5	--	4’3	37133
6	--	4’8	54098
7	--	5’8	295559



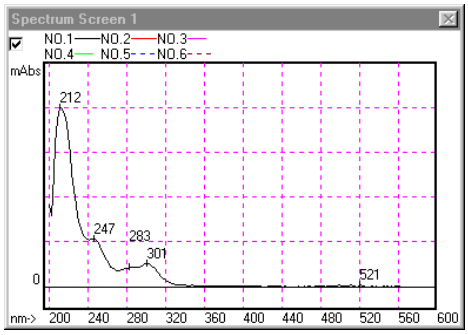
Pico 4



Pico 5



Pico 6



Pico 7

Fig.IV.43. Cromatograma HPLC y Espectros UV-Vis de la disolución nutritiva A recompuesta a pH 4’5. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico, Pico 5: CuEDDHMA y Picos 6 y 7: ZnEDDHMA.

De la comparación del comportamiento del FeEDDHMA a pH 4’5 con el de los quelatos FeEDDHA (Tabla.IV.19) se deduce que como ocurría a pH 6’0, las pérdidas de FeEDDHMA comercial en las disoluciones de menor concentración (**B** y **C**) son superiores a la que presentan los quelatos FeEDDHA mientras que para la disolución **A**, no se han encontrado diferencias significativas en el comportamiento de los dos quelatos comerciales, siendo la recomposición en ambos casos, superior a la del FeEDDHA estándar. Por tanto, el quelato FeEDDHMA comercial es el más inestable de los 3 quelatos en estudio frente a los procesos de recomposición en presencia de iones competidores.

BIBLIOTECA VIRTUAL

Del mismo modo que para los quelatos FeEDDHA, Bermúdez et al. (1999) establecieron los porcentajes teóricos de recomposición que se obtendrían cuando el FeEDDHMA formara parte de una disolución nutritiva con las mismas características que la disolución **C**. Como se ha mencionado anteriormente, el porcentaje de recomposición se obtuvo como suma del efecto que causaría cada ión por separado. De esta forma cuando la disolución se somete a un proceso de descomposición-recomposición hasta pH 6’0, el porcentaje teórico de quelato recompuesto es del 58’5% mientras que, cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 4’5, el porcentaje teórico de FeEDDHMA en disolución es del 55’2%.

Al comparar los resultados experimentales (62’1% a pH 6’0 y 76’3% a pH 4’5) con los obtenidos teóricamente (Bermúdez, et al. 1999) se llega a la conclusión de que el efecto que causa la presencia conjunta de todos los iones que componen la disolución nutritiva recompuesta a pH 6’0 es similar al esperado como suma del efecto que causa cada uno de ellos por separado. Sin embargo, cuando el proceso de recomposición se lleva a cabo hasta pH 4’5, los porcentajes de FeEDDHMA son algo superiores a los esperados teóricamente. En consecuencia, el comportamiento del FeEDDHMA a pH 4’5 coincide con el observado para los quelatos FeEDDHA a este mismo valor de pH. Por el contrario, la baja estabilidad del FeEDDHMA frente a los procesos de descomposición-recomposición en presencia de

iones competidores hasta pH 6'0 , pueden haber producido que las pérdidas lleguen a ser del mismo orden que las que se encuentran teóricamente como suma del efecto de cada ión por separado, a pesar de que como ocurre a pH 4'5 y para los quelatos FeEDDHA, se puedan producir interacciones entre los diferentes iones competidores.

Relación entre el porcentaje de Fe quelado descompuesto y la concentración de la disolución nutritiva.

Como ocurría para el FeEDDHA comercial, la estabilidad del FeEDDHMA comercial en las disoluciones nutritivas que no han sido sometidas a variaciones de pH es completa. Sin embargo, en las disoluciones nutritivas que han sufrido un proceso de descomposición-recomposición, la tendencia general es que a medida que aumenta la fuerza iónica de la disolución nutritiva los porcentajes de quelato recompuesto se reduzcan (Fig.IV.44). Por tanto, tal y como se ha hecho para los quelatos FeEDDHA, se ha encontrado una expresión que permite relacionar estos dos parámetros. Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (IV.1) se recogen en la Tabla.IV.20

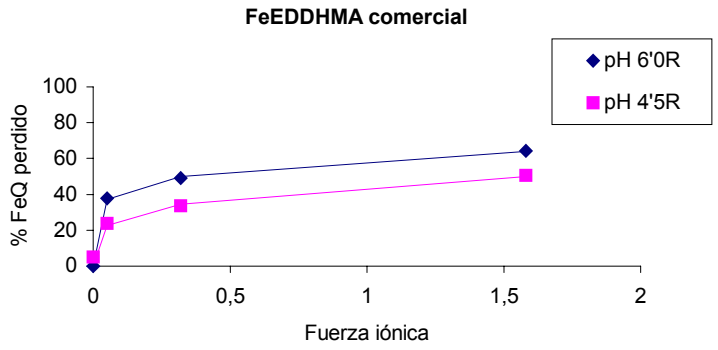


Fig.IV.44. Evolución del porcentajes de quelato descompuesto durante los proceso de recomposición en función de la fuerza iónica de la disolución nutritiva.

Como se observa en la Fig.IV.44, a valores de fuerza iónica bajos, pequeñas variaciones de este parámetro producirán importantes incrementos en el porcentaje de quelato descompuesto. Sin embargo, a medida que el valor de μ aumenta, el incremento de dicho porcentaje se hace menor. Este comportamiento se observa a los dos valores de pH en estudio.

Tabla.IV.20. Parámetros correspondientes a la ecuación (IV.1) a los dos valores de pH en estudio.

Quelato presente en D.N.	Valor de pH de la recomposición de D.N.	a	b	R^2
FeEDDHMA comercial	**pH 6'0**	59'6 ± 0'5	0'156 ± 0'006	0'9995
	pH 4'5	45 ± 3	0'23 ± 0'05	0'9726

En la Tabla.IV.20 se muestran los valores de los parámetros *a* y *b* calculados a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (IV.1). Como se ha mencionado anteriormente, cuando el valor de la fuerza iónica es 1, el porcentaje de quelato descompuesto es igual al de *a* y de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla.IV.20, las pérdidas de quelato son superiores a pH 6'0 que a pH 4'5. Estos resultados coinciden con los encontrados para los quelatos FeEDDHA, aunque para el FeEDDHMA comercial las diferencias en los porcentajes de quelato descompuesto a los dos valores de pH son inferiores a las encontradas para los FeEDDHA.

Cuando se comparan los valores de *b* calculados para el FeEDDHMA, se observa que de nuevo en las disoluciones recompuestas a pH 4'5, este valor es prácticamente el doble del obtenido a pH 6'0. Esta tendencia coincide con la de los quelatos FeEDDHA si bien para estos últimos, el valor de este parámetro tanto a pH 6'0 como a pH 4'5, es muy superior a el de FeEDDHMA comercial

Conclusiones

Tras el análisis de los datos experimentales se llega a las siguientes conclusiones:

- Del mismo modo que para el FeEDDHA comercial, la estabilidad de FeEDDHMA comercial en las disoluciones que no se han sometido a variaciones de pH es elevada, independientemente de la concentración y del valor de pH que alcancen dichas disoluciones. Es de destacar que en las disoluciones nutritivas de mayor concentración se observa una ligera pérdida de quelato, la cual es debida a la descomposición del isómero d,l-racémico y se manifiesta con la formación de los quelatos de algunos de los iones competidores presentes en el medio.

- En aquellas disoluciones nutritivas en las que el FeEDDHMA se ha sometido a un proceso de descomposición-recomposición, el porcentaje de quelato recuperado se reduce a medida que la concentración de la disolución nutritiva aumenta, siendo las pérdidas superiores cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 6’0 que hasta pH 4’5. Este comportamiento coincide con el encontrado para los quelatos FeEDDHA.

- La estabilidad del FeEDDHMA en las disoluciones nutritivas que se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición es inferior a la de los quelatos FeEDDHA.

- De los dos isómeros que componen el quelato, el que sufre mayores pérdidas como consecuencia de la recomposición del FeEDDHMA en la disolución nutritiva es el d,l-racémico, es decir el de menor estabilidad.

- Para la disolución **C** recompuesta a pH 6’0, el porcentaje de recomposición obtenido experimentalmente coincide con el establecido teóricamente por Bermúdez et al (1999) como suma del efecto de cada ión por separado. Este comportamiento difiere del observado en la disolución recompuesta hasta pH 4’5 en la que como ocurría para los quelatos FeEDDHA, los porcentajes de recomposición experimentales son superiores a los teóricos.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

IV.4. ENSAYO 3: EFECTO DE LOS ANIONES CLORURO, SULFATO Y NITRATO EN LA ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA Y FeEDDHMA.

En el Ensayo 2 se ha determinado el efecto que produce sobre los isómeros de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, la presencia conjunta de todos los cationes metálicos que componen una disolución nutritiva y del anión fosfato. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en este caso, los cationes se adicionaron en forma de cloruros mientras que en una disolución nutritiva real, dichos cationes se añaden como sulfatos y nitratos. Este hecho ha planteado la necesidad de determinar si el comportamiento de los quelatos cuando en la disolución estén presentes nitratos y sulfatos será igual al observado con los cloruros o si por el contrario, se reducirán o se incrementarán las perdidas de Fe quelado.

IV.4.1. Materiales y métodos.

La experiencia se llevó a cabo con FeEDDHA estándar y con los mismos quelatos comerciales empleados en los Ensayos 1 y 2. Del mismo modo, los valores de pH de estudio fueron los mismos que en los ensayos anteriores (pH 6’0 y pH 4’5).

La composición y la fuerza iónica (μ) de las disoluciones nutritivas que se emplearon en este estudio aparece en la Tabla.IV.21. Como se puede observar, se han mantenido los mismos NQ que en el Ensayo 2. Sin embargo, mientras que en el Ensayo anterior habían tres disoluciones de distinta concentración (disoluciones **A**, **B** y **C**) (Tabla.IV.5) en este caso, sólo ha sido posible realizarlo con las dos más diluidas (disolución **B’** y **C’**), debido a que la elevada concentración de la disolución **A** producía la precipitación de los sulfatos junto al resto de los iones competidores presentes en la misma.

Tabla IV.21. Composición de las disoluciones nutritivas

Compuestos	Conc. B' (M) μ=0'316	Conc. C' (M) μ=0'047	NQ
FeEDDHA estándar	$3'58\cdot10^{-4}$	$5'35\cdot10^{-5}$	1'00
FeEDDHA comercial	$3'58\cdot10^{-4}$	$5'35\cdot10^{-5}$	1'00
FeEDDHMA comercial	$3'58\cdot10^{-4}$	$5'35\cdot10^{-5}$	1'00
$Ca(NO_3)_2$	$7'50\cdot10^{-2}$	$1'12\cdot10^{-2}$	209'5
$MgSO_4$	$2'70\cdot10^{-2}$	$4'05\cdot10^{-3}$	75'42
KH_2PO_4	0'01	$1'50\cdot10^{-3}$	27'93
$CuSO_4$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'61\cdot10^{-6}$	0'03
$ZnSO_4$	$1'22\cdot10^{-4}$	$1'83\cdot10^{-5}$	0'34
$MnSO_4\cdot H_2O$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'61\cdot10^{-6}$	0'03

La sistemática de trabajo fue la misma que en el Ensayo 2. Se prepararon las disoluciones nutritivas mezclando los compuestos que aparecen en la Tabla.IV.21 a las concentraciones indicadas, adicionando el quelato de Fe en último lugar y ajustando posteriormente a los valores de pH en estudio (6'0 y 4'5). Alícuotas de estas disoluciones se sometieron a procesos de descomposición-recomposición del quelato mediante variaciones del pH de la disolución.

A la hora de realizar este ensayo, también se prepararon disoluciones de FeEDDHA estándar y comercial y de FeEDDHMA comercial de concentración $3'58\cdot10^{-4}$ M y $5'35\cdot10^{-5}$ M de Fe quelado, las cuales se utilizaron como blancos que permitieron determinar como afecta la presencia de los diferentes iones competidores en disolución a la estabilidad del quelato.

Todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura y seguidamente se filtraron con filtros de 0'22 μm (Osmotics). Las muestras se realizaron por triplicado y en todas ellas se determinó mediante HPLC, la

concentración de Fe quelado, el porcentaje de cada uno de los isómeros que constituyen los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA y la posible formación de los quelatos de los iones interferentes.

Los resultados obtenidos se analizaron mediante el método estadístico del análisis de la variancia y los tests de Tukey y Duncan para lo cual, se empleó el programa informático SPSS (versión 10.0.6). Cabe destacar que tras el tratamiento estadístico se consideraron que dos valores eran estadísticamente diferentes a un nivel de significación del 5%.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

IV.4.2. Resultados y discusión.

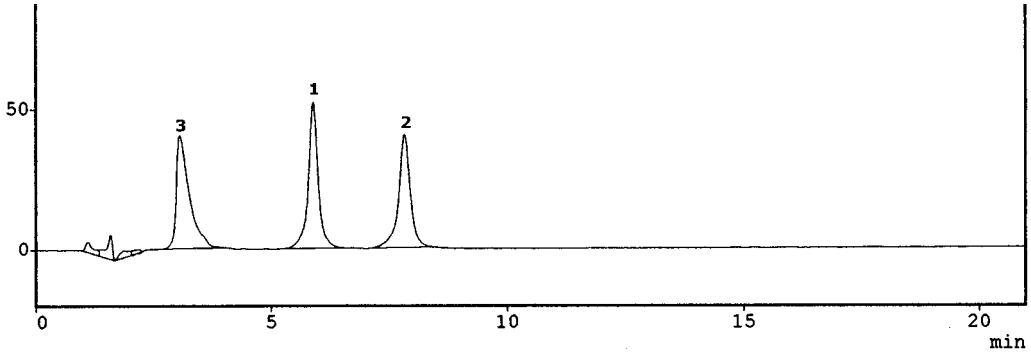
IV.4.2.1. Comportamiento del FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

Disoluciones a pH 6'0.

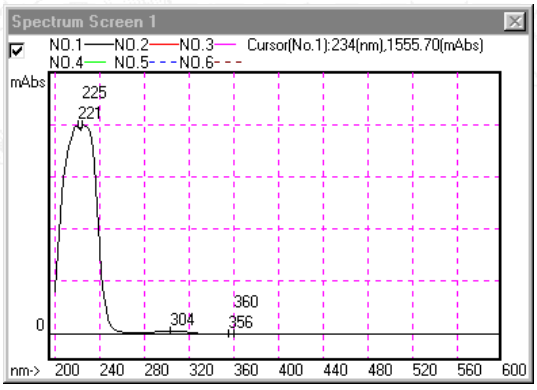
Cuando el quelato FeEDDHA estándar forma parte de la disolución **B'** a pH 6'0 (Fig.IV.45), la concentración de Fe quelado que permanece en disolución es estadísticamente igual a la del blanco (Fig.IX.1 del Anexos.IX.1) (Tabla.IV.22). Lo mismo ocurre con la disolución **C'** (no se incluye figura) (Tabla.IV.22). Por tanto, la descomposición que ha sufrido el quelato como consecuencia del efecto que causan los distintos iones competidores ha sido mínima, independientemente de la concentración a la que se prepare la disolución nutritiva (Tabla.IV.22 y IV.23).

Tabla.IV.22. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar en las disoluciones nutritivas con la disolución patrón a cada valor de pH.

		D.N. B'			D.N. C'		
		Conc.(M) X10^4	F	Sig	Conc.(M) X10^4	F	Sig
pH 6'0	**D.N.** **Patrón**	3'31 3'58	7'013	0'057	5'27 5'35	0'226	0'633
pH 6'0 (R)	**D.N.** **Patrón**	1'80 3'58	219'67	0'000	3'60 5'35	396'0	0'000
pH 4'5	**D.N.** **Patrón**	3'45 3'58	1'480	0'291	5'12 5'35	4'090	0'113
pH 4'5 (R)	**D.N.** **Patrón**	2'68 3'58	74'369	0'001	3'69 5'35	279'1	0'000



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	766907	$1'71 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'8	711104	$1'60 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1478011**	**$3'31 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'0	781641	--



Pico 3

Fig.IV.45. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B' a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico, Pico 2: isómero meso

Por otro lado, no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de Fe (o-EDDHA) que existe en las disoluciones preparadas con nitratos y sulfatos y la obtenida cuando dichas disoluciones contienen cloruros (Tabla.IV.24), independientemente de la concentración a la que se preparen las mismas. En consecuencia, la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar en las disoluciones nutritivas que no han sufrido variaciones de pH

es igual, tanto si los cationes competidores se añaden en forma de sulfatos y nitratos, como si se hace en forma de cloruros.

Tabla.IV.23. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado.

		% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**D.N. B'** **D.N. C'**	92'3 97'9	4'675	0'097
pH 6'0 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	50'3 66'1	96'180	0'001
pH 4'5	**D.N. B'** **D.N. C'**	96,4 95'0	0'986	0'377
pH 4'5 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	74'0 68'6	65'884	0'001

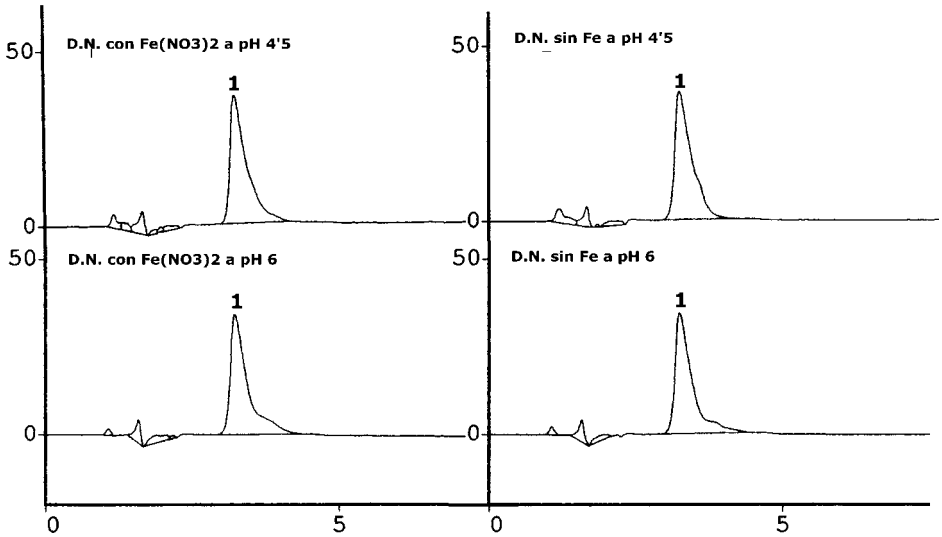
Tabla.IV.24. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar en las disoluciones nutritivas con nitratos y sulfatos y las disoluciones nutritivas con cloruros a cada valor de pH. Datos concentración de Fe quelado (M).

Concentración de Fe quelado (M)		D.N. B			D.N. C		
		Conc(M) $X10^4$	F	Sig	Conc(M) $X10^5$	F	Sig
pH 6'0	**Cloruros** **Sulfatos**	3'35 3'31	2'000	0'230	4'95 5'27	5'219	0'084
pH 6'0 (R)	**Cloruros** **Sulfatos**	2'08 1'80	15'940	0'016	4'62 3'60	20'868	0'010
pH 4'5	**Cloruros** **Sulfatos**	3'42 3'45	1'493	0'289	5'45 5'12	0'493	0'521
pH 4'5 (R)	**Cloruros** **Sulfatos**	3'01 2'68	324'448	0'000	4'93 3'69	641'630	0'000

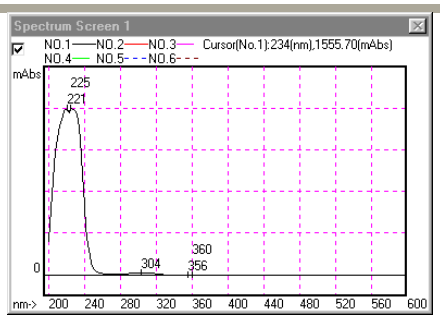
En los cromatogramas de HPLC correspondientes a las disoluciones **B'** (Fig.IV.45) y **C'** (no se incluye figura), además de los picos de los isómeros, también aparece un pico en torno de 3 min. (pico 3), cuya área es superior a la de los isómeros. Dado que apenas ha habido descomposición del FeEDDHA (Tabla.IV.22), este pico no puede atribuirse a la formación de los quelatos de los iones competidores, lo que se confirma a partir el espectro UV-Vis realizado a dicho pico (Fig.IV.45).

Con el fin de determinar el origen del pico 3, se prepararon disoluciones nutritivas iguales que las descritas que el apartado de materiales y métodos (Tabla.IV.21) pero en las que el Fe se adicionó en forma de nitrato ($Fe(NO_3)_3$), en vez de como quelato. Estas disoluciones se sometieron a un estudio cromatográfico obteniendo que en los cromatogramas de HPLC (Fig.IV.46), de nuevo aparece un pico con un tiempo de elución y espectro UV-Vis (Fig.IV.46) que coincide con los del encontrado en las disoluciones en las que el Fe se había añadido como quelato.

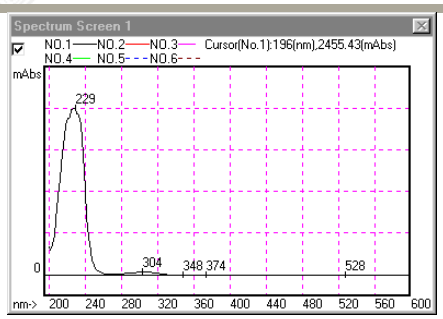
Seguidamente, se prepararon disoluciones nutritivas en las que estaban presentes todos los nutrientes indicados en la Tabla.IV.21 excepto el hierro. Se realizaron los correspondientes cromatogramas de HPLC (Fig.IV.46) y se obtuvo que en todos ellos aparecía un único pico que coincidía con el encontrado en las disoluciones nutritivas en la que el Fe sí estaba presente (tanto en forma de quelato como de nitrato) por lo que se dedujo que este pico no tenía como origen la formación de algún compuesto relacionado con el Fe.



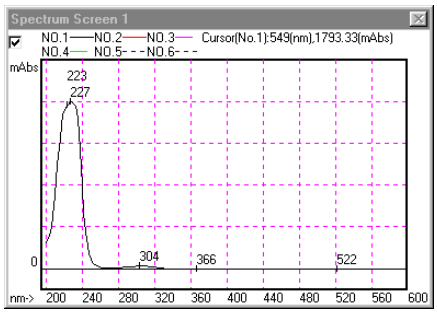
	Pico	Tiempo (min)	Área
D.N. con $Fe(NO_3)_2$ a pH 6	1	3'0	709992
D.N. con $Fe(NO_3)_2$ a pH 4'5	1	3'0	728072
D.N. sin Fe a pH 6	1	3'0	699225
D.N. sin Fe pH 4'5	1	3'0	731752



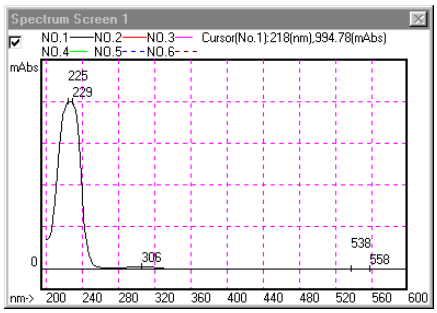
Pico 1 (D.N. con $Fe(NO_3)_2$ a pH 6)



Pico 1 (D.N. con $Fe(NO_3)_2$ a pH 4'5)



Pico 1 (D.N. sin Fe a pH 6)



Pico 1 (D.N. sin Fe a pH 4'5)

Fig.IV.46. Cromatogramas de HPLC y espectros UV-Vis de las disoluciones nutritivas con $Fe(NO_3)_2$ y sin Fe a los dos valores de pH en estudio.

En último lugar, se prepararon disoluciones de cada uno de los componentes de la disolución nutritiva por separado y se sometieron a análisis por HPLC. En los cromatogramas de cada una de estas muestras no se obtuvo ningún pico, con lo que se llegó a la conclusión de que el pico con un tiempo de elución de 3,0 min encontrado en las disoluciones **B'** y **C'**, debía ser producido por la formación de algún complejo hidratado de sulfato y/o nitrato con el resto de los cationes presentes en la disolución ya que son los únicos iones que han variado con respecto a las disoluciones del Ensayo 2 en las que este pico no aparecía (**B** y **C**).

Disoluciones a pH 4'5.

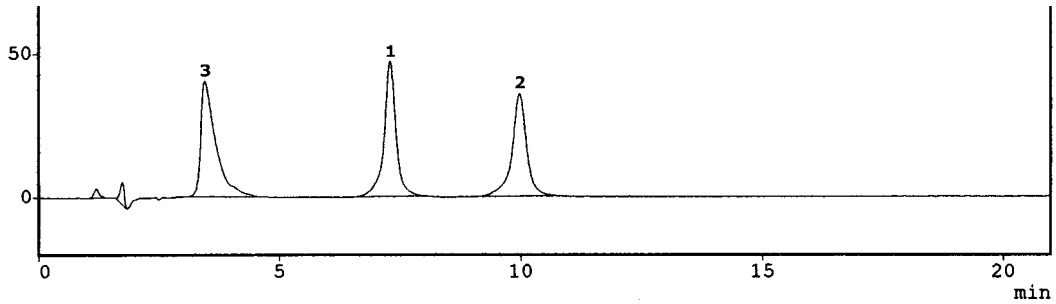
BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

En los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B'** (Fig.IV.47) y **C'** (no se incluye figura) a pH 4'5, aparecen los picos de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA estándar (picos 1 y 2), cuyos tiempos de elución han aumentado ligeramente con respecto a los de las disoluciones a pH 6'0 (Fig.IV.45). Cuando se compara el área de los picos 1 y 2 con las obtenidas en los blancos (Fig.IX.1 y IX.2 del Anexo.IX.1) se deduce que la estabilidad de este quelato frente a las condiciones del medio es elevada (Tabla.IV.22), independientemente de la concentración a la que se preparen las disoluciones nutritivas (Tabla.IV.23).

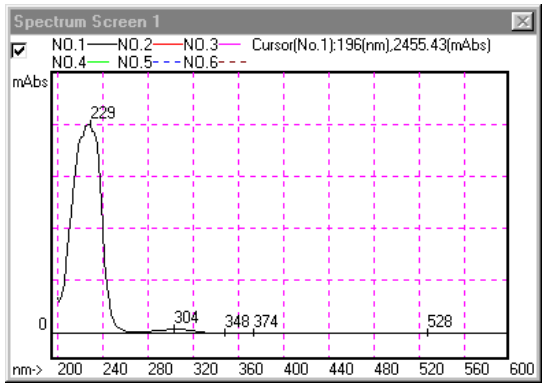
En el cromatograma de la Fig.IV.47 también se observa el pico con un tiempo de retención en torno a 3 min (pico 3) que anteriormente se ha identificado como un complejo hidratado de sulfato y/o nitrato. El área de este pico en las disoluciones a pH 4'5 es superior que a pH 6'0, por lo que la estabilidad del complejo se ve influenciada por el pH final de la disolución.

Con respecto a la estabilidad que el FeEDDHA estándar presenta en la disoluciones **B'** y **C'** a los dos valores de pH en estudio (Tabla.IV.25), no se han encontrado diferencias significativas en la cantidad de Fe (o-EDDHA) que permanece a pH 4'5 y la obtenida a pH 6'0. Este comportamiento coincide con el del Ensayo 2.

Por otro lado, la concentración de Fe quelado en las disoluciones preparadas con nitratos y sulfatos es muy similar a la encontrada cuando estas mismas disoluciones contienen cloruros (Tabla.IV.24), confirmando así los resultados obtenidos a pH 6'0.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'3	808716	$1'79 \cdot 10^{-4}$
2	meso	9'9	752186	$1'66 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1560902**	**$3'45 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'4	877133	--



Pico 3

Fig.IV.47. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B' a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Tabla.IV.25. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones nutritivas. Datos de concentración (M). Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento (pH 6, pH 6 recompuesto, pH 6'0 y pH 4'5 recompuesto), según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamientos	D.N. B'	D.N. C'
pH 6'0	$3'31 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'27 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 6'0 recompuesto	$1'80 \cdot 10^{-4}$ **c**	$3'60 \cdot 10^{-5}$ **b**
pH 4'5	$3'45 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'12 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 4'5 recompuesto	$2'68 \cdot 10^{-4}$ **b**	$3'69 \cdot 10^{-5}$ **b**

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

El análisis de los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B'** (Fig.IV.48) y **C'** (no se incluye figura) recompuestas a pH 6'0, pone de manifiesto que el proceso de recomposición del quelato FeEDDHA en presencia de los distintos iones competidores ha dado lugar a una importante descomposición de los isómeros d,l-racémico y meso. Cabe señalar que en la disolución más concentrada, el isómero que sufre mayores pérdidas es el meso, recuperándose un 42'2% frente al 58'3% del d,l-racémico (Tabla.IV.26). Por el contrario, en la disolución **C'**, ambos isómeros se ven afectados en la misma medida (Tabla.IV.26), produciéndose una pérdida en torno al 34%.

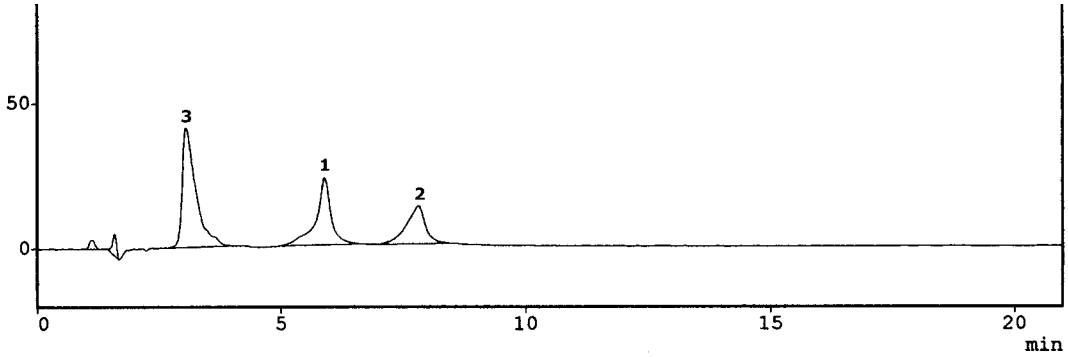
En este cromatograma (Fig.IV.48) también se observa el pico correspondiente al complejo de nitrato y/o sulfato (pico 3). Tras comparar su área con la obtenida en la disolución a pH 6'0 que no ha sufrido variaciones de pH (Fig.IV.45) se encuentra que en ambos casos, el valor es similar, por lo que la estabilidad de este complejo no se ve afectada por el proceso de descomposición-recomposición del FeEDDHA.

Tabla.IV.26. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA estándar en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH.

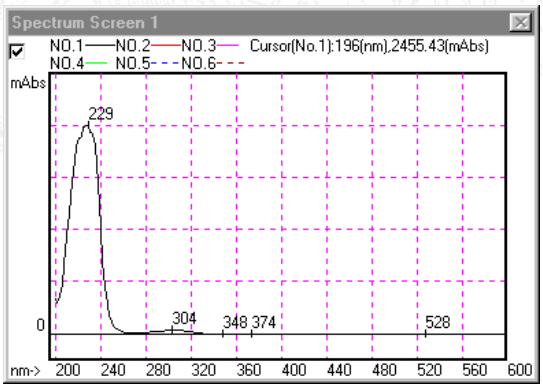
	Isómeros	D.N. B			D.N. C		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**racémico** **meso**	95'2 88'7	113'51	0'000	101'2 94'6	1'836	0'247
pH 6'0 (R)	**racémico** **meso**	58'3 42'2	47'305	0'002	66'0 66'3	0'196	0'681
pH 4'5	**racémico** **meso**	98'3 94'5	184'47	0'000	96'0 93'8	0'961	0'382
pH 4'5 (R)	**racémico** **meso**	80'7 67'2	6242'4	0'000	70'3 66'5	6'002	0'070

De acuerdo con los porcentajes de Fe recuperados en las disoluciones recompuestas hasta pH 6 (Tabla.IV.23) se llega a la conclusión de que como ocurría en el Ensayo 2, la pérdida de FeEDDHA aumenta a medida que lo hace la concentración de la disolución nutritiva, a pesar de que los NQ y el valor de pH se han mantenido constantes.

Cuando en las disoluciones nutritivas **B'** y **C'** se produce la descomposición-recomposición del quelato hasta pH 6'0, la concentración de FeEDDHA estándar que permanece en cada una de estas disoluciones es estadísticamente inferior a las encontradas en el Ensayo 2 (**B** y **C**) (Tabla.IV.24). Este hecho indica que la pérdida de Fe (o-EDDHA) en presencia de nitratos y sulfatos es mayor que cuando los iones cloruros forman parte de las disoluciones nutritivas, lo que puede ser debido a que la competencia entre los aniones sulfato y/o nitrato con el agente quelante (o-EDDHA) por el Fe, sea superior a la que ejercen los iones cloruro.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	469186	$1'04 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'8	338999	$0'76 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**808185**	$\mathbf{1'80 \cdot 10^{-4}}$
3	--	3'0	801941	--



Pico 3

Fig.IV.48. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B' a recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHA estándar en disolución nutritiva.

Cuando el FeEDDHA estándar está presente en las disoluciones nutritivas **B'** y **C'** (no se incluyen figuras) y se somete a un proceso de descomposición-recomposición hasta pH 4'5, se observa que la

concentración de Fe (o-EDDHA) se reduce con respecto a la de los blancos de FeEDDHA estándar (Fig.IX.1 y IX.2 del Anexo.IX.1) (Tabla.IV.22).

En la disolución más concentrada, el isómero que sufre una mayor descomposición es el meso, recuperándose un 67'2% frente al 80'7% del d,l-racémico (Tabla.IV.26). Sin embargo en la disolución de menor concentración, las pérdidas de meso (33'5%) son similares a las de d,l-racémico (29'7%) (Tabla.IV.26). Este comportamiento coincide con el encontrado en la disoluciones recompuestas hasta pH 6'0.

Tras comparar el porcentaje de Fe (o-EDDHA) recompuesto en las disoluciones **B'** (74'0%) y **C'** (68'6%) (Tabla.IV.23) a pH 4'5 se encuentra que a diferencia del comportamiento observado hasta el momento, la concentración de FeEDDHA estándar en la disolución más diluida es inferior a la de mayor concentración si bien, las diferencias entre ambas son pequeñas.

Cabe señalar que la estabilidad del quelato en la disolución **B'** recompuesta a pH 4'5 ($2'68 \cdot 10^{-4}$ M) es superior a la encontrada a pH 6'0 ($1'80 \cdot 10^{-4}$ M) (Tabla.IV.25). Por el contrario, la concentración de quelato recuperado en la disolución **C'** es similar a los dos valores de pH en estudio (Tabla.IV.25).

Por otro lado, cuando las disoluciones **B'** y **C'** se someten a un proceso de recomposición del quelato hasta pH 4'5, la concentración de Fe quelado que permanece en disolución es inferior a la encontrada en el Ensayo 2 (**B** y **C**) (Tabla.IV.24). En consecuencia los procesos de recomposición del FeEDDHA en las disoluciones nutritivas con nitratos y sulfatos producirán mayores pérdidas de Fe (o-EDDHA) que en las disoluciones que contienen cloruros.

Conclusiones

De lo expuesto hasta el momento se llega a las siguientes conclusiones:

- La estabilidad del quelato FeEDDHA estándar cuando forma parte de las disoluciones nutritivas que contienen nitratos y sulfatos y que no se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición, es elevada y similar a la encontrada en presencia de cloruros, independientemente de la concentración y del pH final de la disolución.

- Cuando las disoluciones preparadas con nitratos y sulfatos se someten a procesos de descomposición-recomposición del FeEDDHA estándar hasta los dos valores de pH en estudio, las pérdidas de Fe quelado son superiores a las encontradas en las disoluciones que contienen cloruros. Este hecho indica que la competencia de los aniones sulfato y/o nitrato con el agente quelante (o-EDDHA) por el Fe, es mayor que la que ejercen los iones cloruro.

- Las pérdidas de Fe (o-EDDHA) en las disoluciones recompuestas hasta pH 6 aumentan a medida que lo hace la concentración de la disolución nutritiva, a pesar de que los NQ y el valor de pH se han mantenido constantes. Por el contrario, cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 4,5 el porcentaje de quelato recuperado en la disolución más diluida es ligeramente inferior al de la disolución de mayor concentración.

IV.4.2.2. Comportamiento del FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.

Disoluciones a pH 6'0.

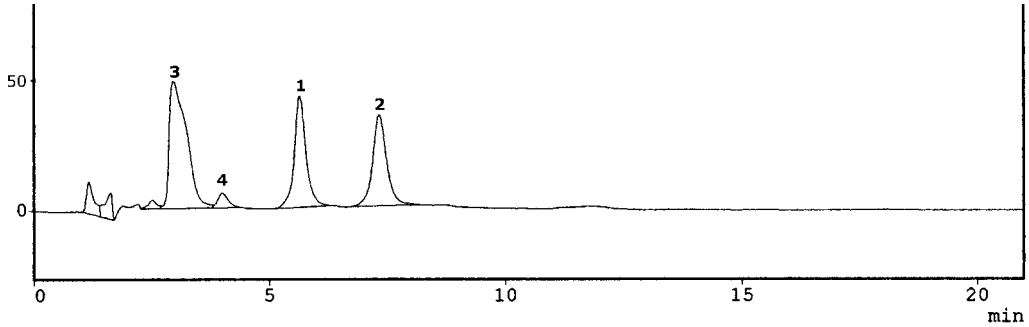
De acuerdo con los resultados recogidos en las Fig.IV.49 y IV.50, las concentraciones de Fe (o-EDDHA) que permanecen en la disoluciones **B'** y **C'** a pH 6'0, son muy similares a las de los correspondientes patrones de FeEDDHA comercial (Fig.IX.5 y IX.6 del Anexo.IX.1) (Tabla.IV.27). En consecuencia, la estabilidad del quelato a este valor de pH, no se ve afectada por la presencia de los diferentes iones competidores que constituyen la disolución nutritiva.

Este comportamiento coincide con el observado para el FeEDDHA estándar, no encontrándose diferencias significativas en el contenido de Fe (o-EDDHA) que ambos quelatos mantienen en las disoluciones en estudio a pH 6'0 (Tabla.IV 28).

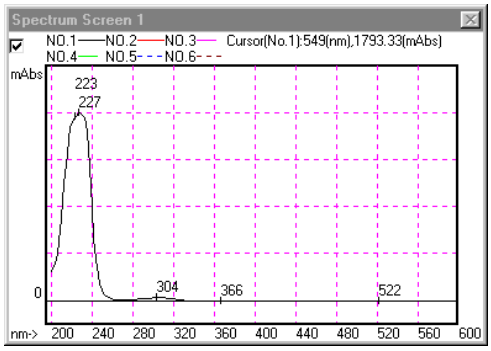
Tabla.IV.27. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial en las disoluciones nutritivas y con la disolución patrón a cada valor de pH.

		D.N. B'			D.N. C'		
		Conc.(M) $X10^4$	F	Sig	Conc.(M) $X10^5$	F	Sig
pH 6'0	**D.N.** **Patrón**	3'37 3'58	2'487	0'190	5'15 5'35	3'046	0'156
pH 6'0 (R)	**D.N.** **Patrón**	2'78 3'58	41'362	0'003	5'04 5'35	8'050	0'049
pH 4'5	**D.N.** **Patrón**	3'37 3'58	3'645	0'129	5'23 5'35	0'550	0'499
pH 4'5 (R)	**D.N.** **Patrón**	3'28 3'58	8'356	0'055	5'05 5'35	2'909	0'163

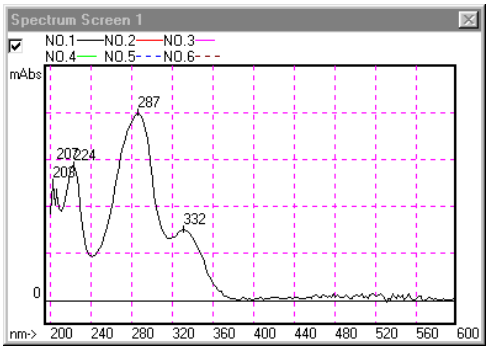
La estabilidad del producto comercial en las disoluciones preparadas con nitratos y sulfatos a pH 6'0, es estadísticamente igual a la observada en presencia de cloruros ya que en ningún caso, ha habido una descomposición notable de quelato (Tabla.IV.29).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	704314	$1'73 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'3	663874	$1'64 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1368188**	$\mathbf{3'37 \cdot 10^{-4}}$
3	--	2'9	1185646	--
4	--	4'0	84120	--

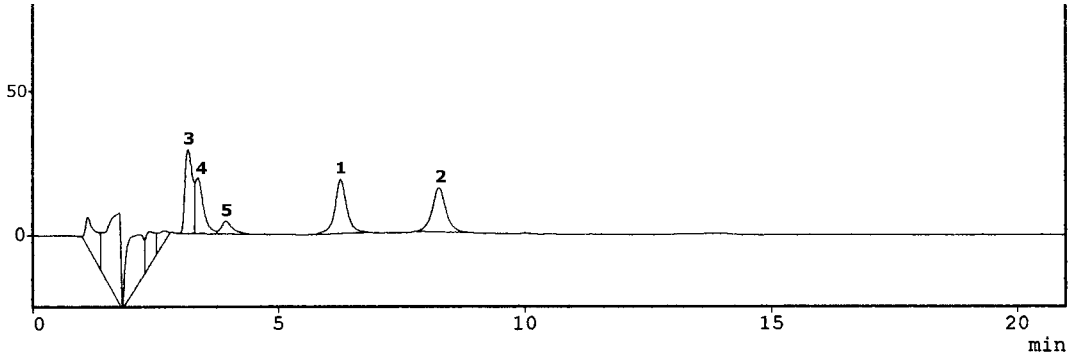


Pico 3

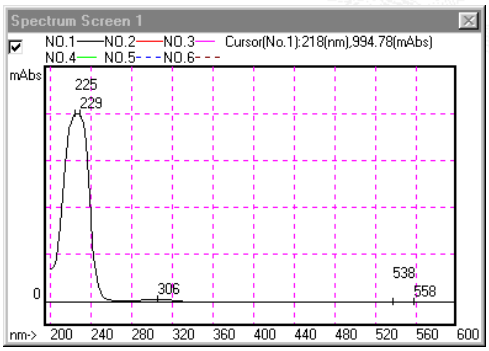


Pico 4

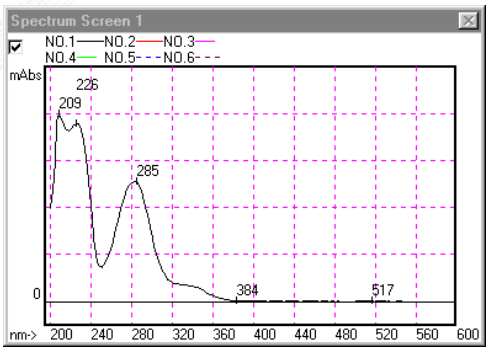
Fig.IV.49. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B' a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



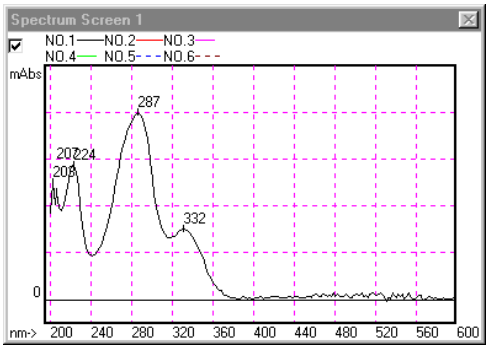
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'2	315623	$2'60 \cdot 10^{-5}$
2	meso	8'2	300175	$2'55 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**615798**	$\mathbf{5'15 \cdot 10^{-5}}$
3	--	3'1	322153	--
4	--	3'6	218800	--
5	--	3'9	69879	--



Pico 3



Pico 4



Pico 5

Fig.IV.50. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva C' a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Tabla.IV.28. Comparación de la estabilidad de los quelatos FeEDDHA comercial y comercial en las dos disoluciones nutritivas para cada valor de pH. Datos Concentración de Fe quelado (M).

Conc. Quelato (M)	FeEDDHA	D.N. B'			D.N. C'		
		Conc (M) x10^4	F	Sig	Conc (M) x10^5	F	Sig
pH 6'0	Estándar Comercial	3'31 3'37	0'454	0'538	5'27 5'15	5'593	0'057
pH 6'0 (R)	Estándar Comercial	1'80 2'78	118'400	0'000	3'60 5'04	1674'0	0'000
pH 4'5	Estándar Comercial	3'45 3'37	5'165	0'085	5'12 5'23	0'566	0'495
pH 4'5 (R)	Estándar Comercial	2'68 3'28	1584'2	0'000	3'69 5'05	71'918	0'001

Tabla.IV.29. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial en las disoluciones nutritivas con nitratos y sulfatos y las disoluciones nutritivas con cloruros a cada valor de pH. Datos concentración de Fe quelado (M).

Concentración de Fe quelado (M)		D.N. B			D.N. C		
		Conc(M) X10^4	F	Sig	Conc(M) X10^5	F	Sig
pH 6'0	Cloruros Sulfatos	3'20 3'37	1'172	0'340	5'28 5'15	1'556	0'280
pH 6'0 (R)	Cloruros Sulfatos	2'42 2'78	20'484	0'011	4'98 5'04	0'532	0'506
pH 4'5	Cloruros Sulfatos	3'53 3'37	8'286	0'053	5'19 5'23	0'072	0'802
pH 4'5 (R)	Cloruros Sulfatos	3'34 3'28	8'123	0'057	5'17 5'05	0'603	0'481

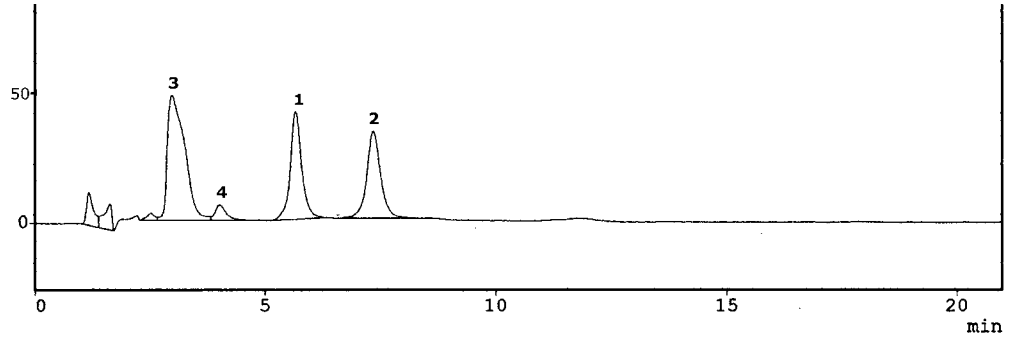
En los cromatogramas de HPLC mostrados en las Fig.IV.49 y IV.50, además de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2), también se observan los picos característicos de este quelato comercial (picos 4 y 5) y el pico que anteriormente se ha identificado como un complejo de sulfato y/o nitrato (pico 3). Como se observa en la Fig.IV.50, el área del pico 3 en la disolución **C'** es del orden de la que presentan los isómeros, sin embargo, en la disolución de mayor concentración (**B'**) ha aumentado hasta alcanzar un valor que es prácticamente el doble de la de los isómeros. Este hecho es debido a que el pico 3 se ha solapado con uno de los picos de los agentes quelantes no (o-EDDHA) del quelato comercial.

Con respecto a los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial, la estabilidad del compuesto que da lugar al pico 4 se ha visto influenciada por la concentración de la disolución nutritiva ya que, en la disolución más concentrada, este pico ha reducido su área en un 76'5% mientras que en la más diluida, únicamente lo ha hecho en un 18'5%.

Disoluciones a pH 4'5.

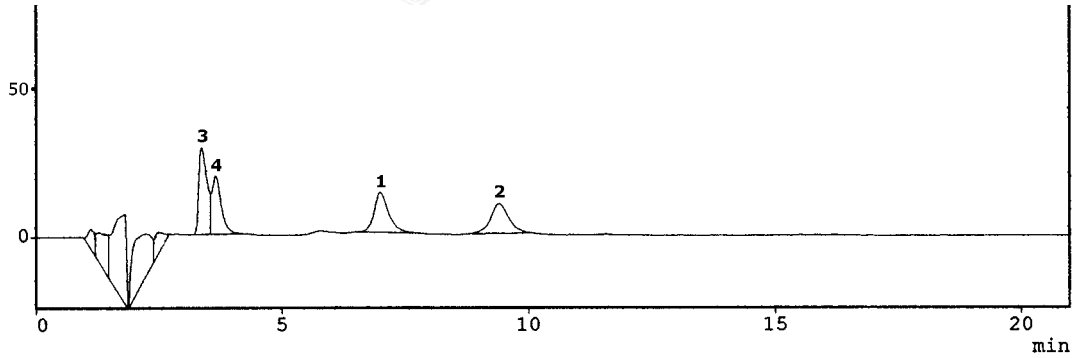
Del análisis del comportamiento del FeEDDHA comercial en las disoluciones nutritivas **B'** (Fig.IV.51) y **C'** (Fig.IV.52) a pH 4'5 se deduce que la presencia de los diferentes iones competidores no afecta a la estabilidad del quelato (Tabla.IV.27), permaneciendo en disolución el 94'1% y el 97'2% del Fe (o-EDDHA) que en un principio se adicionó a la disolución nutritiva respectivamente.

El comportamiento del FeEDDHA comercial en las disoluciones a pH 4'5 es comparable con el observado a pH 6'0, ya que en ningún caso se ha producido la descomposición del quelado (Tabla.IV.30).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	694690'3	$1'74 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'3	668650	$1'63 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1363340'3**	**$3'37 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'0	1215912	--
4	--	4'0	93962	--

Fig.IV.51. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'0	325566	$2'72 \cdot 10^{-5}$
2	meso	9'4	301022'7	$2'51 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**626588'7**	**$5'23 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'3	360529	--
4	--	3'6	271280	--

Fig.IV.52. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C' a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Por otro lado, la concentración de Fe (o-EDDHA) que existe en las disoluciones preparada con nitratos y sulfatos a pH 4'5 es similar al obtenida para estas mismas disoluciones en presencia de cloruros (Tabla.IV.29), tendencia que coincide con la observada a pH 6'0.

Tabla.IV.30. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial a los diferentes valores de pH en cada disolución nutritiva. Datos de concentración (M). Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento (pH 6'0, pH 6'0 recompuesto, pH 4'5 y pH 4'5 recompuesto), según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamientos	D.N. B'	D.N. C'
pH 6'0	$3'37 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'15 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 6'0 recompuesto	$2'78 \cdot 10^{-4}$ **b**	$5'04 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 4'5	$3'37 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'23 \cdot 10^{-5}$ **a**
pH 4'5 recompuesto	$3'28 \cdot 10^{-4}$ **a**	$5'05 \cdot 10^{-5}$ **a**

Cabe señalar que como ocurría a pH 6'0, en los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B'** y **C'** a pH 4'5 (Fig.IV.51 y IV.52) también se observa el pico correspondiente a la formación del complejo de sulfato y/o nitrato (pico 3), cuya área ha aumentado con respecto a la de la disolución a pH 6'0.

<u>Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.</u>

Del análisis de los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B'** y **C'** recompuestas hasta pH 6'0 (Fig.IV.53 y IV.54) se deduce que la concentración de Fe (o-EDDHA) recuperada, es superior a la obtenida para el quelato estándar (Tabla.IV.28). La explicación a este hecho puede estar en que el exceso de Fe no (o-EDDHA) y/o la reacción de los agentes quelantes no (o-EDDHA) del producto comercial, con los componentes de la

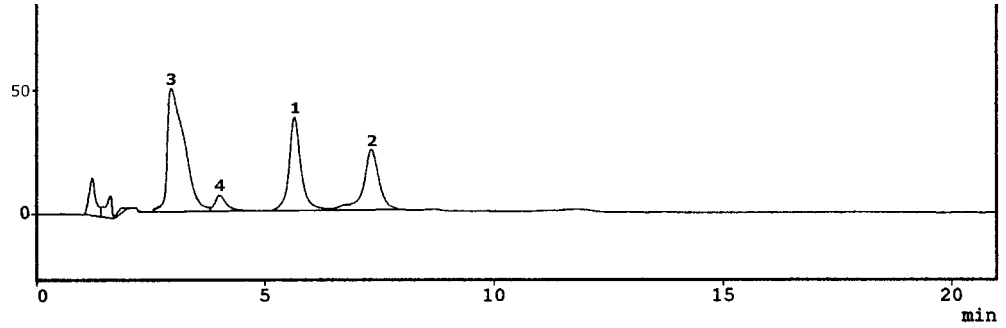
disolución, reduzcan los efectos negativos que los iones competidores ejercen sobre el quelato Fe (o-EDDHA), aumentando así su estabilidad.

Es de destacar que el proceso de recomposición del FeEDDHA comercial en la disolución más concentrada ha afectado ligeramente a la estabilidad de ambos isómeros (Fig.IV.53 y Tabla.IV.31), produciendo una pérdida del 22'4% del quelato que había inicialmente en la disolución. Sin embargo en la disolución más diluida, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) se han reducido hasta el 6'4% y en consecuencia, la descomposición que ha sufrido este quelato ha sido mínima (Tabla.IV.27).

A partir de estos resultados se llega a la conclusión de que las pérdidas de FeEDDHA aumentan a medida que lo hace la concentración de las disoluciones nutritivas, aunque los NQ y el valor de pH se mantenga constantes (Tabla.IV.32). Comportamiento similar al mostrado en el Ensayo 2.

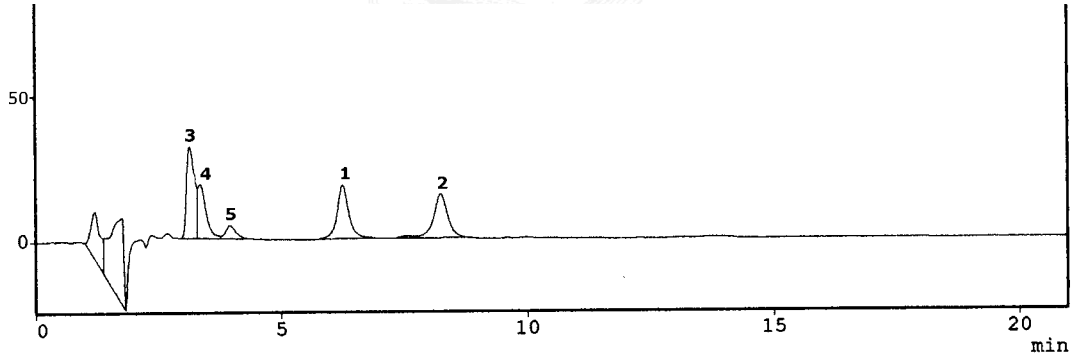
Tabla.IV.31. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA comercial en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos porcentaje de Fe quelado.

	Isómeros	D.N. B'			D.N. C'		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**racémico** **meso**	93'1 95'0	0'206	0'674	95'1 96'2	0'121	0'745
pH 6'0 (R)	**racémico** **meso**	80'1 74'6	2'414	0'195	95'0 92'2	2'643	0'179
pH 4'5	**racémico** **meso**	92'6 95'7	2'847	0'167	99'6 94'8	1'529	0'284
pH 4'5 (R)	**racémico** **meso**	93'9 89'1	44'263	0'003	95'4 92'1	0'000	0'996



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	618323'5	$1'50 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'3	511473'5	$1'28 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1129797**	**$2'78 \cdot 10^{-4}$**
3	--	2'9	1187021	--
4	--	4'0	106632	--

Fig.IV.53. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'4	306917	$2'59 \cdot 10^{-5}$
2	meso	8'2	296314	$2'45 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**603231**	**$5'04 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'1	375004	--
4	--	3'6	218647	--
5		3'9	68358	--

Fig.IV.54. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C' recompuesta a pH 6'0. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Tabla.IV.32. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHA comercial en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado

		% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**D.N. B'** **D.N. C'**	94'0 95'7	0'358	0'582
pH 6'0 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	77'5 93'8	67'921	0'001
pH 4'5	**D.N. B'** **D.N. C'**	94'1 97'2	1'347	0'310
pH 4'5 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	91'5 93'7	1'255	0'325

A diferencia del comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la recomposición del quelato comercial en la disolución de mayor concentración preparada con nitratos y sulfatos ($2'78 \cdot 10^{-4}$ M), es superior a la obtenida con cloruros ($2'42 \cdot 10^{-4}$ M) (Tabla.IV.29). Por el contrario, en la disolución más diluida la estabilidad del quelato es completa, independientemente del anión que esté presente en el medio (Tabla.IV.29).

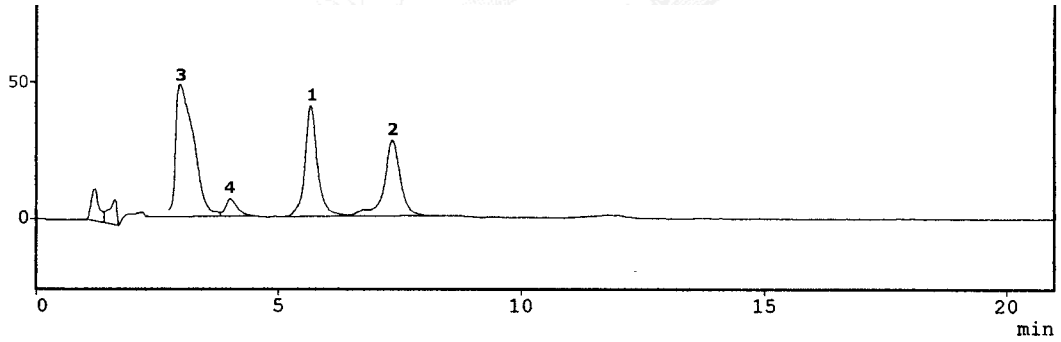
<u>Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHA comercial en disolución nutritiva.</u>

Del análisis del comportamiento del FeEDDHA comercial en las disoluciones recompuestas hasta pH 4'5 (Fig.IV.55 y IV.56), se deduce que el proceso de recomposición en presencia de iones competidores no parece afectar a la estabilidad de este quelato (Tabla.IV.27), ya que se ha recuperado el 91'5% para **B'** y el 93'7% para **C'**. Este comportamiento coincide con el observado en el Ensayo 2 (93'8% para la disolución **B** y 96'6% para la disolución **C**).

Por otro lado, la cantidad de FeEDDHA comercial recompuesto en las disoluciones **B'** y **C'** a pH 4'5 es superior a la obtenida cuando en estas mismas disoluciones está presente el quelato estándar (Tabla.IV.28). En

consecuencia, parece confirmarse que la estabilidad del quelato comercial en las disoluciones nutritivas en estudio, es mayor que la que presenta el FeEDDHA estándar quizás porque, como se ha mencionado anteriormente, el exceso de Fe no (o-EDDHA) y/o los agentes quelantes no (o-EDDHA) reduzcan la competencia entre los diferentes iones de la disolución y el quelato.

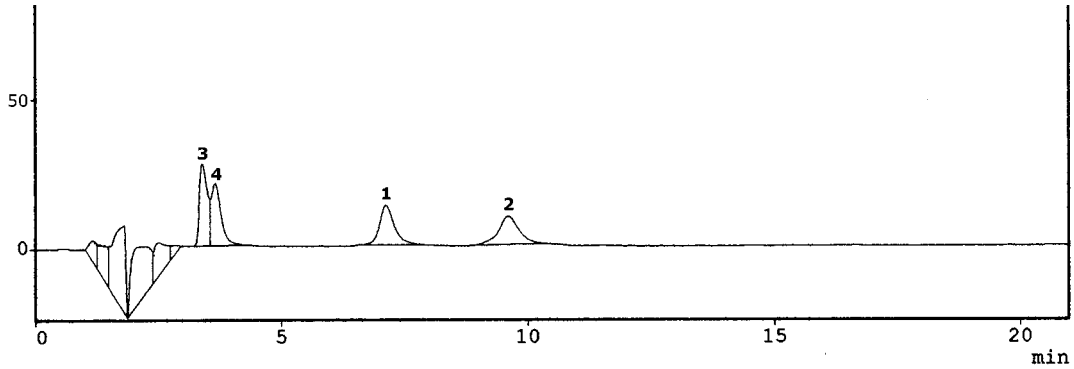
Cabe señalar que no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de Fe (o-EDDHA) recuperada en las disoluciones nutritivas que contienen sulfatos y nitratos y la obtenida cuando en estas mismas disoluciones los cationes se han adicionado en forma de cloruros (Tabla.IV.29).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'6	704382	$1'74 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'3	622116	$1'54 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1326498**	**$3'28 \cdot 10^{-4}$**
3	--	2'9	1213708	--
4	--	4'0	104765	--

Fig.IV.55. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' recompuesta a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Tal y como ocurría para el FeEDDHA estándar, la estabilidad del quelato comercial en la disolución **B'** a pH 4,5 ($3'28 \cdot 10^{-4}$ M) es superior a la obtenida a pH 6'0 ($2'78 \cdot 10^{-4}$ M) (Tabla.IV.30). Por el contrario en la disolución más diluida (**C'**) no se observan diferencias significativas entre los dos valores de pH en estudio ($5'04 \cdot 10^{-5}$ M a pH 6'0 y $5'05 \cdot 10^{-5}$ M a pH 4'5).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'1	308579	$2'51 \cdot 10^{-5}$
2	meso	9'6	295712	$2'54 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**604291**	**$5'05 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'3	335425	--
4	--	3'6	295933	--

Fig.IV.56. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C' recompuesta a pH 4'5. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso

Conclusiones

A partir de los resultados expuestos se llega a las siguientes conclusiones:

- En las disoluciones nutritivas que no han sufrido variaciones de pH la estabilidad del quelato es completa tanto a pH 6'0 como a 4'5, independientemente del anión que esté presente en la disolución. Comportamiento que coincide con el del FeEDDHA estándar.

- Cuando las disoluciones se someten a un proceso de recomposición del quelato hasta pH 6'0, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) aumentan a medida que lo hace la concentración de la disolución nutritiva. Sin embargo, cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 4'5, el quelato es totalmente estable en las dos disoluciones en estudio.

- Los porcentajes de quelato recompuesto en las disoluciones en las que está presente el FeEDDHA comercial son superiores a los obtenidos para el FeEDDHA estándar. En consecuencia, el exceso de Fe no (o-EDDHA) y/o la reacción de los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial, con los componentes de la disolución, podría reducir el efecto que los iones competidores ejercen sobre el quelato.

- En general, el comportamiento del quelato FeEDDHA comercial en la disoluciones preparadas con nitratos y sulfatos es muy parecido al observado cuando en la disoluciones nutritivas los cationes se adicionan en forma de iones cloruro.

- En las disoluciones en las que se ha producido la descomposición del quelato, las pérdidas son debidas principalmente a la reducción del contenido de isómero meso.

IV.4.2.3. Comportamiento del FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva.

Disoluciones a pH 6'0 y 4'5

El comportamiento del FeEDDHMA comercial cuando está presente en las disoluciones nutritivas **B'** (Fig.IV.57 y IV.58) y **C'** (no se incluyen figuras) sin sufrir variaciones de pH, coincide con el observado para los quelatos FeEDDHA (Tabla.IV.33), ya que, independientemente de la concentración y del valor de pH que alcance la disolución, las pérdidas de FeEDDHMA son inferiores al 10% en todos los casos (Tabla.IV.34 y IV.35).

Tabla.IV.33 . Comparación de la estabilidad de los quelatos FeEDDHMA comercial, FeEDDHA estándar y FeEDDHA comercial a los diferentes valores de pH en las distintas disoluciones problema. Datos de porcentaje de Fe quelado. Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento, según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamiento	D.N. B				D.N. C			
	pH 6'0	pH 6'0 (R)	pH4'5	pH4'5 (R)	pH 6'0	pH 6'0 (R)	pH4'5	pH4'5 (R)
FeEDDHA estándar	92'3 **a**	50'3 **b**	94'1 **a**	74'0 **b**	97'9 **a**	66'1 **b**	95'0 **a**	68'6 **c**
FeEDDHA comercial	94'0 **a**	77'5 **a**	95'4 **a**	91'5 **a**	95'7 **a**	93'8 **a**	97'2 **a**	95'5 **a**
FeEDDHMA comerc.	96'4 **a**	51'7 **b**	94'8 **a**	72'6 **b**	104 **a**	50'7 **c**	91'9 **a**	84'3 **b**

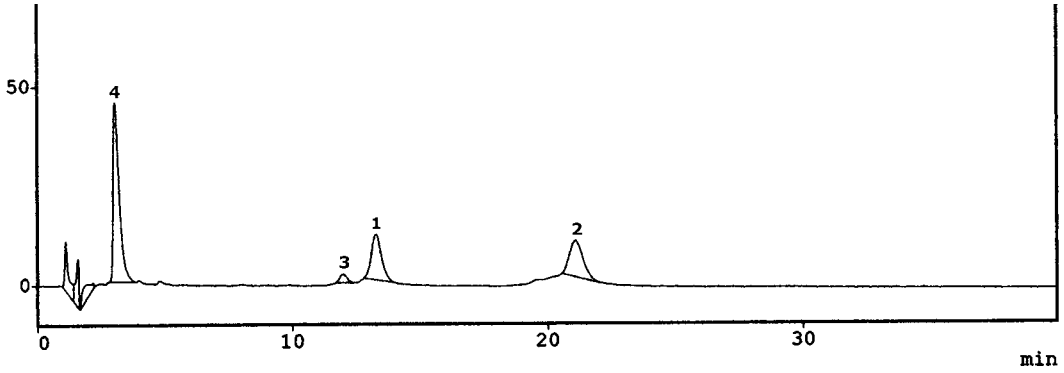
Tabla.IV.34. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHMA comercial en las distintas disoluciones nutritivas a cada valor de pH. Datos Porcentaje de Fe quelado

		% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**D.N. B'** **D.N. C'**	96'4 104,1	7'352	0,055
pH 6'0 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	51'9 50'7	0'074	0'798
pH 4'5	**D.N. B'** **D.N. C'**	94'8 91'9	0'566	0'494
pH 4'5 (R)	**D.N. B'** **D.N. C'**	72'6 84'3	15'421	0'017

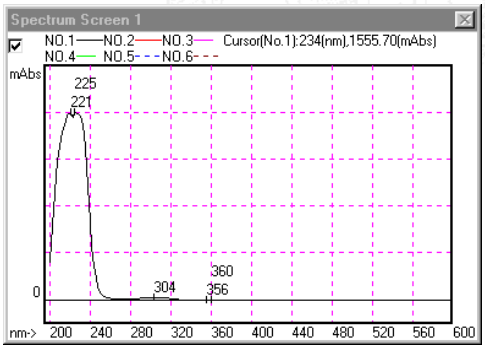
Tabla.IV.35. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHMA comercial a los diferentes valores de pH. Datos de porcentaje de Fe quelado. Las diferentes letras en las celdas de una mismas columna indican diferencias significativas entre los valores de cada tratamiento según el test de Duncan y el de Tukey a un nivel de significación del 5%.

Tratamientos	D.N. B'	D.N. C'
pH 6'0	96'4 **a**	104'1 **a**
pH 6'0 recompuesto	51'9 **c**	50'7 **c**
pH 4'5	94'8 **a**	91'9 **ab**
pH 4'5 recompuesto	72'6 **b**	84'3 **b**

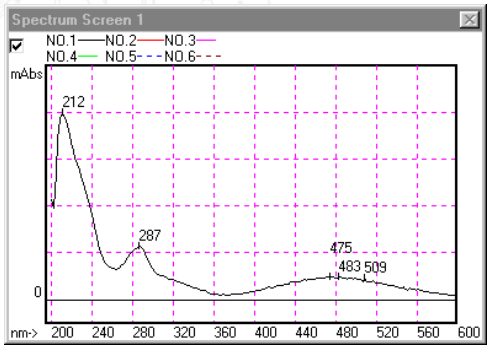
En los cromatogramas de HPLC de las disoluciones **B'** (Fig.IV.57 y IV.58) y **C'** (no se incluyen figuras) a los dos valores de pH en estudio, aparece un pico en torno a 3 min (pico 4), cuya área es muy superior a la de los isómeros meso y d,l-racémico (picos 1 y 2). Tras realizar un espectro UV-Vis se dedujo que este pico era debido a la formación del complejo sulfato y/o nitrato que también se había encontrado en los cromatogramas de los quelatos FeEDDHA. Es de destacar que el área del pico 4 es del mismo orden que la que presenta en los cromatogramas de HPLC de las disoluciones nutritivas preparadas con FeEDDHA estándar (Fig.IV.45)



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13’2	295788
2	d,l-racémico	21’1	329950’3
	Total	--	**625738’3**
3	--	12’0	37565
4	--	3’0	745822



Pico 4



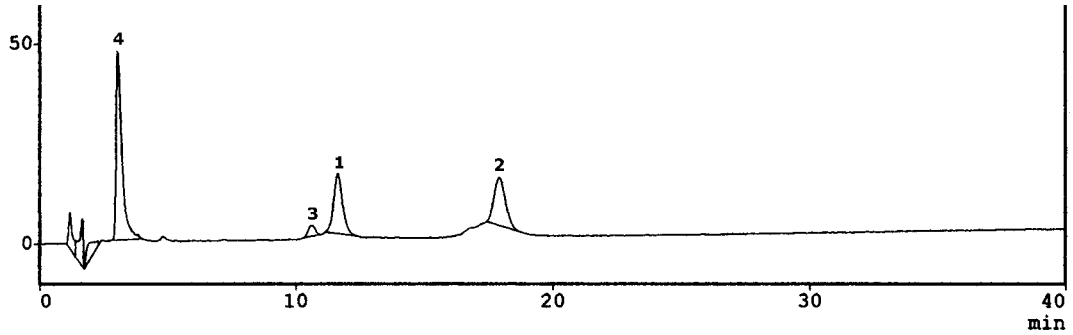
Pico 3

Fig.IV.57. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva B’ a pH 6’0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

En relación al pico correspondiente al FeEDDH4,6MA que contiene quelato comercial (pico 3), destacar que la presencia de los iones competidores ha dado lugar a que su área se reduzca en torno al 50% con respecto a la de los patrones.

Por otro lado, no se han encontrado diferencias significativas en los porcentajes de FeEDDHMA que permanecen en las disoluciones preparadas

con nitratos y sulfatos y los obtenidos en presencia de cloruros (Tabla.IV.36).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	11'6	344140
2	d,l-racémico	17'9	360737'8
	Total	--	**750628'8**
3	--	10'6	45743
4	--	3,0	748902

Fig.IV.58. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' a pH 4'5. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

Tabla.IV.36. Comparación de la estabilidad del quelato FeEDDHMA comercial en las disoluciones nutritivas con nitratos y sulfatos y las disoluciones nutritivas con cloruros a cada valor de pH .Datos porcentaje de Fe quelado.

% de Fe quelado		D.N. B			D.N. C		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**Cloruros** **Sulfatos**	89'9 96'4	7'413	0'054	113'9 104'1	5'210	0'085
pH 6'0 (R)	**Cloruros** **Sulfatos**	50'2 51'9	2'339	0'201	62'6 50'7	7'348	0'053
pH 4'5	**Cloruros** **Sulfatos**	89'5 94'8	1'542	0'282	95'0 91'9	0'673	0'458
pH 4'5 (R)	**Cloruros** **Sulfatos**	66'4 72'6	5'661	0'076	76'3 84'3	2'955	0'161

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 6'0 del quelato FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva.

Cuando el quelato FeEDDHMA está presente en las disoluciones **B'** (Fig.IV.59) y **C'** (no se incluye figura) y se someten a recomposición hasta pH 6'0, se obtienen unos cromatogramas de HPLC en los que los picos de los isómeros meso y d,l-racémico han reducido su área en torno al 50% (picos 1 y 2).

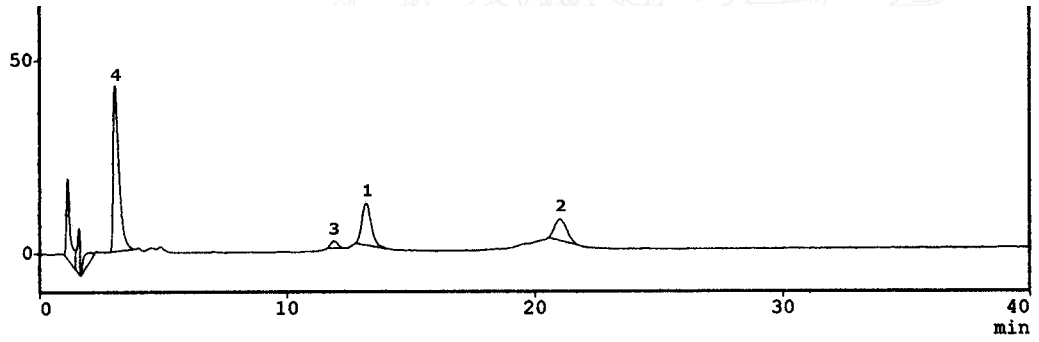
En la disolución **B'**, aunque el proceso de recomposición ha afectado a la estabilidad de los dos isómeros, las pérdidas de quelato se producen en mayor medida por la descomposición del d,l-racémico (Tabla.IV.37). Por el contrario, en la disolución más diluida, no se observan diferencias significativas en las pérdidas que sufren ambos isómeros, de forma que se ha recuperado un 48'8% del d,l-racémico y un 52'5% del meso. (Tabla.IV.37).

Tabla.IV.37. Comparación de la estabilidad de los isómeros que componen el quelato FeEDDHMA comercial en las disoluciones nutritivas a cada valor de pH Datos porcentaje de Fe quelado.

	Isómeros	D.N. B'			D.N. C'		
		% FeQ	F	Sig	% FeQ	F	Sig
pH 6'0	**racémico** **meso**	96'6 96'1	0'253	0'641	102'0 106'2	0'774	0'429
pH 6'0 (R)	**racémico** **meso**	29'9 76'4	1315'8	0'000	48'8 52'5	0'308	0'608
pH 4'5	**racémico** **meso**	94'3 95'3	0'081	0'789	76'2 103'5	11'943	0'026
pH 4'5 (R)	**racémico** **meso**	58'2 87'6	61'837	0'001	67'3 96'8	116'627	0'000

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla.IV.34, no se encuentran diferencias significativas en los porcentajes de quelato recuperados en las disoluciones nutritivas **B'** y **C'** recompuestas hasta pH 6'0 (51'9% y 50'7% respectivamente). En consecuencia, la estabilidad del FeEDDHMA comercial en estas disoluciones nutritivas, no depende de la concentración a la que se preparen las mismas.

Tras comparar los porcentajes de recomposición obtenidos en este ensayo con los del Ensayo 2 se observa que para las dos disoluciones en estudio, el efecto que producen los aniones nitrato y sulfato sobre la estabilidad del FeEDDHMA es similar al de los iones cloruro (Tabla.IV.36).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13'2	220745
2	d,l-racémico	21'0	249438
	Total	--	**470183**
3	--	11'9	28639
4	--	3'0	693709

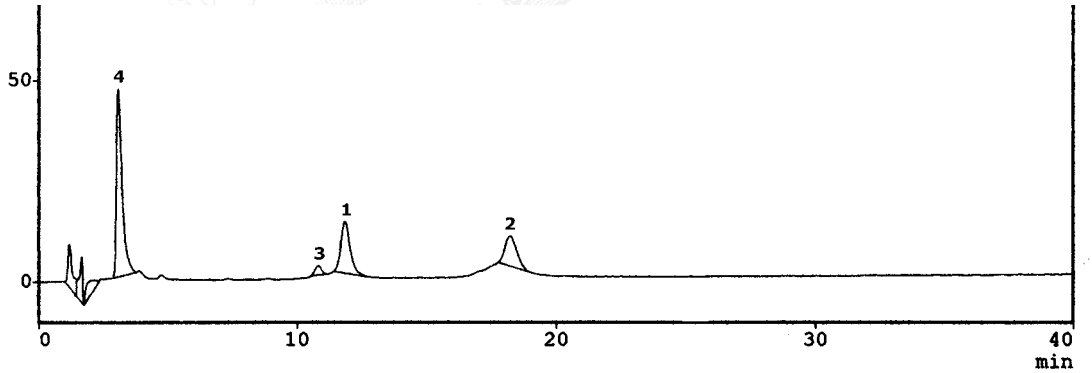
Fig.IV.59. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' recompuesta pH 6'0. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

Cabe señalar que los porcentajes de FeEDDHMA recuperados en la disolución nutritiva **B'** recompuesta a pH 6'0 (51'7 %) son del mismo orden de los encontrados para el FeEDDHA estándar (50'3%) (Tabla.IV.33) y que

en ambos casos, la estabilidad de los quelatos es inferior a la del FeEDDHA comercial (Tabla.IV.33).

Proceso de descomposición-recomposición de pH 1'0 hasta pH 4'5 del quelato FeEDDHMA comercial en disolución nutritiva.

Del análisis del comportamiento del FeEDDHMA en las disoluciones nutritivas **B'** (Fig.IV.60) y **C'** (no se incluye figura) recompuestas hasta pH 4'5, se deduce que el proceso de recomposición ha producido unas pérdidas de FeEDDHMA del 27'4% para **B** y del 15'7% para **C**. En ambos casos la reducción es básicamente debida a la descomposición del isómero de menor estabilidad (d,l-racémico) (Tabla.IV.37).



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	11'8	309739'5
2	d,l-racémico	18'2	213498'3
	Total	--	**523237'8**
3	--	10'8	42160'5
4	--	3'0	713150

Fig.IV.60. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B' recompuesta pH 4'5. Pico 1: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla.IV.34, el contenido de FeEDDHMA recompuesto aumenta a medida que disminuye la concentración de la disolución nutritiva, a pesar de que los valores de NQ y pH se han mantenido constantes. Este comportamiento difiere del observado en las disoluciones recompuestas hasta pH 6'0, donde no existen diferencias entre la disolución **B'** y la **C'** (Tabla.IV.34).

Con respecto a la estabilidad que el quelato FeEDDHMA comercial presenta en las disoluciones que se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición hasta los dos valores de pH en estudio, el porcentaje de FeEDDHMA recuperado a pH 4'5 es superior al obtenido a pH 6'0 (Tabla.IV.35), confirmando la tendencia general observada en los ensayos anteriores.

Por otro lado, no se observan diferencias significativas en el comportamiento del FeEDDHMA comercial frente a nitratos y sulfatos y el mostrado en presencia de cloruros (Tabla.IV.36)

Es de destacar que tal y como ocurría a pH 6'0, las perdidas de FeEDDHMA en las disoluciones nutritivas recompuestas a pH 4'5 son superiores a las encontradas para el FeEDDHA comercial (Tabla.IV.33). Sin embargo, mientras que en la disolución de mayor concentración el porcentaje de recomposición es del orden del obtenido para el FeEDDHA estándar, en la más diluida la estabilidad del FeEDDHMA aumenta con respecto a la del quelato estándar (Tabla.IV.33).

Conclusiones

En base a los resultados mostrados se llega a las siguientes conclusiones:

- La estabilidad del quelato FeEDDHMA en las disoluciones nutritivas que no se han sometido a variaciones de pH, es elevada, siendo mínima la descomposición que sufre dicho quelato independientemente de la concentración y del valor de pH que alcance la disolución.

- Cuando las disoluciones nutritivas se someten a un proceso de descomposición-recomposición del FeEDDHMA hasta pH 6'0, no se observan diferencias significativas en los porcentajes de Fe quelado recuperados para las dos disoluciones en estudio. Sin embargo, cuando la recomposición tiene lugar hasta pH 4'5 las perdidas de quelato aumentan a medida que lo hace la concentración de la disolución nutritiva.

- En los procesos de recomposición, el isómero que sufre mayores pérdidas es el menos estable, es decir, el d,l-racémico.

- Tanto en las disoluciones nutritivas que se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición del quelato como en aquellas que no han sufrido variaciones de pH, la estabilidad del FeEDDHMA comercial frente a los aniones nitrato y sulfato es igual a la encontrada para los iones cloruro

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

V. EXPERIENCIA II

V. EXPERIENCIA II. TOMA DE LOS ISÓMEROS DE FeEDDHA POR PLANTAS DE ESTRATEGIA I Y II.

Como ya se estudió en el apartado de Introducción, las plantas superiores cuando se encuentran en situaciones de carencia de hierro desarrollan una serie de mecanismos que aumenta la disponibilidad de este nutriente en el medio. Así, dependiendo de su respuesta ante este déficit se pueden dividir en dos grupos: plantas de estrategia I y de estrategia II (Marschner et al., 1986; Römheld, 1987a; Brown y Jolley, 1988).

En muchas ocasiones, cuando el cultivo se desarrolla sobre suelos calizos, el funcionamiento de la estrategia I no es suficiente para evitar la aparición de la clorosis férrica en el vegetal. En estos casos, es necesario el uso de fertilizantes férricos, los cuales serán capaces de corregir las deficiencias de este nutriente.

De entre los diferentes aditivos que se pueden emplear (sales inorgánicas, disoluciones ácidas, complejos de Fe ....), los que mejores resultados dan cuando se aplican a suelos y aguas de riego calizas son los quelatos FeEDDHA (Lucena, 1990; Sanz et al., 1992).

Cabe señalar que aunque es un hecho demostrado que las plantas toman el Fe procedente de los quelatos FeEDDHA, no se sabe sí lo harán independientemente del isómero que esté presente en la disolución, o si por el contrario, existen alguna preferencia en función de la estabilidad de los mismos. Tampoco se conoce si dicha toma será diferente dependiendo del tipo de estrategia que desarrolle el vegetal.

El objetivo que se plantea con esta experiencia es determinar como es la toma del Fe procedente de estos isómeros por parte de las plantas de estrategia I y II cuando han sido sometidas a situaciones de deficiencia de dicho nutriente.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

V.1. Materiales y Métodos.

Esta experiencia se realizó con dos especies de plantas de estrategia I: *Capsicum annuum* cv. Roldan y *Lycopersicum esculentum* cv. Daniela, y con dos de estrategia II: *Triticum aestivum* cv. Chamorro y *Avena sativa* cv. Europa.

El estudio se llevó a cabo durante los meses de febrero, marzo y abril de 2002, en el invernadero de investigación del Departamento de Agroquímica y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante. Este invernadero está dotado de un sistema de calefacción eléctrica y de un *fog system*, que permiten el control de la temperatura y la humedad así como, de un sistema GLM (Gemini Logger Manager) que determina los valores de estos dos parámetros alcanzados en el interior del invernadero en todo momento. También dispone de un sistema de iluminación de apoyo mediante lámparas de sodio. El empleo de iluminación artificial no se utilizó para modificar la duración del día, sino que únicamente se buscó aportar luz supletoria a la luz natural, debido a la baja transparencia de la cubierta de cristal del invernadero. Esta falta de transparencia es producida por la acumulación de depósitos de cemento procedentes de una cementera situada en las proximidades del invernadero, lo que disminuye considerablemente la iluminación en el mismo.

Los cultivos se desarrollaron en hidroponía pura, realizando tres repeticiones por especie.

Las semillas de tomate y pimiento se dejaron germinar en bandejas con arena de cuarzo lavada al ácido, humedecida con agua desmineralizada. Una vez germinadas se mantuvieron en el semillero hasta que alcanzaron 15 cm de altura regándolas durante este periodo de tiempo, con la disolución nutritiva empleada en el estudio (Tabla.V.1), diluida a la mitad. Posteriormente, se transplantaron sobre las tapas perforadas de unos

recipientes opacos de 3 L de capacidad, que estaban provistos de un sistema de aireación para la disolución nutritiva (Fig.V.1 y V.2).

Fig.V.1. Diseño experimental empleado en el cultivo de pimiento.

Fig.V.2. Sistema de aireación empleado para el desarrollo de la experiencia.

Las semillas de trigo y avena se dejaron germinar directamente sobre las tapaderas agujereadas de los recipientes en las que se había colocado una pequeña capa de arena de cuarzo lavada al ácido, humedecida con agua desmineralizada (Fig.V.3).

En el caso del pimiento y tomate (Fig.V.1) se transplantó una plántula por recipiente mientras que, en el trigo y la avena se dejaron 5 de las plántulas que habían germinado (Fig.V.3)

BIBLIOTECA VIRTUAL

Fig.V.3. Diseño experimental empleado en los cultivos de trigo y avena.

Fig.V.4. Diseño experimental empleado en los cultivos de trigo y avena.

La composición de la disolución nutritiva que se empleó en el estudio se recoge en la Tabla.V.1. Como se puede observar es una disolución típica utilizada en fertirrigación (Martínez y García, 1993), con la salvedad de que para prepararla se usó agua desmineralizada, por lo que es una disolución tipo en la que no hay aporte de nutrientes por parte del agua de riego. Las sales empleadas son de Panreac (para análisis) y el FeEDDHA fue sintetizado en el laboratorio siguiendo la técnica descrita por Hill-Cottingham (1962). Para ajustar el valor final del pH de la disolución nutritiva se empleó KOH (Panreac).

Cada recipiente se llenó con 3 L de disolución nutritiva, y a partir de este momento se fueron tomando muestras de 50 mL cada 3-4 días a lo largo de 74 días. Antes de cada toma de muestra, el recipiente se rellenó hasta los tres litros con agua desmineralizada para asegurarnos de que el volumen de la disolución fuese el mismo durante todo el ensayo.

Cabe señalar que a la hora de realizar esta experiencia también se emplearon unos recipientes iguales a los descritos anteriormente que se llenaron con 3 L de disolución nutritiva pero en los que no se colocó ningún vegetal. Esta disolución nutritiva se utilizó como blanco y permitió conocer

la pérdida de quelato que se produjo como consecuencia de las condiciones del medio.

Tabla.V.1. Composición de la disolución nutritiva.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (M)	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (M)
FeEDDHA	$3'58 \cdot 10^{-5}$	**$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$**	$3'5 \cdot 10^{-3}$
NH_4NO_3	$5'0 \cdot 10^{-4}$	**$MnSO_4 \cdot H_2O$**	$1'27 \cdot 10^{-5}$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$1'25 \cdot 10^{-3}$	**$CuSO_4 \cdot 5H_2O$**	$3'14 \cdot 10^{-7}$
KNO_3	$4'5 \cdot 10^{-3}$	**$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$**	$1'36 \cdot 10^{-6}$
K_2SO_4	$7'5 \cdot 10^{-4}$	**$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$**	$5'95 \cdot 10^{-8}$
KH_2PO_4	$1'5 \cdot 10^{-3}$	**H_3BO_4**	$4'63 \cdot 10^{-5}$

En cada una de las muestras tomadas a lo largo de la experiencia se determinó:

- El valor de pH y la conductividad eléctrica de la disolución nutritiva.

- La concentración de hierro quelado y el porcentaje de cada uno de los isómeros presentes en la disolución, mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC), siguiendo el método descrito por Lucena et al. (1996).

V.1.1. Parámetros cinéticos de la toma del Fe procedente de los isómeros d,l-racémico y meso.

A fin de establecer la cinética de la toma del hierro procedente de cada uno de los isómeros del FeEDDHA por las plantas, los datos experimentales obtenidos para las cuatro especies en estudio se ajustaron mediante el programa SPSS (versión 10.0.6) a distintas ecuaciones matemáticas. Tras diferentes ensayos se comprobó que el mejor ajuste correspondía a la ecuación que se muestra a continuación:

$$\mathbf{y} = \mathbf{C} \cdot \left(\frac{\mathbf{t^n}}{\mathbf{K^n} + \mathbf{t^n}} \right) + \mathbf{A} \cdot \left(\frac{\mathbf{t^m}}{\mathbf{H^m} + \mathbf{t^m}} \right) \quad \text{(V.1)}$$

donde la variable *t* corresponde al tiempo (días) y la variable *y* son los moles de Fe tomados por la planta.

Del estudio de la Ecuación (V.1) se deduce que la absorción de Fe por la planta vendrá dada por dos etapas diferentes cuyo comportamiento lo describe cada uno de los sumandos que componen dicha ecuación. De esta forma, la tendencia que sigue la planta a la hora de tomar el Fe de la disolución en cada una de las etapas se ajustaría a una ecuación del tipo:

$$\mathbf{y} = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{t^b}}{\mathbf{P^b} + \mathbf{t^b}} \quad \text{(V.2)}$$

Tal y como se ha indicado en la Ecuación (V.1), *y* sería la cantidad de moles de Fe tomados por la planta y *t* el tiempo. *D* correspondería a los parámetros *C* y *A* en la Ecuación (V.1), *b* correspondería a los parámetros *n* y *m* de dicha ecuación y *P* a *K* y *H*.

El cálculo del límite cuando t (el tiempo) tiende a ∞ de la ecuación (V.2) permite encontrar cual será el número de moles de Fe tomados por la planta en el equilibrio (moles Fe) $_{eq}$.

$$\mathbf{(molesFe)_{eq}} = \lim_{\mathbf{t} \to \infty} \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{t^b}}{\mathbf{P^b} + \mathbf{t^b}} = \mathbf{D} \quad \text{(V.3)}$$

De acuerdo con el resultado obtenido, *D* es el número de moles de Fe que la planta ha absorbido de la disolución cuando llega al equilibrio ((molesFe) $_{eq}$).

Por otro lado, el parámetro *P* debe tener unidades de tiempo pues se suma a t. De esta forma cuando t=P, la ecuación (V.2) quedaría como se muestra a continuación:

$$(\mathbf{molesFe}) = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{t^b}}{\mathbf{P^b} + \mathbf{t^b}} = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{P^b}}{2\mathbf{P^b}} = \frac{\mathbf{D}}{2} \quad \text{(V.4)}$$

Ya que D se ha definido como moles de Fe que las plantas han consumido en el equilibrio ((moles Fe)$_{eq}$), *P* sería el tiempo que tarda el sistema en alcanzar la mitad de (moles Fe) $_{eq}$. Por tanto, *P* se define como $\tau_{1/2}$, y la ecuación (V.2) quedaría de la siguiente forma:

$$(\mathbf{molesFe}) = \frac{(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}} \cdot \mathbf{t^b}}{\tau^{\mathbf{b}}_{1/2} + \mathbf{t^b}} \quad \text{(V.5)}$$

Si se deriva la ecuación (V.5) con respecto al tiempo, se obtiene la expresión que permite calcular la velocidad de toma del Fe por la planta.

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{dy}}{\mathbf{dt}} = \frac{(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}} \cdot \tau^{\mathbf{b}}_{1/2} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{t}^{(\mathbf{b}-1)}}{\left(\tau^{\mathbf{b}}_{1/2} + \mathbf{t^b}\right)^2} \quad \text{(V.6)}$$

Sin más que hacer $t=\tau_{1/2}$, se puede calcular el valor de la velocidad de toma de Fe alcanzada cuando el número de moles consumidos por la planta sea la mitad de los del equilibrio.

$$\mathbf{V}_{\tau_{1/2}} = \frac{(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}} \cdot \mathbf{b}}{4 \cdot \tau_{1/2}} \quad (V.7)$$

Por otro lado, si tratásemos en conjunto las diferentes etapas en las que se divide el proceso de toma de Fe por la planta, a partir de la ecuación (V.1) se podrían determinar los moles de hierro que consume el vegetal en el equilibrio $(\text{moles Fe})'_{eq}$. Para conocer este valor, se calculó el límite de dicha ecuación cuando el tiempo tiende a ∞, obteniendo que los moles consumidos en el equilibrio son la suma del valor de este parámetro para cada una de las etapas.

$$(\mathbf{molesFe})'_{\mathbf{eq}} = \left[(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}}\right]_{\mathbf{etapa1}} + \left[(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}}\right]_{\mathbf{etapa2}} \quad (V.8)$$

Si se deriva la ecuación (V.1) con respecto al tiempo, se obtiene la velocidad de toma de Fe por la planta.

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{dy}}{\mathbf{dt}} = \left(\frac{(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}} \cdot \tau_{1/2}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{t}^{(\mathbf{n}-1)}}{\left(\tau_{1/2}^{\mathbf{n}} + \mathbf{t}^{\mathbf{n}}\right)^2}\right)_{\mathbf{etapa1}} + \left(\frac{(\mathbf{molesFe})_{\mathbf{eq}} \cdot \tau_{1/2}^{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{t}^{(\mathbf{m}-1)}}{\left(\tau_{1/2}^{\mathbf{m}} + \mathbf{t}^{\mathbf{m}}\right)^2}\right)_{\mathbf{etapa2}}$$

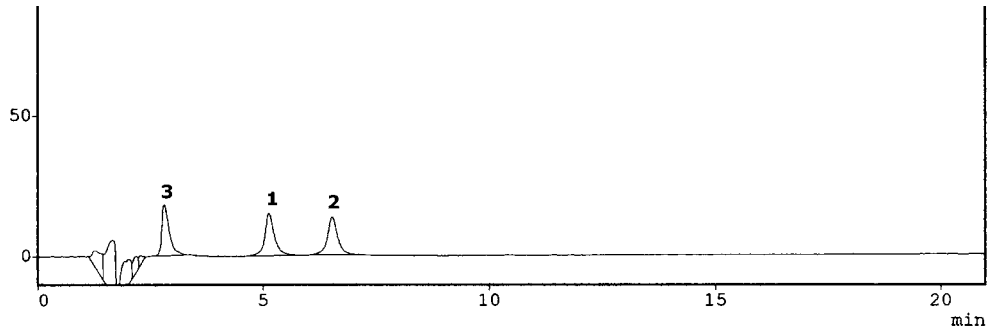
(V.9)

V.2. Resultados y discusión.

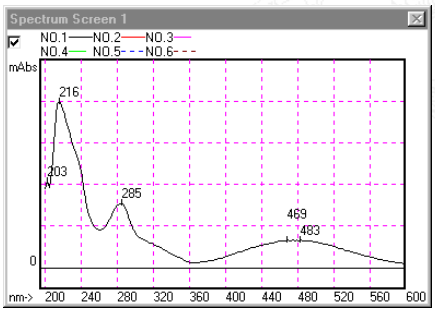
A fin de conocer si las plantas consumen de la misma forma el Fe procedente de cada uno de los isómeros que constituyen el quelato FeEDDHA, o si por el contrario, existe alguna preferencia por alguno de ellos en función de la estabilidad del isómero y/o de la estrategia que presente el vegetal, las muestras de disolución nutritiva tomadas a lo largo del ensayo se sometieron a análisis por HPLC, siguiendo la metodología indicada en el Apartado de Materiales y Métodos (Apartado.V.1).

Como se comprobó en la Experiencia I, la técnica de HPLC además de identificar y cuantificar los isómeros d,l-racémico y meso, también permite determinar la presencia de otros compuestos que se puedan haber formado durante la preparación de la disolución nutritiva. Así, en el cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución nutritiva inicial (Fig.V.5) se observan los dos picos característicos de los isómeros del FeEDDHA (el isómero d,l-racémico a 5'1 min (pico 1) y el meso a 6'5 min (pico 2)) y un tercer pico a 2'8 min. (pico 3). Como se muestra en la Fig.V.5, el espectro UV-Vis del pico 3 coincide con el del pico con un tiempo de elución en torno a 3 min que aparecía en las disoluciones nutritivas del Ensayo 3 de la Experiencia I, y que fue identificado como un complejo hidratado de sulfato y/o nitrato con algunos de los cationes que constituyen la disolución.

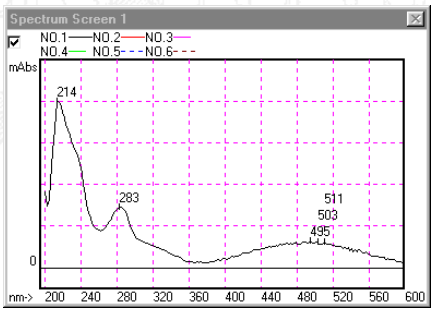
Cabe destacar que en los cromatogramas de HPLC de las muestras de disolución nutritiva recogidas en los primeros días del ensayo (Fig.V.6.**A**, V.6.**C**, V.7.**A** y V.7.**C**), aparecen los mismos picos que en el de la disolución nutritiva inicial (Fig.V.5). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de cultivo, el pico 3 va disminuyendo su área hasta que llega un momento en que desaparece (Fig.V.6.**B**, V.6.**D**, V.7.**B** y V.7.**D**), observándose únicamente los picos de los isómeros que componen el quelato (picos 1 y 2), los cuales también han reducido su área con respecto a la que presentaban en la Fig.V.5.



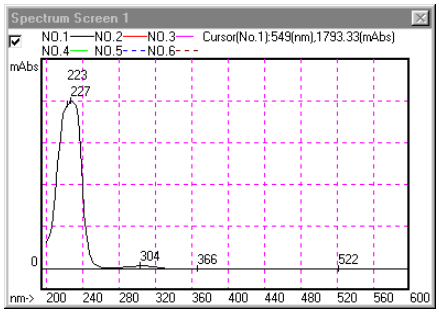
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. Fe (M) en D.N.
1	d,l-racémico	5'1	224843	$1'83 \cdot 10^{-5}$
2	meso	6'5	216255	$1'75 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**441098**	$\mathbf{3'58 \cdot 10^{-5}}$
3	--	2'8	212348	--



Pico 1

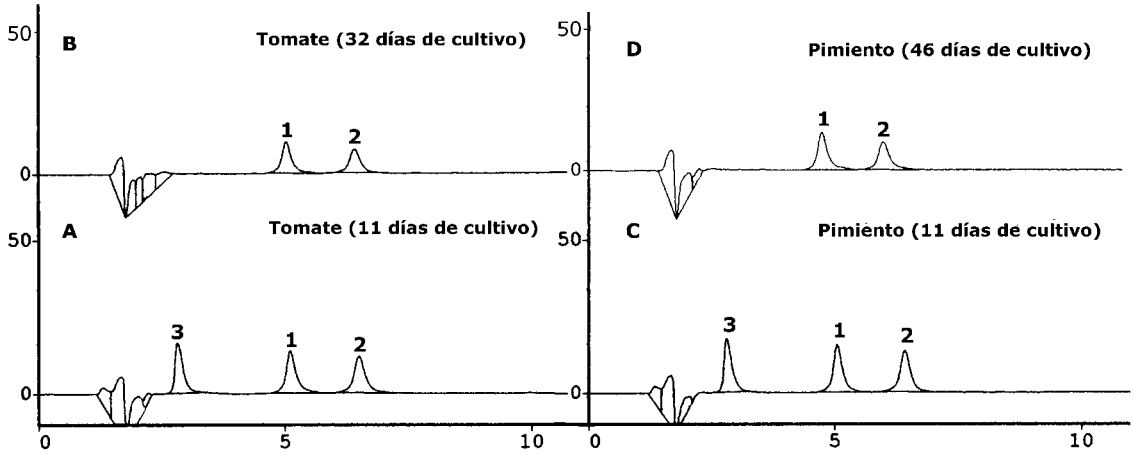


Pico 2



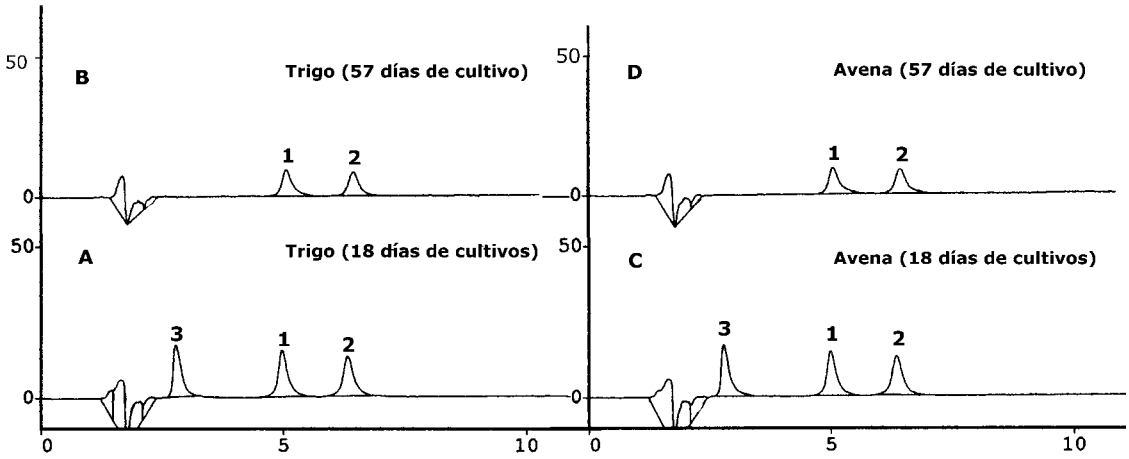
Pico 3

Fig.V.5. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución nutritiva inicial. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



		Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. Fe (M) en D.N.
TOMATE	A	1	d,l-racémico	5'1	224177	$1'82 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'5	213420	$1'73 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**437597**	$\mathbf{3'55 \cdot 10^{-5}}$
		3	--	2'8	196317	--
	B	1	d,l-racémico	5'0	167711	$1'44 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'4	135641	$1'16 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**303352**	$\mathbf{2'60 \cdot 10^{-5}}$
PIMIENTO	C	1	d,l-racémico	5'0	223787	$1'82 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'4	210091	$1'70 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**433878**	$\mathbf{3'52 \cdot 10^{-5}}$
		3	--	2'8	202347	--
	D	1	d,l-racémico	4'7	204500	$1'39 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'0	154908	$1'05 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**359408**	$\mathbf{2'44 \cdot 10^{-5}}$

Fig.V.6. Cromatogramas correspondientes a la disolución nutritiva con plantas de estrategia I. A: primera toma de muestra cultivo de tomate; B: tomate tras 32 días de cultivo; C: primera toma de muestra cultivo de pimiento; D: pimiento tras 46 días de cultivo. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



		Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. Fe (M) en D.N.
TRIGO	A	1	d,l-racémico	4'9	219049	$1'78 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'3	206705	$1'69 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**425754**	$\mathbf{3'47 \cdot 10^{-5}}$
		3	--	2'8	208232	--
	B	1	d,l-racémico	5'0	133877	$0'99 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'4	129729	$0'95 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**263606**	$\mathbf{1'94 \cdot 10^{-5}}$
AVENA	C	1	d,l-racémico	5'0	221085	$1'80 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'3	208808	$1'70 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**429893**	$\mathbf{3'50 \cdot 10^{-5}}$
		3	--	2'8	216282	--
	D	1	d,l-racémico	5'0	148992	$1'09 \cdot 10^{-5}$
		2	meso	6'4	132558	$0'97 \cdot 10^{-5}$
			Total	--	**281551**	$\mathbf{2'06 \cdot 10^{-5}}$

Fig.V.7. Cromatogramas correspondientes a la disolución nutritiva con plantas de estrategia II. A: primera toma de muestra cultivo de trigo; B: trigo tras 57 días de cultivo; C: primera toma de muestra cultivo de avena; D: avena tras 57 días de cultivo. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

A partir de las áreas de los picos 1 y 2 obtenidas para cada una de las muestras de disolución nutritiva tomadas a lo largo del ensayo, se determinaron los moles de Fe perdidos, tanto de quelato como de cada uno de los isómeros con el paso del tiempo. A estos valores se les restaron los moles de Fe perdidos en el blanco así como aquellos moles que se habían eliminado de la disolución como consecuencia de la toma de muestra. De este modo se calcularon los moles de Fe que realmente habían tomado las plantas. Una vez obtenidos estos datos se sometieron mediante el programa informático Origin (versión 6.0) a un tratamiento (smoothing Adjacent Averaging of 2 points) que permitió definir más claramente la tendencia marcada por cada una de las especies en estudio a la hora de absorber el Fe de la disolución. Los valores obtenidos tras aplicar este tratamiento se muestran en las Fig.V.8, V.9, V.12 y V.13.

Plantas de Estrategia I

En las Fig.V.8 y V.9 se representa el número de moles de Fe consumidos por las plantas de tomate y pimiento con el paso del tiempo. En ellas se observa que las dos plantas de estrategia I toman preferentemente el Fe que está en forma de isómero meso, sin embargo, el comportamiento de estos dos cultivos no es del todo igual.

La primera diferencia observada es que en el cultivo de tomate, los vegetales absorben el Fe de la disolución tanto en forma de isómero d,l-racémico como de meso, aunque de este último en mayor proporción (Fig.V.8). Sin embargo, las plantas de pimiento únicamente toman el Fe que pueda estar en forma de isómero meso, siendo el consumo de d,l-racémico prácticamente nulo (Fig.V.9).

Por otro lado, en el tomate, durante los primeros días de cultivo tiene lugar un aumento progresivo de las necesidades de Fe en la planta mientras que a partir de los 21 días, la toma se hace prácticamente constante hasta el final del ensayo. En consecuencia, el proceso de toma de Fe por parte de

las plantas de tomate viene descrito por una única etapa. Sin embargo, en la Fig.V.9 se aprecia claramente que la curva que describe el comportamiento de las plantas de pimiento está formado por la suma de dos procesos diferentes. Así, durante los primeros días de cultivo también se produce un aumento en el número de moles de Fe tomados por el vegetal hasta que a los 35 días, se alcanza un máximo en el que el consumo se hace prácticamente constante (primera etapa). Seguidamente, entre los días 42 y 53 la toma de este nutriente vuelve a aumentar bruscamente y tras 57 días, se hace de nuevo constante (segunda etapa). Es de señalar que cada una de estas etapas podrían coincidir con diferentes estados fenológicos por los que atraviesa el vegetal (floración, cuajado, fructificación, etc...) en las que los requerimientos de Fe son diferentes.

A fin de establecer la cinética de toma de Fe por las plantas de estrategia I, los datos experimentales (Tabla.IX.16 del Anexo.IX.2) se ajustaron a las diferentes ecuaciones propuestas en el Apartado.V.1.1 de Materiales y Métodos. En el caso del cultivo de tomate, como el proceso consta de una sola etapa, los datos experimentales se ajustaron a la ecuación (V.5). De igual modo, la cinética que las plantas de pimiento muestran en cada una de las etapas también fue descrita por esta misma ecuación. En cambio, para determinar la cinética del proceso global de la toma de Fe en el cultivo de pimiento, los datos experimentales (Tabla.IX.16 del Anexo.IX.2) se ajustaron a la ecuación (V.1).

En las Tablas.V.2 y V.3 se recogen los valores de los parámetros cinéticos calculados para los dos cultivos en estudio donde, $(\text{moles Fe})_{eq}$ es la cantidad de moles de Fe tomados por la planta en el equilibrio, $\tau_{1/2}$ es el tiempo necesario para alcanzar la mitad de $(\text{moles Fe})_{eq}$, $V\tau_{1/2}$ es la velocidad que desarrolla el vegetal a la hora de captar el Fe de la disolución a un tiempo $\tau_{1/2}$ y R^2 son los coeficientes de correlación.

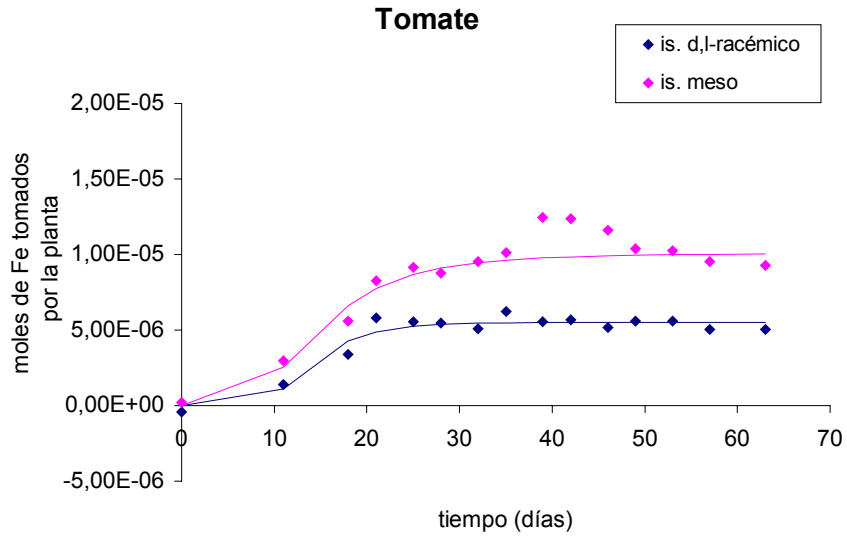


Fig.V.8. Moles de Fe tomados por las plantas de tomate con el paso del tiempo

Tabla.V.2. Paramétros cinéticos para el cultivo de tomate.

Tomate	Isómero	$(molesFe)_{eq}$	$\tau_{1/2}$ (días)	$V\tau_{1/2}$ (molesFe/día)	R^2
Total	Racémico	$5'5\cdot10^{-6} \pm 0'2\cdot10^{-6}$	14 ± 1	$5\cdot10^{-7} \pm 2\cdot10^{-7}$	0'9306
	Meso	$10'1\cdot10^{-6} \pm 0'1\cdot10^{-6}$	$15'0 \pm 0'8$	$6\cdot10^{-7} \pm 2\cdot10^{-7}$	0'9711

De acuerdo con los resultados de la Tabla.V.2, las plantas de tomate consumen el Fe procedente de ambos isómeros aunque con la diferencia de que cuando la disolución alcanza el equilibrio, la cantidad de moles de Fe tomados en forma de isómero meso ($10'1\cdot10^{-6}$ moles de Fe) es el doble de la de d,l-racémico ($5'5\cdot10^{-6}$ moles de Fe); confirmando que el consumo de hierro en este tipo de cultivo se produce preferentemente en forma del isómero menos estable.

Con respecto al $\tau_{1/2}$, ambos isómeros presenta un valor de muy similar (Tabla.V.2), lo que parece lógico ya que como se muestra en la

Fig.V.8, el comportamiento de dichos isómeros a lo largo de todo el ensayo es paralelo.

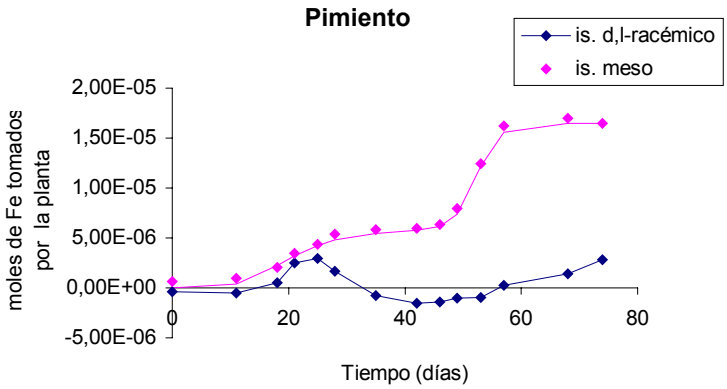


Fig.V.9. Moles de Fe tomados por las plantas de pimiento con el paso del tiempo

Tabla.V.3. Parámetros cinéticos para el cultivo de pimiento.

Pimiento	Isómero	$(molesFe)_{eq}$	$\tau_{1/2}$ (días)	$V\tau_{1/2}$ (molesFe/día)	R^2
Etapa 1	Racémico	--	--	--	--
	Meso	$7\cdot10^{-6} \pm 1\cdot10^{-6}$	21 ± 3	$3\cdot10^{-7}\cdot\pm 2\cdot10^{-7}$	0'9675
Etapa 2	Racémico	--	--	--	--
	Meso	$10'8\cdot10^{-6} \pm 0'2\cdot10^{-6}$	52'1 ± 0'2	$14\cdot10^{-7} \pm 1\cdot10^{-7}$	0'9981
Total	Racémico	--	--	--	--
	Meso	$17\cdot10^{-6} \pm 1\cdot10^{-6}$	--	--	0'9971

En referencia al cultivo del pimiento, es de destacar que únicamente se ha podido determinar la cinética de la toma del Fe en forma de isómero meso ya que el consumo de d,l-racémico, es prácticamente nulo (Tabla.V.3).

De las dos etapas en que se divide el proceso (Tabla.V.3), en la segunda ($10,8 \cdot 10^{-6}$ moles) la toma de este nutriente es superior que en la primera ($7 \cdot 10^{-6}$ moles), lo que puede ser debido a que durante la etapa 1 el tamaño de planta sea pequeño y el requerimiento de nutrientes sea menor que en la etapa 2, donde el cultivo está mucho más desarrollado o incluso, que en la segunda etapa fenológica por la que atraviesa el vegetal las necesidades de Fe sean superiores a las de la primera.

Cuando se comparan los valores de $\tau_{1/2}$ que muestran las plantas de estrategia I, se observa que el valor de este parámetro en las dos etapas en las que se divide el cultivo de pimiento (Tabla.V.3) es muy superior que el obtenido para el tomate (tanto para el isómero d,l-racémico como para el meso). Por tanto, durante los primeros días del ensayo el consumo de Fe en las plantas de tomate fue superior al del pimiento, lo que puede ser debido a que las plantas de tomate sufriesen un rápido crecimiento vegetativo. Este comportamiento podría explicar el hecho de que el proceso de toma de Fe por parte de las plantas de pimiento venga descrito por dos etapas mientras que en las de tomate sólo exista una, ya que si el desarrollo del tomate ha sido tan rápido, puede que estas etapas se hayan solapado y que no sea posible su identificación.

Por otro lado, a partir del programa informático Origin (versión 6.0) se calculó la derivada de las curvas representadas en las Fig.V.8 y V.9. La curva resultante permitió conocer como era la variación de la velocidad con que las plantas de estrategia I absorben el Fe de la disolución a lo largo del cultivo (Fig.V.10 y V.11).

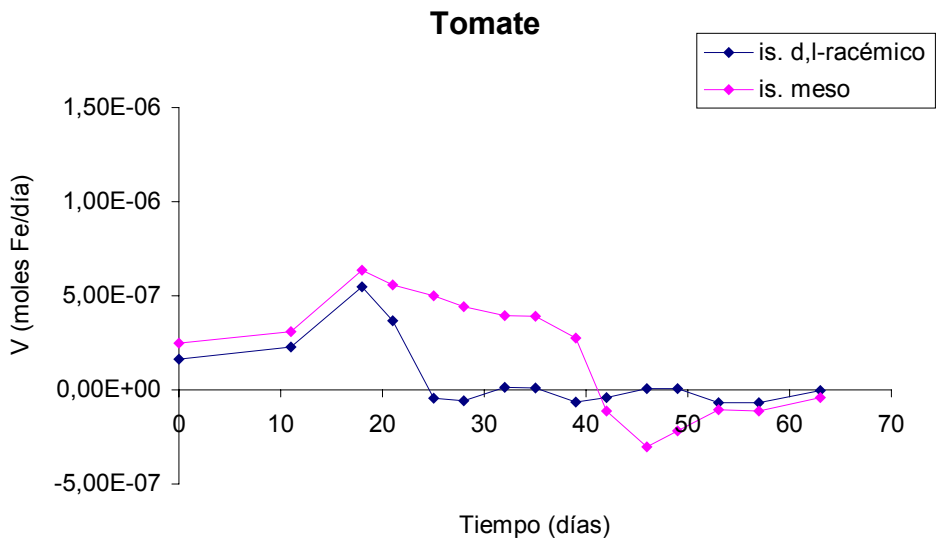


Fig.V.10. Variación en la velocidad de toma de Fe en el cultivo de tomate con el paso del tiempo.

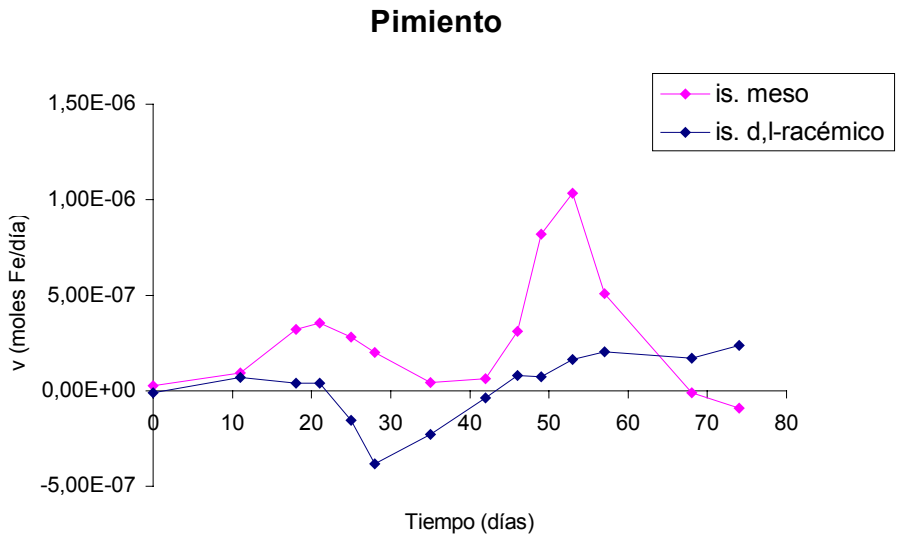


Fig.V.11. Variación en la velocidad de toma de Fe en el cultivo de pimiento con el paso del tiempo.

Del análisis de los resultados representados en las Fig.V.10 y V.11 se deduce que en general, la velocidad con que las plantas de tomate y pimiento consumen el Fe en forma de isómero meso es superior a la del d,l-racémico. Es más, en el caso del pimiento, la velocidad con que el vegetal toma el Fe en forma de d,l-racémico es prácticamente cero durante todo el ensayo, lo que es indicativo de que esta especie únicamente va a ser capaz de consumir el Fe que proviene del isómero de menor estabilidad.

Es de destacar que mientras que en la gráfica correspondiente al cultivo de tomate únicamente se observa un máximo en la velocidad (Fig.V.10), el cultivo de pimiento presenta dos, el primero a los 21 días y el segundo a los 53 días de haberse iniciado el ensayo. Estos máximos corresponderían a la máxima velocidad de toma del Fe en cada una de las diferentes etapas que describen el comportamiento de la planta en la Fig.V.9.

Por otro lado, de la comparación de las curvas de velocidad con que ambos cultivos consumen el Fe en forma de isómero meso, se observa que para del tomate (Fig.V.10) el máximo es tan ancho que podría englobar a los dos máximos encontrados para el pimiento (Fig.V.11). Este hecho podría confirmar que un rápido crecimiento vegetativo en las plantas de tomate puede haber provocado que las dos etapas que se diferencian en el cultivo de pimiento, se hayan solapado.

Plantas de estrategia II

A partir datos representados en las Fig.V.12 y V.13, se deduce que las plantas de trigo y avena consumen el Fe de la disolución tanto en forma de isómero meso como de d,l-racémico, siendo el comportamiento de ambos isómeros muy similar. Esta tendencia difiere de la encontrada para las plantas de estrategia I en las que la toma de este nutriente se producía preferentemente en forma del isómero de menor estabilidad (meso).

Como ocurría en el cultivo de pimiento (Fig.V.9), las curvas que describen el comportamiento de las plantas de estrategia II parecen estar formadas por la suma de dos procesos diferentes (Fig.V.12 y Fig.V.13) los cuales, como se ha mencionado anteriormente, podrían coincidir con distintas etapas fenológicas del vegetal en las que las necesidades de Fe fuesen diferentes.

Para conocer la cinética del proceso global de toma de hierro por parte de las plantas de trigo y avena así como, la de cada una de las etapas en las que se divide dicho proceso, los datos experimentales (Tabla.IX.17 del Anexo.IX.2) se ajustaron a las ecuaciones (V.1) y (V.5) respectivamente (Apartado.V.1.1. del Materiales y métodos).

A la vista de los parámetros cinéticos recogidos en la Tabla.V.4, en la primera etapa del cultivo de trigo, la cantidad de moles de Fe consumidos en forma de meso es igual a la de d,l-racémico (Tabla.V.4). Con respecto a la etapa 2, cabe destacar que el valor de $(\text{moles Fe})_{eq}$ para el isómero d,l-racémico es el doble que el del meso (Tabla.V.4), sin embargo, la gran dispersión que encontramos en los datos experimentales provocan que no existan diferencias estadísticas entre estos dos parámetros y por tanto, que tal y como ocurría en la etapa 1, el consumo de Fe sea estadísticamente igual, independientemente del isómero que esté presente en la disolución nutritiva.

Por otro lado, a diferencia de lo ocurrido para el cultivo de pimiento, el consumo de ambos isómeros en la primera etapa es igual que en la segunda (Tabla.V.4). Sin embargo, los valores de $\tau_{1/2}$ alcanzados en la etapa 1 son inferiores a los de la etapa 2 y como consecuencia, la velocidad con la que las plantas de trigo toman el Fe de la disolución es superior en la primera etapa (Tabla.V.4).

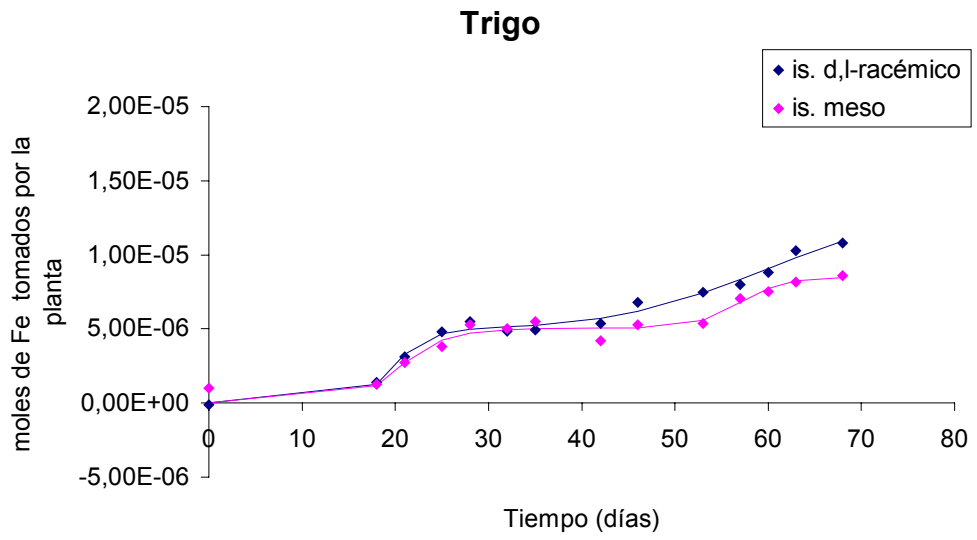


Fig.V.12. Moles de Fe tomados por las plantas de trigo con el paso del tiempo.

Tabla.V.4. Paramétros cinéticos para el cultivo de Trigo.

Trigo	Isómero	$(molesFe)_{eq}$	$\tau_{1/2}$ (días)	$V\tau_{1/2}$ (molesFe/día)	R^2
Etapa 1	Racémico	$5'2\cdot10^{-6} \pm 0'3\cdot10^{-6}$	$20'1 \pm 0'5$	$7\cdot10^{-7} \pm 2\cdot10^{-7}$	0'9869
	Meso	$5'6\cdot10^{-6} \pm 0'7\cdot10^{-6}$	$21'1 \pm 0'5$	$5\cdot10^{-7} \pm 3\cdot10^{-7}$	0'9361
Etapa 2	Racémico	$10\cdot10^{-6} \pm 5\cdot10^{-6}$	64 ± 11	$2\cdot10^{-7} \pm 2\cdot10^{-7}$	0'9685
	Meso	$5\cdot10^{-6} \pm 1\cdot10^{-6}$	57 ± 3	$2\cdot10^{-7} \pm 1\cdot10^{-7}$	0'9579
Total	Racémico	$15\cdot10^{-6} \pm 6\cdot10^{-6}$	--	--	0'9885
	Meso	$9\cdot10^{-6} \pm 1\cdot10^{-6}$	--	--	0'9622

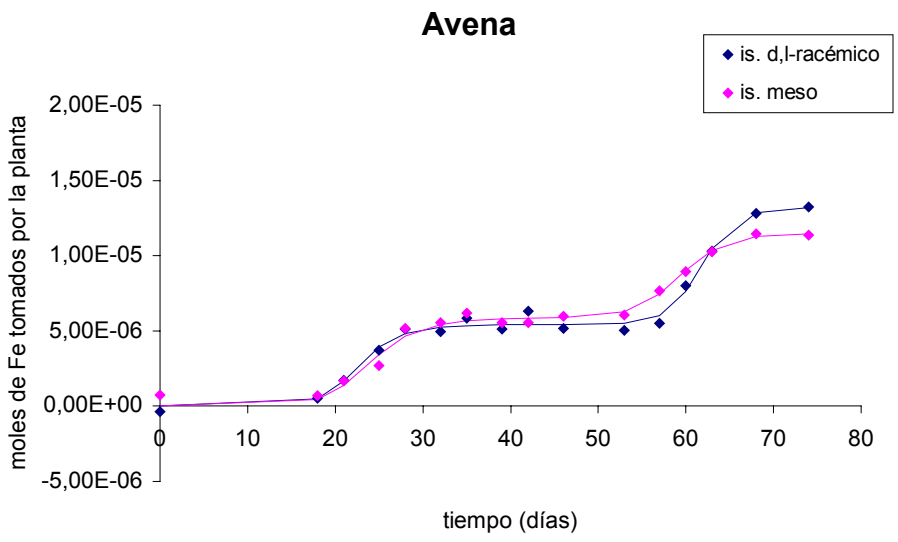


Fig.V.13. Moles de Fe tomados por las plantas de avena con el paso del tiempo.

Tabla.V.5. Parámetros cinéticos para el cultivo de Avena.

Avena	Isómero	$(molesFe)_{eq}$	$\tau_{1/2}$ (días)	$V\tau_{1/2}$ (molesFe/día)	R^2
Etapa 1	Racémico	$5'5\cdot10^{-6} \pm 0'2\cdot10^{-6}$	$24,1 \pm 0,6$	$11\cdot10^{-7} \pm 5\cdot10^{-7}$	0'9689
	Meso	$6'1\cdot10^{-6} \pm 0'6\cdot10^{-6}$	24 ± 1	$5\cdot10^{-7} \pm 2\cdot10^{-7}$	0'9539
Etapa 2	Racémico	$8'2\cdot10^{-6} \pm 0'2\cdot10^{-6}$	$61'6 \pm 0'3$	$10\cdot10^{-7} \pm 1\cdot10^{-7}$	0'9960
	Meso	$6'0\cdot10^{-6} \pm 0'2\cdot10^{-6}$	$59'0 \pm 0'4$	$5'1\cdot10^{-7} \pm 0'7\cdot10^{-7}$	0'9945
Total	Racémico	$13'2\cdot10^{-6} \pm 0'7\cdot10^{-6}$	--	--	0'9901
	Meso	$11'5\cdot10^{-6} \pm 0'7\cdot10^{-6}$	--	--	0'9883

Con respecto al cultivo de avena (Tabla.V.5), el comportamiento mostrado en la primera etapa es muy parecido al del trigo (Tabla.V.4), ya que este vegetal ha consumido la misma cantidad de moles de meso que de d,l-racémico en el equilibrio, siendo el valor de $\tau_{1/2}$ estadísticamente igual para ambos isómeros. Por el contrario, en la etapa 2 los valores de $(molesFe)_{eq}$ y $\tau_{1/2}$ que presenta el isómero meso son estadísticamente

inferiores a los de d,l-racémico (Tabla.V.5) y por tanto, la toma de Fe en forma del isómero de mayor estabilidad es ligeramente superior y se produce a una mayor velocidad que en forma de meso.

Como ocurría en los cultivos de pimiento y trigo, los valores de $\tau_{1/2}$ que ambos isómeros presentan en la segunda etapa son superiores a los de primera, de lo que se deduce que la etapa 2 debe ser la más lenta (Tabla.V.5).

Del mismo modo que para las plantas de estrategia I, se calculó la derivada de la curva en la que se había representado los moles de Fe consumidos por el trigo y la avena con el paso el tiempo (Fig.V.12 y V.13). Las curvas resultantes muestran la variación de la velocidad con que las plantas de estrategia II toman el Fe de la disolución (Fig.V.14 y V.15).

Como se observa en las Fig.V.14 y V.15, la velocidad de toma de los isómeros que componen el FeEDDHA muestra dos máximos, los cuales se corresponden a las diferentes etapas en las que se divide el proceso de absorción del Fe (Tabla.V.4 y V.5). Estos máximos se alcanzan en un periodo de tiempo que coincide con el valor de $\tau_{1/2}$ que las plantas de trigo y avena presentan en cada una de estas etapas (Tabla.V4 y V.5), por lo que el valor de $V\tau_{1/2}$ debe coincidir con la velocidad máxima con el que estos vegetales toma el Fe de la disolución en dichas etapas.

Por otro lado, es de destacar que para el cultivo de trigo, la velocidad con que el vegetal toma el Fe de la disolución será muy similar para ambos isómeros. Este comportamiento también se observa en la etapa 1 del cultivo de avena sin embargo en la etapa 2, la máxima velocidad alcanzada por el isómero d,l-racémico será prácticamente el doble de la del meso, resultados que se corroboran con los valores de $V\tau_{1/2}$ recogidos en la Tabla.V.5.

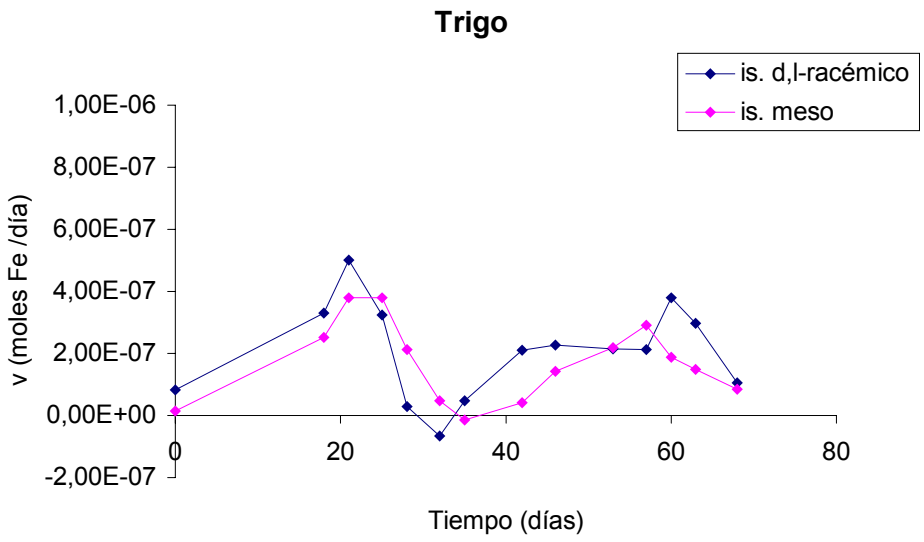


Fig.V.14. Variación en la velocidad de toma de Fe en el cultivo de trigo con el paso del tiempo.

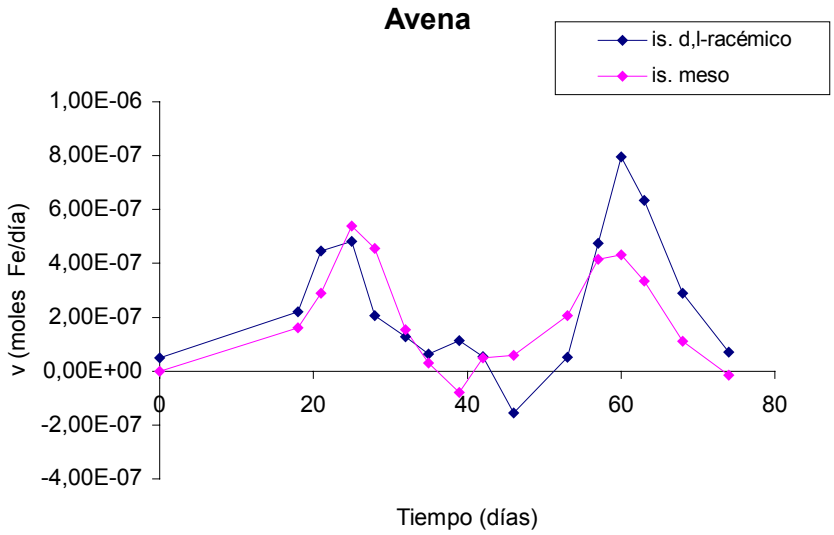


Fig.V.15. Variación en la velocidad de toma de Fe en el cultivo de Avena con el paso del tiempo.

Variación de la concentración de H^+ en la disolución nutritiva.

En esta experiencia, además de estudiar como es la toma del Fe procedente de los isómeros del FeEDDHA por parte de las plantas de estrategia I y II, también se determinó como era la evolución del valor de pH de la disolución. El motivo de realizar el control de este parámetro es que como se indicó en la Introducción, uno de los mecanismos desarrollados por las plantas de estrategia I deficientes de Fe, es el descenso del pH de la disolución en la que crecen para de esta forma incrementar la concentración de Fe soluble del suelo y la actividad de la reductasa turbo.

BIBLIOTECA VIRTUAL MiGUEL H

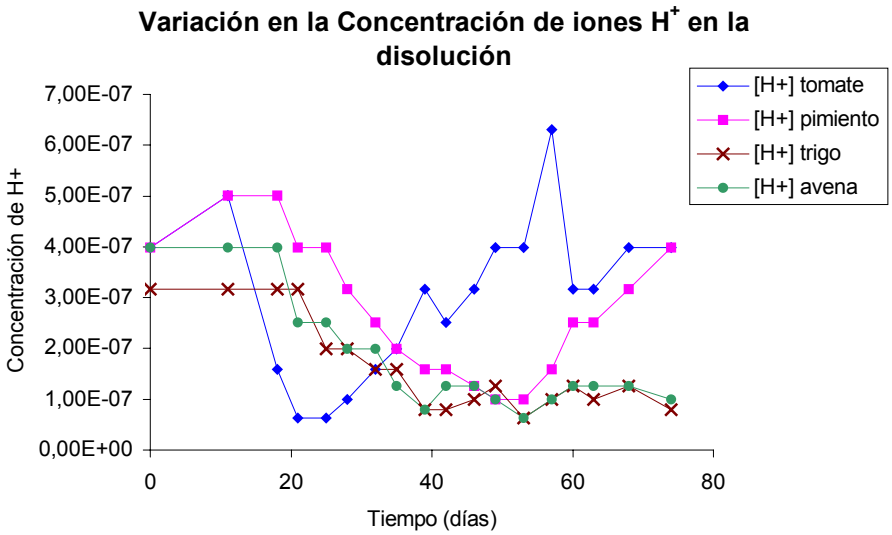


Fig.V.16. Evolución del contenido de iones H^+ en la disolución nutritiva con el paso del tiempo.

En la Fig.V.16 se ha representado la variación de la concentración de protones en las muestras de disolución nutritiva que se tomaron a lo largo del ensayo para las cuatro especies vegetales en estudio (Tabla.IX.18 del Anexo.IX.2). En ellas se observa que para las plantas de estrategia I, a medida que aumenta el tiempo de cultivo y la deficiencia de Fe se hace

mayor, la concentración de iones H^+ en disolución aumenta de forma considerable. En consecuencia, se confirma que en este tipo de plantas se produce la activación de una bomba de protones, siendo su efectividad muy evidente. Por el contrario, en los cultivos de trigo y avena la concentración de iones H^+ irá decreciendo paulatinamente conforme el tiempo de cultivo aumente.

Las diferencias observadas en la evolución de la concentración de protones en los cultivos de tomate y pimiento pueden ser atribuidas a que como hemos visto a lo largo de este ensayo, el consumo de Fe por parte de las plantas de tomate fue mucho más rápido que en las plantas de pimiento. Esto ha debido provocar que las deficiencias de Fe en el cultivo de tomate aparezcan en un menor periodo de tiempo, y en consecuencia, que la activación de los mecanismos de respuesta ante este estrés aparezcan mucho antes.

Discusión.

De todo lo expuesto hasta el momento se deduce que dependiendo del tipo de estrategia que desarrolle el vegetal, la toma del Fe procedente de los isómeros que componen el FeEDDHA (isómero d,l-racémico y meso) será diferente.

Las dos plantas de estrategia I empleadas en este estudio (tomate y pimiento), consumen preferentemente el Fe que está en forma de isómero meso, es más, en el caso del pimiento únicamente toma el Fe que proviene de este isómero.

Para que las plantas de tomate y pimiento tomen el hierro de la disolución, éste debe estar en la forma Fe(II). Sin embargo, el quelato está constituido por Fe(III). Por tanto, es necesario que se produzca reducción de Fe (III) a Fe(II) y la ruptura del quelato. Como el isómero meso es 500 veces menos estable que el d,l-racémico (Bannochie y Martell, 1989), a la

planta le supone un menor gasto energético destruir el isómero de menor estabilidad, lo que explicaría que la toma de Fe en forma del isómero meso fuese superior a la de d,l-racémico.

En cuanto a las plantas de estrategia II, parece ser que la toma de Fe se produce indistintamente del isómero que esté presente en la disolución. La explicación a este hecho podría estar en que, a diferencia de lo que ocurre con las plantas de estrategia I, los fitosideróforos presentes en la disolución competirán con el agente quelante EDDHA por el Fe provocando finalmente, la formación del Fe(III)-fitosideróforo. Se ha de tener en cuenta que este complejo es específico para la toma del Fe en este tipo de plantas y por tanto, los equilibrios estarán desplazados en el sentido de la formación del Fe-fitosideróforo en lugar de la del FeEDDHA.

El que los fitosideróforos puedan captar el Fe que se encuentra en forma de isómero meso con la misma facilidad que cuando está como d,l-racémico dependerá de las constantes de estabilidad, de las concentraciones relativas y de la labilidad que presenten tanto los isómeros como los fitosideróforos en las condiciones del medio.

Por los datos recogidos en la bibliografía (Murakami et al., 1989), los fitosideróforos presentan una constante de estabilidad del orden de la de los isómeros que componen el quelato sin embargo, hay que tener en cuenta que este valor variará dependiendo del tipo de fitosideróforo segregado por la planta. En cuanto a la labilidad, tanto los isómeros de FeEDDHA como los fitosideróforos forman complejos hexacoordinados con el Fe, los cuales son compuestos bastante inertes. En consecuencia, la competencia entre ambos isómero y el fitosideróforo debe ser similar explicando el comportamiento que hemos observado a lo largo del ensayo para las plantas de estrategia II.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

VI. EXPERIENCIA III

VI. EXPERIENCIA III. EFICACIA DE LAS MEZCLAS FeEDDHA-SUSTANCIAS HÚMICAS COMO FUENTE DE Fe EN SUELOS DE CULTIVO.

De acuerdo con lo expuesto en la introducción, son muchos los estudios que ponen de manifiesto la capacidad de las sustancias húmicas para formar complejos relativamente estables con cationes como el Fe, incrementando su concentración en la disolución del suelo y movilizándolos desde la fase sólida hasta la rizosfera (Albuzio et al., 1994; Brun et al., 1994; Chen, 1996; Olmos, 1998, Cesco et al., 2000; Varanini y Pinton, 2000). Este hecho hace pensar si el empleo de mezclas de quelatos FeEDDHA y sustancias húmicas podría incrementar la capacidad de dichos quelatos para corregir la clorosis férrica, bien manteniendo durante más tiempo el Fe en disolución o incrementando la capacidad de toma de este nutriente por parte de la planta. Este estudio se ha centrado en el primer punto y por tanto, se propone:

Estudiar el comportamiento de mezclas FeEDDHA-sustancia húmica cuando interaccionan con diferentes materiales edáficos así como, con distintos suelos de la zona de Levante español.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

VI.1. ENSAYO 0: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

En este ensayo se caracterizaron los diferentes quelatos, sustancias húmicas, suelos y sustratos que posteriormente se emplearon en el ensayo de agitación (Ensayo 1 de la Experiencia III).

VI.1.1. Materiales y Métodos.

VI.1.1.1. Caracterización de los quelatos FeEDDHA.

Para la realización de este estudio se emplearon los mismos quelatos FeEDDHA (estándar y comercial) que en las Experiencias I y II, cuya caracterización se llevó a cabo en el Ensayo 0 de la Experiencia I.

VI.1.1.2. Caracterización de las sustancias húmicas comerciales.

Entre los distintos productos comerciales que existen actualmente en el mercado español, se seleccionaron dos a los que denominaremos SH1 y SH2. El motivo de su elección es que se trata de sustancias húmicas sólidas lo que facilita la elaboración de las mezclas quelato-sustancia húmica.

A fin de poder explicar el comportamiento que estos productos han desarrollado en ensayos posteriores, se realizó la caracterización de los mismos siguiendo la metodología que se describe a continuación:

Fraccionamiento y determinación del extracto húmico total y del contenido de ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF).

Debido a que las muestras son sólidas, en primer lugar se realizó una extracción alcalina que permitió separar el extracto húmico total del residuo sólido insoluble. Para ello, se disolvieron 2 g del producto comercial en 200 mL de NaOH 0’5 M. Estas disoluciones se mantuvieron durante 24 h en

agitación y posteriormente se centrifugaron a 4500 r.p.m. durante 5 min., separando el precipitado (residuo sólido insoluble) del sobrenadante (AH+AF). El precipitado se secó en una estufa de vacío (Gallencamp) a 40ºC, y por diferencia de peso con la muestra de sustancias húmicas que se había adicionado inicialmente, se calculó el residuo sólido insoluble que presentaban estos productos (Métodos Oficiales de Análisis, 1994).

El sobrenadante se llevó a un matraz donde se enrasó a 200 mL con agua destilada, obteniendo una disolución (solución AH+AF) a partir de la cual se determinó el extracto húmico total mediante oxidación del C orgánico con dicromato potásico en medio ácido, y posterior valoración del exceso de dicromato con sal de Mohr (Yeomans y Bremer, 1989). Para ello, se tomaron 3 mL de la disolución (AH+AF) que se colocaron en un matraz erlenmeyer al que se añadieron 10 mL de dicromato potásico 1N y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se dejó reaccionar durante 30 minutos y a continuación se añadieron 200 mL de agua y 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado. Una vez frío se valoró el exceso de dicromato con sal de Mohr 0’5 N en presencia de indicador (difenilamina al 0’5% en sulfúrico). Simultáneamente se prepararon blancos que permitieron determinar el gasto de sal de Mohr con todo el dicromato. El carbono orgánico se obtuvo según la fórmula:

$$\mathbf{\%C_{ox}} = \left(\mathbf{V_B} - \mathbf{V_M}\right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{12}{4000} \cdot \frac{1}{\mathbf{P}} \cdot \frac{1'724}{0'77} \cdot 100$$

Donde V_B es el volumen de valorante consumido por el blanco, V_M es el consumido por la muestra, P es el peso de la muestra, ½ es el factor considerado al ser la sal de Mohr 0’5 N y 12/4000 es el peso equivalente del C.

Seguidamente se procedió al fraccionamiento de los ácidos húmicos y fúlvicos. Para lo cual, la disolución que se había obtenido de la extracción alcalina (AH+AF) se acidificó con H_2SO_4 (50%) hasta pH 2 y se dejó reposar durante 24 h en un lugar refrigerado. Posteriormente, se centrifugó a 8000 r.p.m, separando el precipitado (AH) del material soluble (AF). El precipitado (AH) se redisolvió en la mínima cantidad de agua ligeramente básica.

Una vez separados los AH de los AF, ambas fracciones se sometieron a diálisis para eliminar las posibles sales de NaCl que pudieran haberse formado durante el proceso de separación. Para ello, cada una de las disoluciones se introdujo en una membrana para diálisis de sustancias con pesos moleculares mayores de 3500 daltons (Spectra/Por), las cuales se colocaron en recipientes de 1 L de capacidad que se llenaron con agua desionizada hasta cubrir totalmente la membrana. Cada 4 o 5 horas se cambió el agua en el que estaban sumergidas las membranas. Esta operación se repitió hasta que la adición de una pequeña cantidad $AgNO_3$ a una alícuota del agua de lavado, no produjo la formación de turbidez blanca (AgCl).

Finalizada la dialización, las muestras se liofilizaron en un liofilizador (Virtis) obteniendo un polvo a partir del cual se realizaron las determinaciones posteriores.

Una vez efectuado el fraccionamiento, se calculó el porcentaje de carbono orgánico oxidable que presentaba la fracción húmica según la metodología descrita anteriormente. El contenido en ácidos fúlvicos se halló por diferencia entre el extracto húmico total y el contenido en ácidos húmicos.

Determinación de la concentración de micro y macronutrientes.

Se prepararon disoluciones de 10 g/L de ambos productos comerciales y se determinó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (Philips PU 9100) los contenidos de Ca, Mg, Cu, Fe, Zn y Mn, y por Espectrofotometría de Emisión los contenidos de Na y K.

Análisis elemental.

Mediante el análisis de los gases procedentes de la combustión de las muestras de AH y AF que anteriormente se habían separado, dializado y liofilizado, se determinó el porcentaje en peso de C, N, H y S en las mismas. Como patrones se emplearon la sulfanilamida y la atropina. El aparato para realizar el análisis elemental fue un Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108.

Determinación de grupos funcionales.

Para poder conocer de que grupos funcionales está constituida la estructura molecular de estos compuestos y el porcentaje en que se encuentran, se realizó un espectro de ^{13}C-RMN siguiendo la metodología descrita por Piccolo et al. (1998).

En un principio se intentó realizar el análisis de la sustancias húmicas comerciales antes de ser fraccionadas, sin embargo, estos productos deben presentar algún componente con propiedades magnéticas (tales como el Fe), que hace imposible la obtención de los espectros de ^{13}C-RMN. Por el contrario, en las muestras de AH y AF dializadas y liofizadas sí ha sido posible efectuar este estudio, debido a que la dialización ha eliminado los compuestos de Fe o bien, el cambio de pH que han experimentado las disoluciones, ha anulado las interferencias que impedían la realización de dichos espectros.

Para la determinación de los grupos funcionales, se tomaron 100 mg de las muestras de AH y AF dializadas y liofilizadas que se disolvieron en la mínima cantidad de D_2O. Estas disoluciones se introdujeron en el aparato de RMN (Bruker Avance DRX 500) y se sometieron a una frecuencia de 100'6 MHz. Las condiciones empleadas para realizar los espectros fueron: Inverse-gated decoupling, un tiempo de adquisición de 0'1 s, un tiempo de relajación de 1'9 s y un pulso de 45º. El rango del número de barridos aplicados fue de 80.000 a 100.000.

Los espectros obtenidos para las diferentes muestras se dividieron en las siguientes áreas: de 0 a 48 ppm C alifático, de 48 a 105 ppm C unido a heteroátomo, de 105 a 145 ppm C aromático, de 145 a 165 ppm C fenólico y de 165 a 190 ppm C carboxílico. Las áreas fueron medidas por el integrador automático que presenta el software del aparato de RMN.

Cabe destacar que de SH2, no ha sido posible obtener una cantidad de AH suficiente como para realizar esta determinación, por lo que únicamente se han establecidos los grupos funcionales de la fracción fúlvica.

VI.1.1.3. Caracterización de los suelos.

Se seleccionaron tres suelos de la región del Levante español, dos de ellos pertenecientes a la provincia de Alicante y enclavados en la comarca del Medio Vinalopó, en los que se cultiva uva de mesa (SV) y melocotones (SM), y un tercero perteneciente a la provincia de Murcia en el que se cultivan cítricos (SC).

El análisis se llevó a cabo secando previamente el suelo al aire y posteriormente, tamizándolo a 2 mm empleando para la determinaciones los siguientes métodos:

- **pH** en agua y cloruro potásico en pasta saturada (Métodos Oficiales de Análisis, 1994).

- **Textura:** Se empleó la técnica del densímetro Boyoucos (Métodos Oficiales de Análisis, 1994).

- **Materia orgánica**: Oxidación con dicromato potásico en medio sulfúrico y posterior valoración por retroceso con sal de Mohr (Sulfato ferroso-amónico), según la metodología propuesta en los Métodos Oficiales de Análisis (1994).

- **Microelementos:** Para la extracción de los elementos se empleó la disolución extractora de Lindsay y Norwell (DTPA 0'005 M, $CaCl_2$ 0'01 M y Trietanolamina 0'1 M) y posteriormente, la determinación se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (A.A.S.) (Primo, 1981).

- **Macroelementos**: Se realizó una extracción con acetato amónico y posterior determinación por A.A.S. (Primo, 1981).

- **Nitrogéno:** Se utiliza una variante de la técnica Kjeldahl mediante la cual, se digiere una muestra de suelo en un medio sulfúrico y de sustancias que faciliten la transformación del nitrógeno orgánico presente en el medio en ión amonio. Posteriormente, se destila en medio alcalino y se valora con HCl estándar (Primo, 1981).

- **Carbonatos totales y caliza activa:** se determinó siguiendo el procedimiento descrito en los Métodos Oficiales de Análisis (1994).

- **Fósforo:** Método Burriel-Hernando (Primo, 1981).

VI.1.1.4. Síntesis y caracterización de los materiales edáficos.

Como materiales edáficos se emplearon óxidos e hidróxidos de Fe, Cu, Mn, Zn y Al, cuya síntesis se describe a continuación. También se utilizó $CaCO_3$ (Panreac, purisimo) y Turba (Substrato Floraska). Como la turba

estaba enriquecida, se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta que su conductividad eléctrica alcanzó un valor de 0'2 dS/m.

Síntesis de los óxidos de Fe, Cu, Mn, Zn y Al.

Óxidos de Fe.

En los suelos existen diferentes óxidos e hidróxidos de hierro con distinto grado de cristalización, lo que influirá en la solubilidad y en las posibles reacciones de adsorción que tengan lugar sobre la superficie del sustrato (Lindsay, 1979, Schwertmann y Taylor, 1989). Por este motivo, el estudio se llevó a cabo con dos óxidos de Fe de diferente cristalinidad: un óxido de hierro amorfo (sintetizado en el laboratorio) y hematita (producto comercial de Panreac).

Para la síntesis del óxido de Fe amorfo se siguió el procedimiento descrito por Sims y Bingham (1968), precipitando una disolución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Panreac purísimo) con NaOH (Panreac para análisis) a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lavó, en primer lugar, con agua destilada, permaneciendo en contacto con la misma durante 24 horas. Posteriormente, se lavó con etanol al 80% (Panreac, químicamente puro) hasta que el líquido de lavado alcanzó un valor de pH de aproximadamente 6. El precipitado de color pardo se secó en la estufa a 65ºC durante 24 horas y se molió en el mortero hasta conseguir polvo fino.

Hidróxidos de Cu, Zn y Al.

Se prepararon a partir de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Panreac, purísimo), $AlK(SO_4)_2$ (Panreac, purísimo) y $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (Panreac purísimo) respectivamente, con un procedimiento similar al seguido para la obtención del óxido de Fe pero el contacto con el agua de lavado se limitó a unos poco minutos.

Óxidos de Mn.

Se partió de $KMnO_4$ (Panreac, purísimo) y se adicionó etanol en caliente, obteniéndose un precipitado que se filtró, secándolo posteriormente en una estufa a 65ºC. Una vez el precipitado estuvo totalmente seco, se molió en el mortero hasta conseguir polvo fino.

Caracterización de los materiales edáficos.

La identificación de los óxidos e hidróxidos sintetizados se realizó mediante difractometría de R-X. El equipo empleado fue un Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002, con radiación monocromática de Cu (λ=1'540598 Å). Las condiciones de trabajo fueron de 45 KV y 35 mA. La recogida de datos de intensidad se llevó a cabo cada 0'1º (2θ) con un tiempo de contaje para cada paso de tres segundos. Todas las muestras fueron analizadas en un rango de 2θ entre 6 y 70º.

VI.1.2. Resultados y discusión.

VI.1.2.1. Caracterización de las sustancias húmicas comerciales.

En la Tabla.VI.1 se recogen los porcentajes de extracto húmico total, de ácidos húmicos y fúlvicos y del residuo sólido insoluble que las sustancias comerciales seleccionadas para este estudio, presentan en su formulación. De acuerdo con los datos mostrados en dicha tabla, tanto en SH1 como en SH2, el porcentaje de ácidos fúlvicos es superior al de húmicos. Este hecho es una ventaja para los fines con los que se han empleado estos productos ya que como se indicó en la introducción, los ácidos fúlvicos por sus propiedades físico-químicas, son compuestos que pueden formar complejos con iones metálicos más solubles que los ácidos húmicos y en consecuencia, tienen una mayor capacidad para incrementar la disponibilidad de nutrientes en la disolución del suelo.

Tabla.VI.1. % Extracto húmico total, AH, AF y Residuo sólido insoluble (R.S.I.) en las sustancias húmicas comerciales.

	% Extracto húmico total	% AH	% AF	% R.S.I.
SH1	63’6	29’1	34’5	36’4
SH2	53’5	1’2	52’3	--

Tras el análisis elemental de las diferentes fracciones de SH1 y SH2 se observa que los contenidos de C, H, N y S (Tabla.VI.2) están dentro de los intervalos usuales establecidos para los ácidos húmicos y fúlvicos (Steelink, 1985) si bien, cuando se compara la composición de estas dos sustancias húmicas se encuentra que SH1 presenta una mayor concentración en grupos nitrogenados que SH2 y que no contiene azufre (Tabla.VI.2).

Tabla.VI.2. % de N, C, H y S en las sustancias húmicas comerciales.

		%N	%C	%H	%S
SH1	**AF**	4'91	41'00	5'99	0'00
	AH	6'16	45'10	5'94	0'00
SH2	**AF**	0'69	38'01	3'59	4'70

BIBLIOTECA VIRTUAL

Por otro lado, del análisis mediante espectroscopia de ^{13}C-RMN se desprende que para las dos sustancias húmicas comerciales, la fracción fúlvica es mas rica en grupos alifáticos, heteroalifaticos y carboxilos (Tabla.VI.3 y Fig.VI.1 y VI.2). En cambio, en la fracción húmica de SH1 predominan la estructuras aromáticas (Tabla.VI.3 y Fig.VI.3). Estas diferencias en la composición de grupos funcionales, dará lugar a que las fracciones fúlvicas sean más activas que las húmicas (Franco et al., 1998).

Tabla.VI.3. Distribución del C en los AH y AF determinado mediante Espectroscopia ^{13}C-RMN.

		% C Alifático	% C heteroalifático	% C Aromático	% C Fenólico	% C carboxílico
SH1	**AF**	3'2	27,1	4'6	--	6'1
	AH	5'5	--	40'3	--	9'3
SH2	**AF**	17'7	7'0	3'9	0'9	8'5

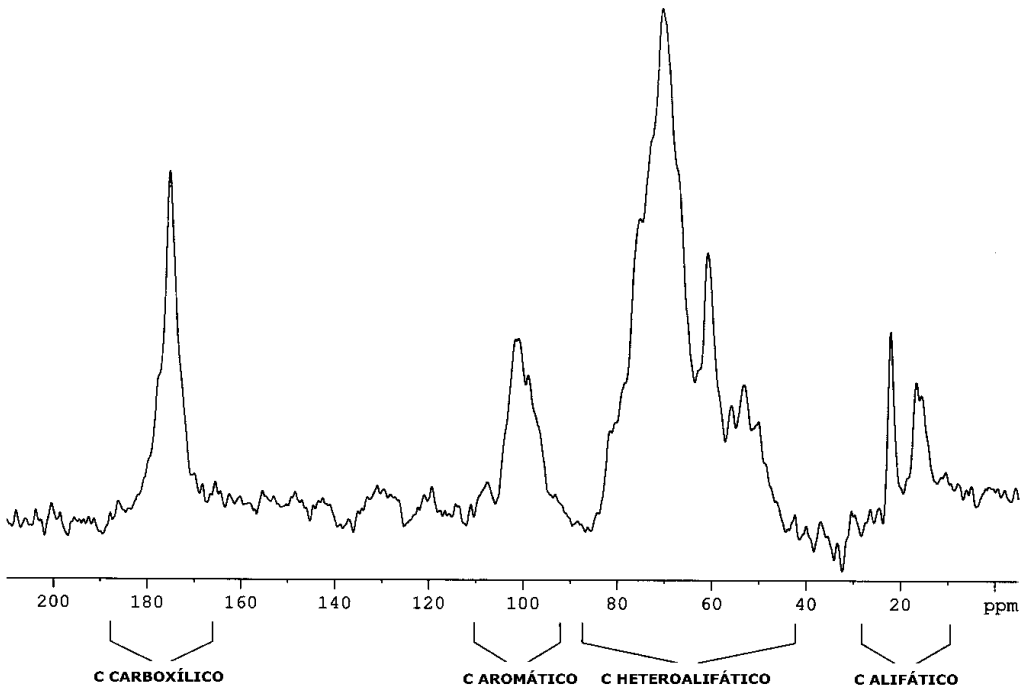


Fig.VI.1. Espectro de ^{13}C-RMN correspondiente a la fracción AF de SH1.

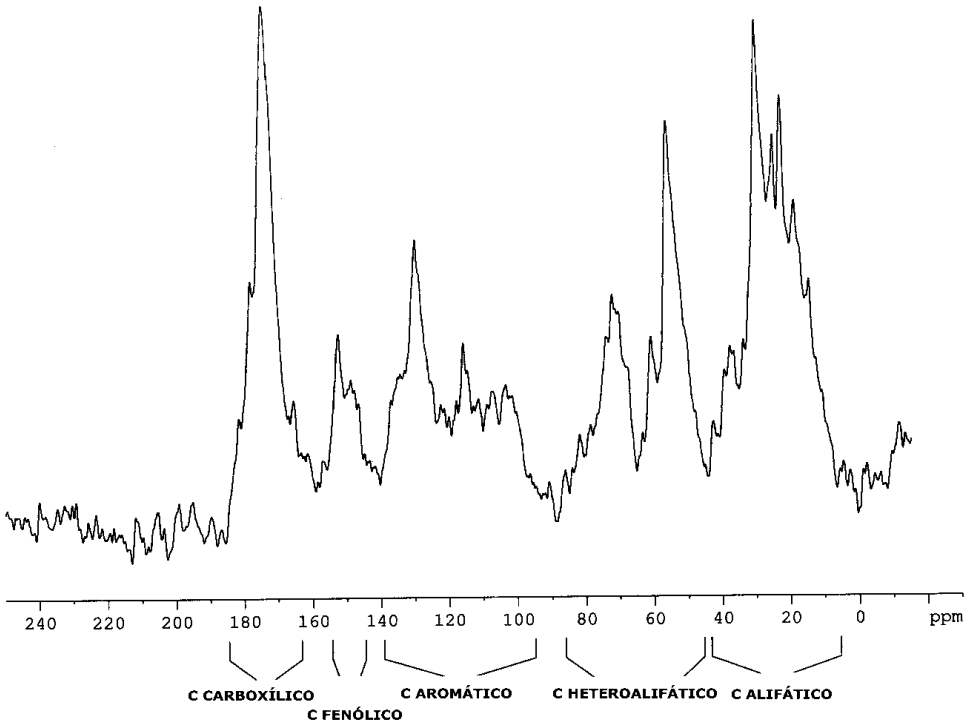


Fig.VI.2. Espectro de ^{13}C-RMN correspondiente a la fracción AF de SH2

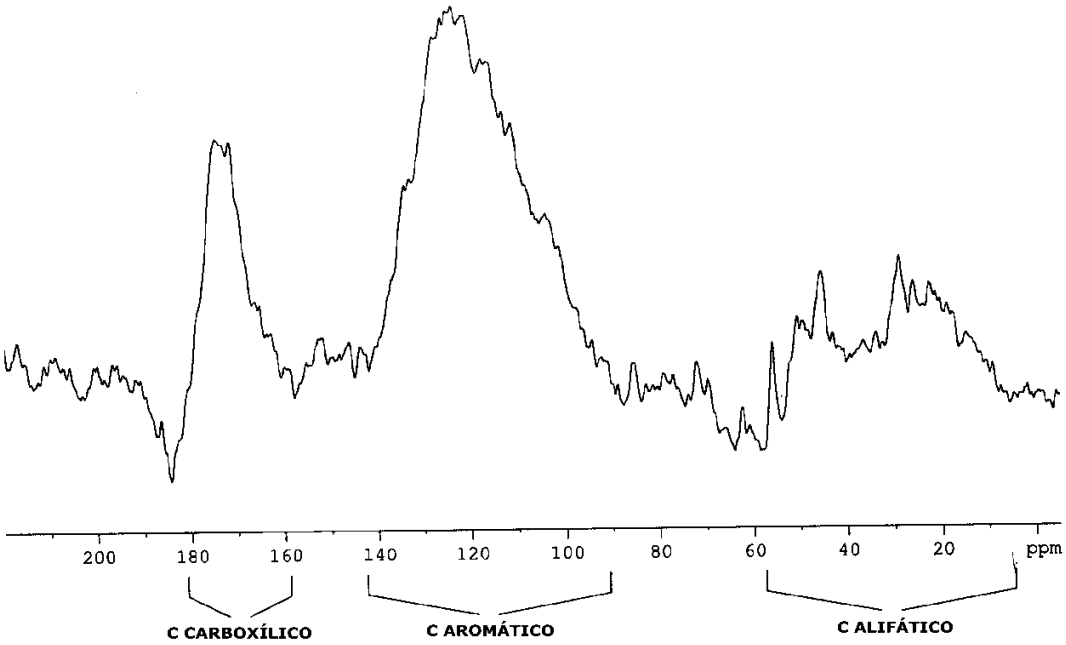


Fig.VI.3. Espectro de ^{13}C-RMN correspondiente a la fracción AH de SH1.

En cuanto al contenido en macro y micronutrientes señalar que la concentración de Na y K en la sustancia húmica SH2 es superior que en SH1, lo que puede ser debido a que para la obtención de SH2 se hayan empleado extractantes alcalinos tipo NaOH o KOH (Tabla.VI.4).

Para el resto de macronutrientes analizados (Ca y Mg) así como para Cu, Mn y Zn, los contenidos de SH1 son superiores los de SH2. Sin embargo, el producto que presenta una mayor concentración en Fe es SH2 (Tabla.VI.4). En general, se puede decir que los contenidos en nutrientes no son excesivamente elevados por lo que se descarta que estos productos estén enriquecidos y que, a las concentraciones en las que se han empleado las sustancias húmicas en el Ensayo 1 de esta Experiencia, el aporte de nutrientes a la disolución va a ser bajo.

Tabla.VI.4. Concentración de micro y macronutrientes (g/kg de SH) en cada una de las sustancias húmicas empleadas en el ensayo.

	SH1	SH2
Na	81’2	133’7
K	42’9	90’5
Ca	22’4	20’0
Mg	6’2	1’4
Fe	1’7	2’6
Cu	1’1	0’4
Mn	0’2	$4'8 \cdot 10^{-3}$
Zn	0’5	$4'5 \cdot 10^{-3}$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

VI.1.2.2. Caracterización de los suelos.

Las características físico-químicas de los tres suelos empleados en el estudio se recogen en la Tabla.VI.5. En ella se observa que se tratan de suelos en los que el valor de pH y el porcentaje de carbonatos son muy elevados mientras que, el contenido en materia orgánica es muy bajo, características típicas de los suelos que suelen presentar problemas de clorosis férrica.

Otro dato a destacar es que, de acuerdo con los valores de conductividad eléctrica que se han obtenido para cada uno de los suelos (Tabla.VI.5), SC y SM se encontrarían en el límite de lo que se considera un suelo no salino y ligeramente salino (Cross, 1983) sin embargo, SV es un suelo salino lo que repercutirá en su fertilidad así como en la disponibilidad de agua y nutrientes para la planta.

Tabla.VI.5. Características físico-químicas de los suelos.

	SV	SC	SM
Textura	Franco-Arcilloso	Franco-limoso	Franco-arcilloso
pH (H_2O)	8'0	7'8	7'9
pH (KCl)	7'6	7'2	7'3
C.E. (dS/m)	0'70	0'38	0'35
Materia Orgánica (%)	0'5	0'9	0'9
Carbonatos totales (%)	61'6	48'3	66'5
Caliza Activa (%)	16'9	22'0	13'5
Ca (g/kg)	4'6	8'7	3'5
Mg (g/kg)	6'2	9'1	5'0
Na (g/kg)	0'5	0'7	0'4
K (g/kg)	0'4	0'5	0'6
Fe (mg/kg)	2'6	1'9	2'2
Mn (mg/kg)	3'6	2'4	4'4
Cu (mg/kg)	2'3	4'5	4'6
Zn (mg/kg)	1'3	0'4	1'4
P_2O_5 (mg/kg)	90	140	148
N (%)	0'1	0'2	0'1

VI.1.2.3. Caracterización de los materiales edáficos.

Los difractogramas obtenidos para cada uno de los materiales edáficos empleados en este estudio se muestran en las Fig.VI.4, VI.5, VI.6 y VI.7.

En el diagrama correspondiente al óxido de Cu sintetizado a partir de la precipitación de $CuSO_4$ con NaOH (Fig.VI.4), únicamente se encontró una fase cristalina que se ha identificado como Tenorita (CuO) (Tabla.IX.19 del Anexo.IX.3).

En la Figura VI.5 se muestra el diagrama de R-X del óxido de Zn elaborado en el laboratorio, el cual corresponde a una fase cristalina de

Cincita sintética. También se ha identificado el mineral $Zn_4SO_4{\cdot}(OH)_6$ (Tabla.IX.20 del Anexo.IX.3)

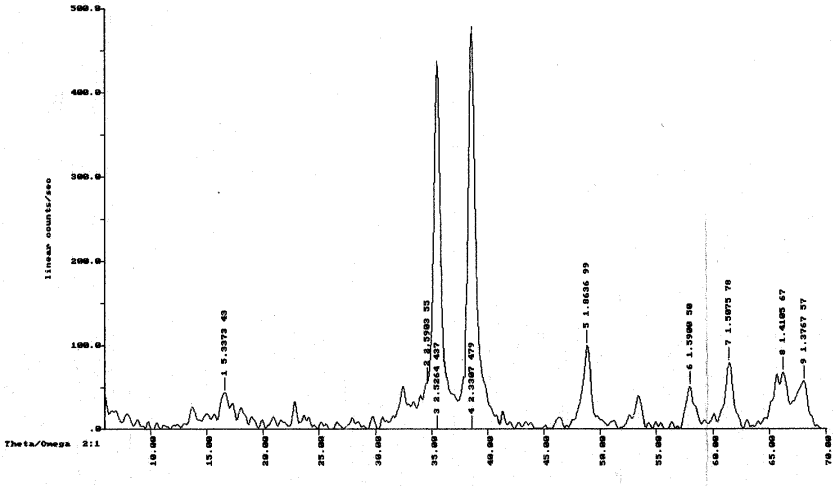


Fig.VI.4. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Cu sintetizado en el laboratorio.

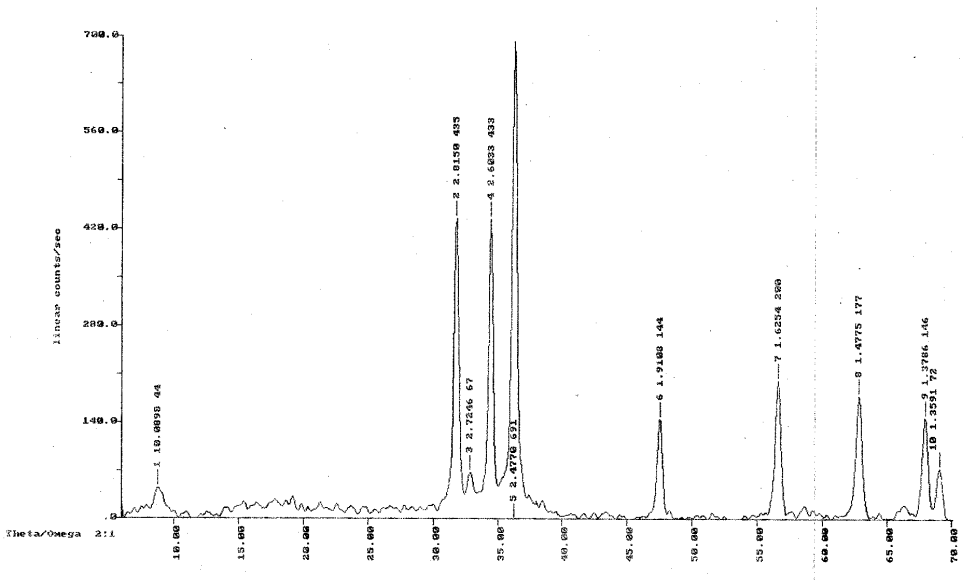


Fig.VI.5. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Zn sintetizado en el laboratorio.

La síntesis de óxido de Mn a partir de permanganato potásico, dio lugar a un diagrama de R-X en el que no aparece ninguna fase cristalina (no se incluye figura), de lo que se deduce que será un óxido totalmente amorfo.

En el diagrama de R-X correspondiente a la síntesis de $Al(OH)_3$ se ha obtenido una fase cristalina que corresponde a la presencia del mineral $Al(OH)_3$ (Fig.VI.6 y Tabla.IX.21 del Anexo.IX.3).

En cuanto a los óxidos de Fe decir que el compuesto sintetizado en el laboratorio presenta un diagrama de R-X en el que no aparece ninguna fase cristalina, por lo que corresponderá a un óxido de Fe totalmente amorfo. Sin embargo, en el producto comercial se ha encontrado una única fase que corresponde a la hematita sintética (Fig.VI.7 y Tabla.IX.22 del Anexo.IX.3).

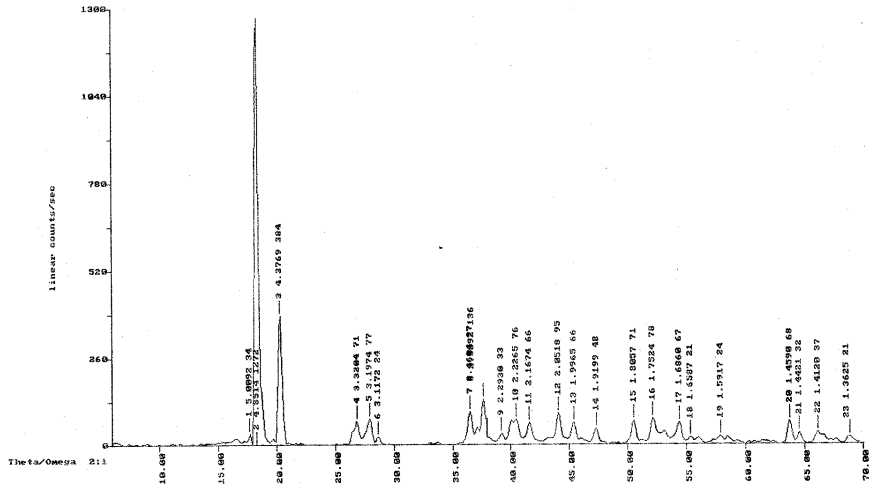


Fig.VI.6. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Al sintetizado en el laboratorio.

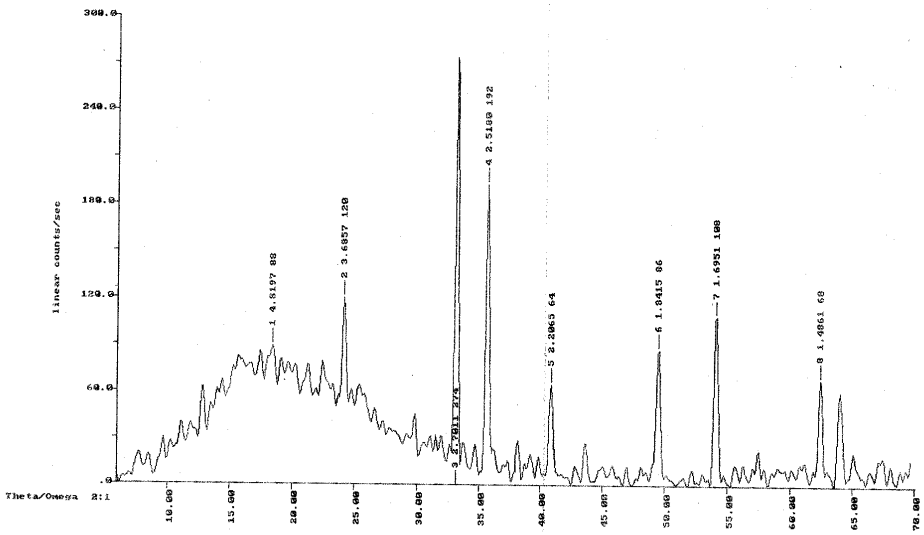


Fig.VI.7. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Fe_2O_3 (hematita) de Panreac.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

VI.2. ENSAYO 1: COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS QUELATO+SUSTANCIA HÚMICA EN DIFERENTES SUELOS Y MATERIALES EDÁFICOS.

VI.2.1. Materiales y métodos.

El estudio consistió en realizar ensayos de agitación, a diferentes tiempos, de disoluciones de quelato (Q), sustancia húmica (SH) y mezclas de quelato+sustancia húmica (Q+SH) al 50% (v/v) con suelos calizos y con algunos materiales edáficos. De esta forma, se intentó determinar la evolución de estas tres formulaciones con el paso del tiempo y su eficacia para mantener Fe en la disolución.

Para ello se hicieron interaccionar 2 g del material edáfico o de suelo con 20 mL de una disolución de Q, de SH o de mezcla de Q+SH. Como soportes de la agitación se usaron recipientes de plástico de 50 mL de capacidad. La concentración a la que se preparó la disolución de quelato fue de $1'79 \cdot 10^{-4}$ M de Fe, la cual corresponde a una cantidad de 0'075g/L de FeEDDHA, la sustancia húmica comercial se aplicó con la misma concentración que el quelato (0'075g/L) y la mezcla quelato+sustancia húmica, contenía también esas mismas concentraciones de Q y SH (Tabla.VI.6).

A la hora de realizar esta experiencia se emplearon dos tipos de blancos, uno que contenía las disoluciones sin sustrato o suelo (permite hacer referencia con respecto a esas mismas muestras que han sufrido la interacción), y otro que contiene 2 g de material edáfico o suelo con 20 mL de agua desionizada (permiten determinar la cantidad de cualquier elemento que se haya podido solubilizar).

Tabla.VI.6. Composición de las diferentes muestras con las que se realizaron los ensayos de agitación.

	Q	Q+SH	SH
Sustrato	**2g**	**2g**	**2g**
Disolución de FeEDDHA ($3'58 \cdot 10^{-4}$M de Fe) 0'149 g FeEDDHA/L	**10mL**	**10mL**	**--**
Disolución de SH 0'149 g/L	**--**	**10mL**	**10mL**
H_2O	**10mL**	**--**	**10mL**

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Las muestras se sometieron a agitación durante 24, 48, 96, 168 y 360 horas, a 25ºC y protegiéndolas de la luz. Transcurrido este tiempo se centrifugaron a 10.000 r.p.m. durante 5 min. y posteriormente, se filtraron con filtros de papel libre en cenizas de 15-20 μm (Albet).

Todas las interacciones se realizaron por triplicado y en las muestras se determinó:

- pH.
- El contenido de Cu, Mn, Zn, Al, Ca, Mg y Fe total mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (A.A.S.). Estos resultados permitieron conocer la evolución del Fe que no se encontraba en forma de (o-EDDHA) y de otros elementos que pudieron solubilizarse como consecuencia de la interacción con diferentes materiales edáficos y suelos.
- La concentración de los isómeros d,l-racémico y meso, mediante HPLC (Lucena et al, 1996). Así, se pudo determinar el comportamiento de ambos isómeros y del quelato FeEDDHA frente a las condiciones del medio.
- La posible formación de los quelatos (o-EDDHA) de los iones que se han solubilizado tras el ensayo de agitación. Para ello se siguió la misma metodología que la aplicada en la Experiencia I.

VI.2.1.1. Parámetros cinéticos.

Con objeto de establecer cuales son los parámetros que describen la cinética desarrollada por el Fe y por otros metales tras la interacción con los sustratos, los datos experimentales se ajustaron a diferentes ecuaciones matemáticas por medio del programa SPSS.

Cinética desarrollada por el Fe en disolución.

A excepción de los casos en los que la concentración de Fe total o Fe (o-EDDHA) permanece constante a lo largo del tiempo, la interacción de Q o de Q+SH con suelo o material edáfico se ajusta a la siguiente ecuación hiperbólica:

$$[\mathbf{Fe}] = [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{\mathbf{at}}{\mathbf{b} + \mathbf{t}} \quad \text{(VI.1)}$$

donde t corresponde al tiempo en horas, [Fe] es la concentración de Fe en la disolución, y $[Fe]_0$ es la concentración de hierro a tiempo 0.

Para cada una de las muestras en estudio se observa que existe un valor límite en la concentración de Fe en disolución. Este valor es la concentración en el equilibrio ($[Fe]_{eq}$), la cual se puede calcular a partir del límite de la ecuación (VI.1) cuando t tiende a ∞:

$$[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{eq}} = \lim_{\mathbf{t} \to \infty} [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{\mathbf{a \cdot t}}{\mathbf{b} + \mathbf{t}} = [\mathbf{Fe}]_0 - \mathbf{a} \quad \text{(VI.2)}$$

Dado que $[Fe]_0$ es la concentración inicial, *a* debe ser la concentración de Fe que se ha perdido en la disolución cuando se alcanza el equilibrio ($[Fe]_{des}$).

El parámetro b de la ecuación (VI.1) debe tener unidades de tiempo ya que se suma a t. Por tanto, cuando t sea igual a b la ecuación (VI.1) queda de la siguiente forma:

$$[\mathbf{Fe}] = [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{b} + \mathbf{t}} = [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}} \cdot \mathbf{b}}{2\mathbf{b}} = [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}}}{2} \quad \text{(VI.3)}$$

Si $[Fe]_{des}$ es la concentración de quelato que se ha descompuesto en el equilibrio, de acuerdo con lo obtenido en la ecuación (VI.3), b es el tiempo que tarda el sistema en conseguir que la cantidad de Fe que se ha perdido en la disolución sea la mitad de $[Fe]_{des}$. De esta forma *b* se define como $\tau_{1/2}$, y la ecuación (VI.1) queda como:

$$[\mathbf{Fe}] = [\mathbf{Fe}]_0 - \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}} \cdot \mathbf{t}}{\tau_{1/2} + \mathbf{t}} \quad \text{(VI.4)}$$

Si se deriva la ecuación (VI.4) con respecto al tiempo, se obtiene la expresión que permite calcular la velocidad de descomposición del quelato en el medio.

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{d}[\mathbf{Fe}]}{\mathbf{dt}} = \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}} \cdot \tau_{1/2}}{(\tau_{1/2} + \mathbf{t})^2} \quad \text{(VI.5)}$$

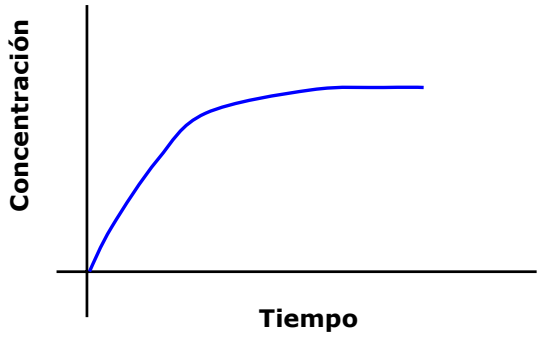
A partir de la ecuación (VI.5) se puede determinar el valor de la velocidad inicial (V_o).

$$\mathbf{V}_0 = \frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{des}}}{\tau_{1/2}} \quad \text{(VI.6)}$$

Cinética desarrollada por otros elementos en disolución.

Al representar la evolución de los elementos distintos al Fe que se han solubilizado como consecuencia de la interacción con los diferentes sustratos o suelos, se obtienen 2 tipos de comportamientos que vienen descritos por diferentes ecuaciones matemáticas.

- **Curva Tipo 1.**



En este tipo de curvas se observa que durante las primeras horas de interacción se produce un rápido incremento de la concentración del elemento en la disolución, que con el paso del tiempo, se va haciendo menos acusado hasta alcanzar un límite superior que corresponde a la máxima concentración de elemento solubilizado.

Cuando la interacción de Q, Q+SH, SH o H_2O con suelo o material edáfico produce la solubilización de un elemento cuyo comportamiento describe una curva Tipo 1, los datos se ajustan a la ecuación hiperbólica que se muestra a continuación:

$$[\mathbf{Elemento}] = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} \cdot \mathbf{t}}{\tau_{1/2} + \mathbf{t}} \quad \text{(VI.7)}$$

donde t corresponde al tiempo en horas, [Elemento] es la concentración de elemento presente en la disolución, $[\text{Elemento}]_{eq}$ es la cantidad de elemento solubilizada en el equilibrio y $\tau_{1/2}$ es el tiempo que el sistema tarda en alcanzar la mitad de $[\text{Elemento}]_{eq}$.

Esta expresión ha sido utilizada anteriormente de forma satisfactoria para explicar la formación de quelatos de distintos iones cuando el agente quelante EDDHA interacciona con suelos calizos (Pla, 1986).

Por otro lado, si se deriva la ecuación (VI.7) con respecto al tiempo, se obtiene la expresión que permite calcular la velocidad de solubilización.

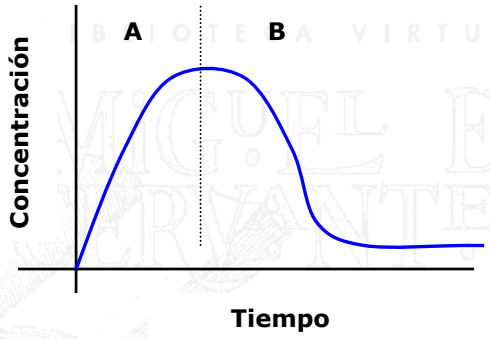
$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{dy}}{\mathbf{dt}} = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} \cdot \tau_{1/2}}{(\tau_{1/2} + \mathbf{t})^2} \quad \text{(VI.8)}$$

A partir de la ecuación (VI.8) se puede obtener el valor de la velocidad inicial (V_o) y el valor de la velocidad cuando $t=\tau_{1/2}$:

$$\mathbf{V}_0 = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}}}{\tau_{1/2}} \quad \text{(VI.9)}$$

$$\mathbf{V}_{\tau_{1/2}} = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}}}{4 \cdot \tau_{1/2}} \quad \text{(VI.10)}$$

- **Curva Tipo 2.**



En algunos casos, la solubilización de nutrientes viene dada por una curva Tipo 2. En este tipo de curvas durante las primeras horas de interacción se produce un aumento de la concentración de elemento en la disolución similar al observado en las curvas Tipo 1 (Zona A), hasta llegar a un punto en el que su variación diverge con respecto a la anterior representación, disminuyendo su concentración con el transcurso del tiempo, hasta alcanzar un límite inferior que corresponde a la mínima cantidad de elemento que puede permanecer en disolución (Zona B).

Para poder explicar el comportamiento descrito por las curvas Tipo 2, sería interesante considerar cada una de las zonas por separado. La zona A describe realmente el proceso de solubilización del elemento mientras que la zona B corresponde a la pérdida como consecuencia de su insolubilidad en las condiciones del medio. El máximo observado entre estas dos zonas

coincide con la mayor concentración del elemento que se puede alcanzar en la disolución.

El comportamiento en la zona A es similar al descrito para las curvas Tipo 1 mientras que en la zona B, la evolución del elemento en la disolución se ajusta a la siguente ecuación hiperbólica:

$$[\mathbf{Elemento}] = \left(\frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{t} - \mathbf{d}}\right) \quad \text{(VI.11)}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

donde [Elemento] es la concentración del elemento en la disolución y t el tiempo en horas.

A partir del cálculo del límite cuando el tiempo tiende a ∞ de la ecuación (VI.11) se puede determinar la concentración de elemento que en el equilibrio ($[\text{Elemento}]_{eq}$):

$$[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} = \lim_{\mathbf{t} \to \infty} \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{t} - \mathbf{d}} = \mathbf{c} \quad \text{(VI.12)}$$

Teniendo en cuenta que el proceso viene descrito por una hipérbola decreciente y que la concentración de elemento en disolución es cada vez menor, a partir de la ecuación (VI.11) se puede determinar el tiempo necesario para que la concentración de elemento en el medio sea el doble de la que permanece finalmente en el equilibrio ($[\text{Elemento}]_{eq}$), lo que definimos como σ:

$$\mathbf{t} = \frac{2 \cdot [\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} \cdot \mathbf{d}}{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}}} = 2\mathbf{d} = \sigma \quad \text{(VI.13)}$$

De este modo la ecuación (VI.11) queda como:

$$[\mathbf{Elemento}] = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{t} - \frac{\sigma}{2}} \quad \text{(VI.14)}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Por otro lado, la velocidad con que el elemento se pierde en la disolución se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\mathbf{v} = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}} \cdot \frac{\sigma}{2}}{\left(\mathbf{t} - \frac{\sigma}{2}\right)^2} \quad \text{(VI.15)}$$

La velocidad inicial, es la velocidad a t=0, la cual se calcula sustituyendo este valor en la ecuación (VI.15):

$$\mathbf{v}_0 = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\mathbf{eq}}}{\frac{\sigma}{2}} \quad \text{(VI.16)}$$

VI.2.2. Resultados y discusión.

VI.2.2.1. Interacción con $CaCO_3$.

FeEDDHA estándar

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En la Figura.VI.8, se representa la evolución de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las disoluciones de Qs (FeEDDHA estándar), Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con $CaCO_3$ con el paso del tiempo. En ella se observa que tanto en las mezclas como en la disolución de quelato, la concentración de Fe (o-EDDHA) se ha mantenido constante a lo largo de las 360 horas del ensayo de agitación (Fig.VI.8 y Tabla.IX.23 del Anexos.IX.3). Por consiguiente, para las condiciones en las que se ha realizado este trabajo, la reactividad entre el FeEDDHA estándar y el $CaCO_3$ es práctivamente nula, no siendo esta fracción del suelo un factor limitante de la eficacia de los quelatos FeEDDHA cuando se emplean como correctores de la clorosis férrica en suelos calizos. Estos resultados coinciden con los encontrados por Jordá (1990), Hernández-Apaolaza (1997) y Alvárez-Fernández et al. (2002).

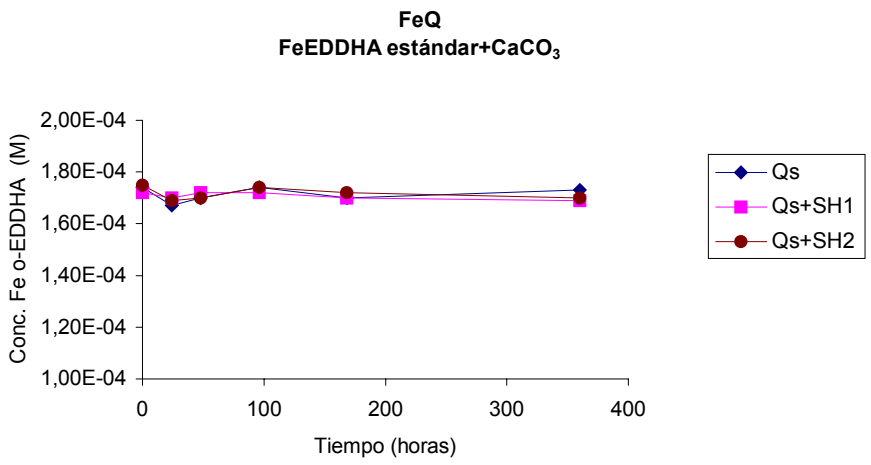


Fig.VI.8. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con $CaCO_3$.

Evolución de la concentración de Ca con el tiempo.

Como se observa en las Fig.VI.9, el proceso de movilización del Ca describe una curva Tipo 1, por lo que los datos experimentales (Tabla.IX.24 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1). Esto ha permitido obtener los parámetros cinéticos que describen el comportamiento observado para cada una de las muestras en estudio (Tabla.VI.7).

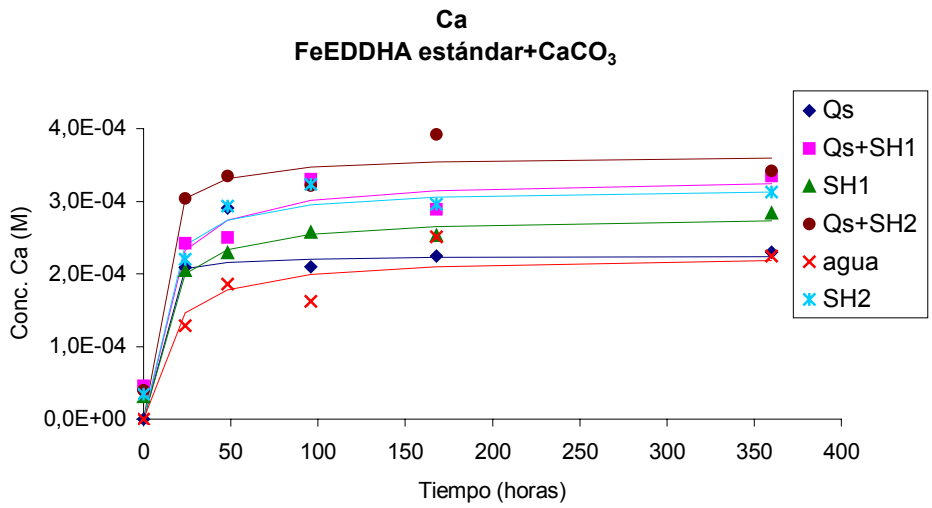


Fig.VI.9. Evolución de la concentración Ca solubilizado tras la interacción de Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua con $CaCO_3$, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.7. Parámetros cinéticos de la interacción con $CaCO_3$. Ca total.

Muestra	$[Ca]_{eq}$ (M)x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs	2'24 ± 0'06	2 ± 1	11 ± 6	0'9952
Qs+SH1	3'3 ± 0'3	10 ± 6	3 ± 2	0'9225
Qs+SH2	3'6 ± 0,2	5 ± 4	7 ± 6	0'9504
SH1	2'8 ± 0'3	10 ± 4	3 ± 2	0'9696
SH2	3'2 ± 0'3	8 ± 5	4 ± 3	0'8388
H_2O	2'4 ± 0'1	21 ± 10	1'1 ± 0'7	0'9267

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla.VI.7, el quelato estándar (Qs) produce una menor solubilización de Ca^{2+} que las sustancias húmicas y que las mezclas quelato+sustancias húmica, siendo el valor de $[Ca]_{eq}$ similar al del blanco (H_2O). Resultado que está de acuerdo con el hecho de que el FeEDDHA no se ha descompuesto.

En relación al valor de V_0 señalar que la dispersión de los datos experimentales ha provocado que la desviación estándar de este parámetro sea tan alta que no podamos encontrar diferencias estádisticas entre la velocidad de solubilización del Ca en el quelato y la de las mezclas o la de las sustancias húmicas (Tabla.VI.7). Por el contrario, cuando comparamos el valor de V_0 de la disolución de FeEDDHA estándar con el blanco (H_2O) observamos que la presencia de quelato ha dado lugar a que la velocidad de solubilización se incremente de forma significativa a pesar de que la cantidad de Ca solubilizada por ambas muestras es muy similar (Tabla.VI.7).

Por otro lado, tras comparar los parámetros cinéticos obtenidos de la interacción de las dos sustancias húmicas con $CaCO_3$ se encuentra que comportamiento desarrollado por las mismas es prácticamente igual ya que, tanto el valor de $[Ca]_{eq}$ como el $\tau_{1/2}$ en SH1 son muy similares a los que presenta SH2 (Tabla.VI.7).

Cabe destacar que la concentración de Ca solubilizada por las mezclas quelato+sustancia húmica es siempre inferior a la suma de lo que moviliza el quelato y la sustancia húmica por separado (Tabla.VI.7), indicando una competencia entre ambos ligandos por este catión. Así, en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 los valores de $[Ca]_{eq}$ son estadísticamente iguales a los de las sustancias húmicas (no hay (o-EDDHA) libre), lo que implica que el contenido de Ca presente en la disolución es debido fundamentalmente a la capacidad complejante de la sustancias húmicas. Con respecto al valor de $\tau_{1/2}$ de estas mezclas, también coincide con el

observado en las disoluciones que únicamente contienen sustancias húmica (SH1 y SH2).

FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Cuando se analiza el comportamiento del FeEDDHA comercial frente al $CaCO_3$ se observa que tal y como ocurría con las muestras preparadas con el quelato estándar, la interacción de Qc (FeEDDHA comercial), Qc+SH1 y Qc+SH2 con esta fracción del suelo no ha afectado al contenido de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución (Fig.VI.10 y Tabla.IX.25 del Anexo.IX.3).

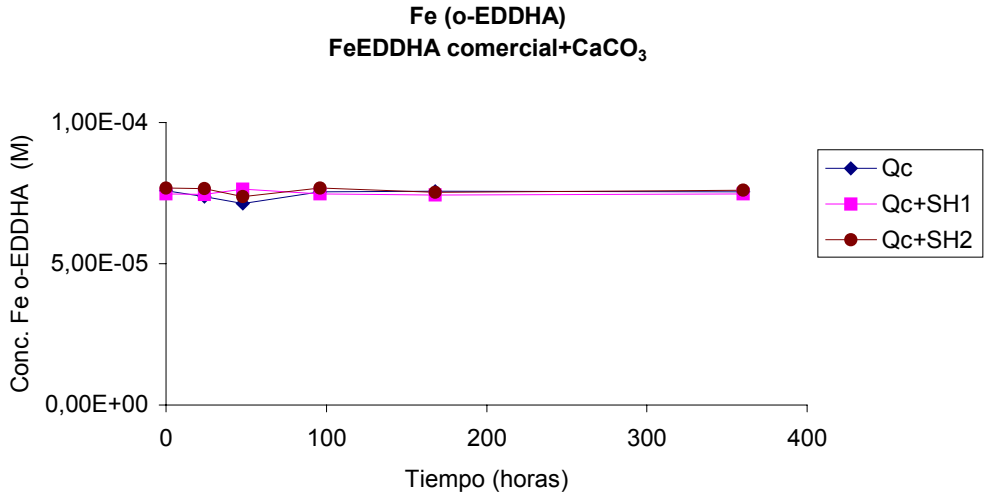


Fig.VI.10. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con $CaCO_3$.

Por el contrario, la concentración del Fe no (o-EDDHA) que este producto comercial contiene en su formulación (calculado como la diferencia entre el Fe total (Tabla.VIII.26 del Anexo.VIII.3) y el Fe (o-EDDHA) (Tabla.IX.25 del Anexo.IX.3)), se reduce a medida que aumenta el tiempo

de contacto con el sustrato (Fig.VI.11), precipitando o siendo adsorbido en la superficie del carbonato.

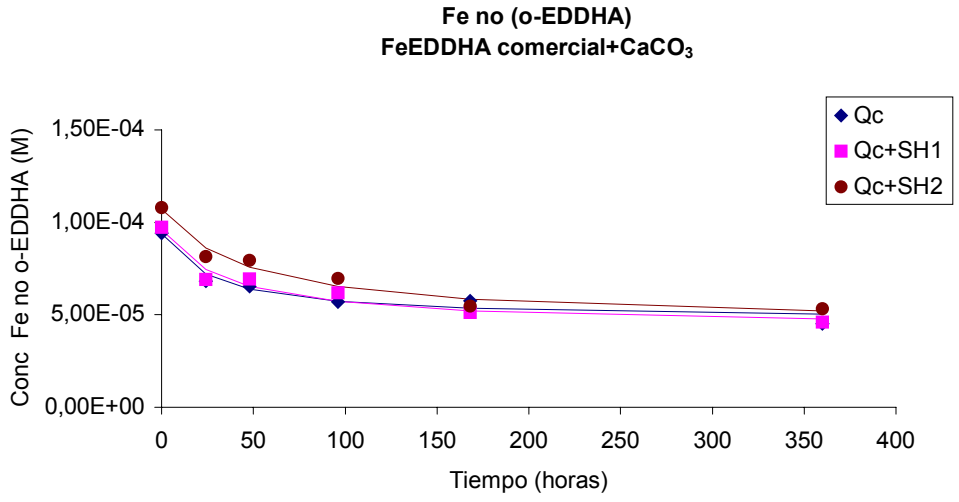


Fig.VI.11. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con $CaCO_3$.

El ajuste de los datos recogidos en la Fig.VI.11 a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1), ha permitido calcular los parámetros cinéticos que aparecen en la Tabla.VI.8, donde $[Fe]_0$ es la concentración inicial de Fe no (o-EDDHA), $[Fe]_{des}$ es la cantidad de Fe perdida en el equilibrio, $[Fe]_{eq}$ es la concentración de Fe en el equilibrio, $\tau_{1/2}$ es el tiempo que tarda el sistema en alcanzar una concentración de Fe igual a mitad de $[Fe]_{des}$, V_0 la velocidad inicial de reacción y R^2 es el coeficiente de correlación.

Como se observa en la Tabla.VI.8, tanto en Qc como en Qc+SH1 y en Qc+SH2, la interacción con el sustrato ha producido una reducción en torno al 50% de la concentración de Fe no (o-EDDHA) que había inicialmente en la disolución. Cabe señalar que los valores de $[Fe]_{eq}$ y $\tau_{1/2}$ en las mezclas, son estadísticamente iguales a los de la disolución que únicamente contiene quelato (Tabla.VI.8). Por tanto, la presencia de las sustancias húmicas SH1

y SH2 no tiene la capacidad de reducir las pérdidas de Fe ni de alterar la velocidad a la que este elemento desaparece de la disolución.

Tabla.VI.8. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con $CaCO_3$

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{des}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc	9'4 ± 0'4	4'7 ± 0'6	5 ± 1	30 ± 10	1'7 ± 0'9	0'9578
Qc+SH1	9'6 ± 0'5	5'3 ± 0'7	4 ± 1	40 ± 20	1'5 ± 0'9	0'9563
Qc+SH2	10'7 ± 0'5	6'2 ± 0'7	5 ± 1	50 ± 20	1'3 ± 0'7	0'9660

En relación al comportamiento que muestran los agentes quelantes no (o-EDDHA) que este producto comercial presenta en su formulación (Cremonini et al., 2001), destacar que mientras que en los cromatogramas de HPLC de Qc y Qc+SH2 que no se han sometido a interacción ha sido posible su identificación (no se incluye figura), en los de Qc+SH1, los picos correspondientes a dichos compuestos no aparecen. En consecuencia, la sustancia húmica SH1 debe haber reaccionado con los mismos dando lugar a algún tipo de compuesto que no da señal en el cromatograma.

Cuando las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 se someten a interacción con $CaCO_3$, se obtienen unos cromatogramas (no se incluyen figuras) en los que únicamente se observan los picos de los isómeros que constituyen el quelato, presentando unos tiempos de elución iguales a los de las muestras que no han sufrido interacción con el sustrato. De estos resultados se deduce que los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contenían las disoluciones Qc y Qc+SH2 presentan una elevada reactividad frente al $CaCO_3$.

Evolución de la concentración de Ca con el tiempo.

Como ocurría con las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, el proceso de solubilización del Ca en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 viene descrito por una curva Tipo 1, comportamiento que también coincide con el encontrado para SH1, SH2 y para el blanco (H_2O) (Fig.VI.12). En consecuencia, los datos experimentales recogidos en la Fig.VI.12 (Tabla.IX.27 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1) obteniendo los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla.VI.9.

BIBLIOTECA VIRTUAL

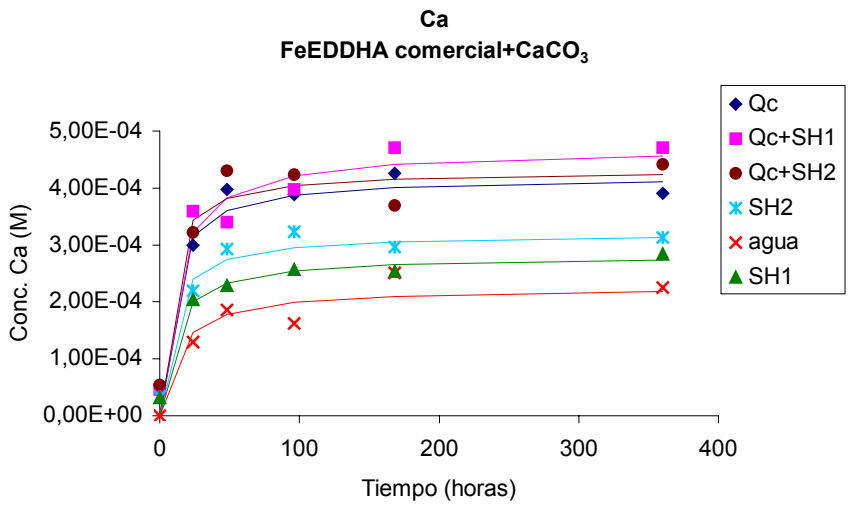


Fig.VI.12. Evolución de la concentración Ca solubilizado tras la interacción de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 , SH1, SH2 y agua con $CaCO_3$, con el paso del tiempo.

A diferencia del comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la concentración de Ca^{2+} solubilizada por el quelato comercial, tanto cuando está solo como en presencia de las sustancias húmicas, es estadísticamente superior a la encontrada para el blanco e incluso a la de las disoluciones SH1 y SH2. Este hecho hace pensar que los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene Qc pueden haber reaccionado con el

$CaCO_3$ provocando la formación de quelatos de Ca y en consuencia, aumentado la solubilidad de este nutriente en el medio.

Tabla.VI.9. Parámetros cinéticos de la interacción con $CaCO_3$. Ca total.

Muestra	$[Ca]_{eq}$ (M)x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	4'2 ± 0'3	8 ± 4	5 ± 3	0'9458
Qc+SH1	4'7 ± 0'3	4 ± 2	4 ± 2	0'9436
Qc+SH2	4'3± 0,3	7 ± 6	7 ± 6	0'9227
SH1	2'8 ± 0'3	10 ± 4	3 ± 1	0'9696
SH2	3'2 ± 0'3	8 ± 5	4 ± 3	0'8388
H_2O	2'4 ± 0'1	21 ± 10	1'1 ± 0'7	0'9267

En relación a las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2, destacar que la concentración de Ca que se ha solubilizado en las mismas, es de nuevo inferior a la que se obtendría como suma de lo que moviliza el quelato y las sustancias húmicas por separado. En consecuencia, debe producirse una competencia entre los agentes quelantes no (o-EDDHA) y las sustancias húmicas por este catión. El hecho de que el valor de $[Ca]_{eq}$ en Qc+SH1 y Qc+SH2 sea similar al de Qc es indicativo de que son los primeros los que darán lugar a la formación de complejos de Ca más estables.

Con respecto al valor de $\tau_{1/2}$ señalar que la dispersión de los datos experimentales ha provocado que la desviación estándar que presenta este parámetro en cada una de las muestras en estudio, sea tan elevada que no existan diferencias estadísticas entre ellas (Tabla.VI.9).

Cuando se comparan los moles de Fe no (o-EDDHA) que se pierden en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 (Tabla.VI.10) con los moles de Ca que se han solubilizado en cada una de estas disoluciones (Tabla.VI.10), se encuentra que el contenido de Ca es muy superior al de Fe, siendo la relación Ca/Fe la que se muestra en la Tabla.VI.10. La explicación a este hecho está en que

en el quelato comercial, además de los agentes quelantes que puedan estar unidos al Fe no (o-EDDHA), existen otros que no están asociados a este ión y que pueden formar complejos con el Ca.

Tabla.VI.10. Moles de Fe perdidos y de Ca solubilizados tras la interacción con $CaCO_3$ y relaciones entre ellos.

Muestra	Moles de Ca solubilizado	Moles de Fe no (o-EDDHA) perdidos	Relación Ca/Fe
Qc	$1'8 \cdot 10^{-4} \pm 0'4 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4} \pm 0'06 \cdot 10^{-4}$	4 ± 2
Qc+SH1	$2'3 \cdot 10^{-4} \pm 0'4 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4} \pm 0'07 \cdot 10^{-4}$	4 ± 1
Qc+SH2	$1'9 \cdot 10^{-4} \pm 0'4 \cdot 10^{-4}$	$0'62 \cdot 10^{-4} \pm 0'07 \cdot 10^{-4}$	3 ± 1

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Conclusiones

En base a los resultados expuestos hasta el momento se llega a las siguientes conclusiones:

- En las condiciones de este ensayo, los quelatos FeEDDHA estándar y comercial no se ven afectados por la presencia de $CaCO_3$ en el medio.

- Los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial reaccionan con el $CaCO_3$ incrementado la concentración de Ca^{2+} en la disolución.

- La interacción del quelato comercial con el sustrato, reduce el contenido de Fe no (o-EDDHA) que este producto presenta en su formulación.

- Las sustancias húmicas empleadas en este estudio no protegen al Fe no (o-EDDHA) frente a la interacción con $CaCO_3$ sin embargo, sí son capaces de formar complejos solubles con el Ca^{2+} procedente de la superficie del sustrato.

- Se observa una competencia entre los agentes quelantes no (o-EDDHA) y las sustancias húmicas SH1 y SH2 por el Ca procedente del sustrato, siendo los complejos formados por los primeros más estables que los de las sustancias húmicas.

VI.2.2.2. Interacción con óxidos de Fe.

Los óxidos de Fe presentes en los suelos son la principal fuente de este elemento para las plantas, sin embargo, también pueden ser uno de los factores que reduzca la eficacia de los quelatos cuando son aplicados como correctores de la clorosis férrica. Estos óxidos presentan una elevada superficie específica que dependiendo del pH del medio, les permite adsorber aniones como los quelatos de Fe en estudio. Es por tanto de gran importancia conocer como se comporta el FeEDDHA cuando interacciona con esta fracción del suelo y si la presencia de sustancias húmicas puede reducir o evitar la posible adsorción sobre la superficie del óxido.

Como se indicó en la introducción, en los suelos existen óxidos e hidróxidos de hierro con distinto grado de cristalización, lo que influirá en la solubilidad y en las posibles reacciones de adsorción que tengan lugar sobre el sustrato. Por este motivo el estudio se llevó a cabo con un óxido de Fe amorfo y con hematita.

- **Interacción con óxido de Fe amorfo.**

FeEDDHA estándar

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 se hicieron interaccionar con óxido de Fe amorfo durante 24, 48, 96, 168 y 360 horas. La evolución de la concentración de FeEDDHA con el transcurso del tiempo se muestra en las Fig.VI.13. Del análisis de la misma se llega a la conclusión de que la reactividad del quelato estándar frente a esta fracción del suelo es muy baja ya que como ocurría con el $CaCO_3$, el contenido de Fe (o-EDDHA) permanece prácticamente constante durante las 360 horas del ensayo de agitación (Tabla.IX.28 del Anexo.IX.3).

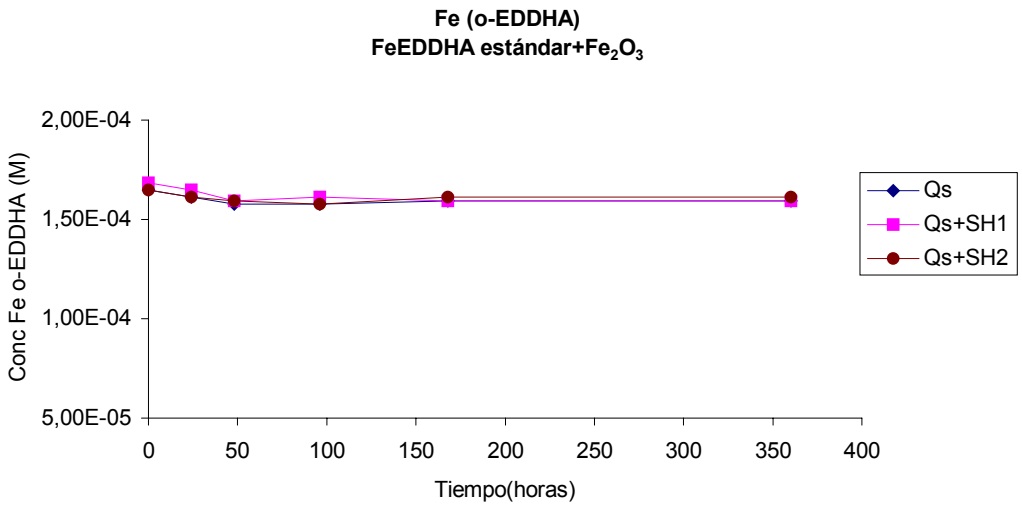


Fig.VI.13. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

Es de destacar que la interacción del óxido de Fe con las muestras que contienen SH, ha producido la movilización de este nutriente a la disolución (Fig.VI.14). Como se observa en la Fig.VI.14, el proceso de solubilización del Fe viene descrito por una curva Tipo 1, por lo que los datos experimentales (Fig.VI.14) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1) (Tabla.VI.11).

Cuando se comparan los valores de $[Fe]_{eq}$ que se han obtenido para cada una de las muestras en estudio (Tabla.VI.11), se encuentra que el contenido de Fe solubilizado por Qs es muy similar al del blanco. Por el contrario, en las disoluciones SH1 y SH2 y en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2, el valor de este parámetro se ha incrementado de forma significativa haciendo que la concentración de Fe alcanzado en el equilibrio sea unas 6 veces superior a la del blanco (Tabla.VI.11). Por tanto, las sustancias húmicas empleadas en este estudio, han sido capaces formar complejos estables de Fe, movilizándolo desde el sustrato a la disolución. Resultados que corroboran los encontrados por Albuzio et al. (1994), Brun

et al. (1994), Varanni y Pinton (1995), Chen (1996), Olmos (1998), Cesco et al. (2000) y Varanini y Pinton (2000).

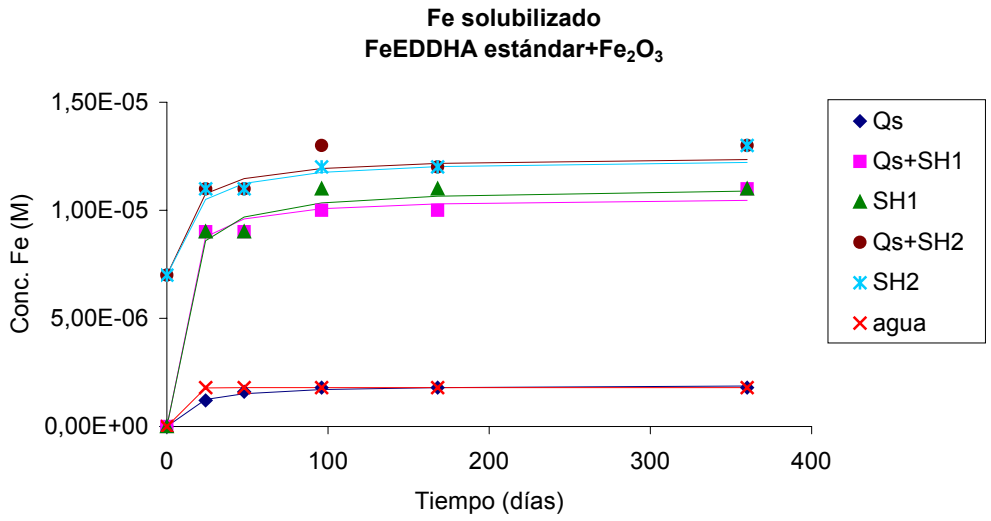


Fig.VI.14. Evolución de la concentración Fe solubilizado tras la interacción de Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.11. Parámetros cinéticos de la interacción con Fe_2O_3. Fe no (o-EDDHA).

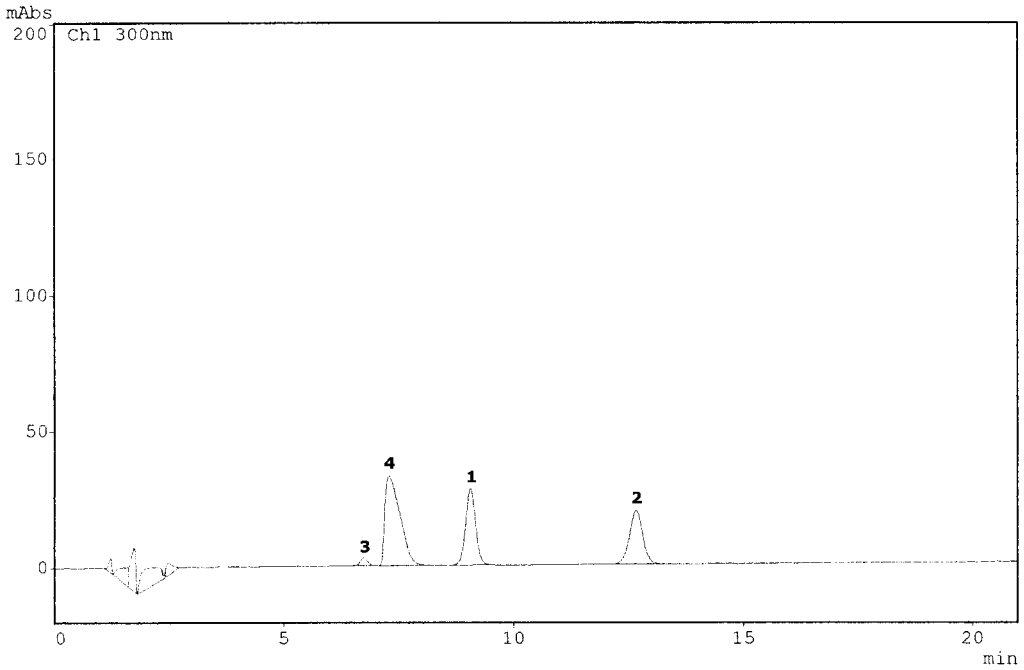
Muestra	$[Fe]_{eq}$ (M)x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs	0'193 ± 0'006	0'13 ± 0'03	15 ± 4	0'9899
Qs+SH1	1'06 ± 0'03	5 ± 2	2'0 ± 0'9	0'9933
Qs+SH2	1'3 ± 0'1	11 ± 6	1'2 ± 0'7	0'9611
SH1	1'11 ± 0'04	7 ± 2	1'6 ± 0'5	0'9899
SH2	1'24 ± 0'04	13 ± 4	1'0 ± 0'3	0'9875
H_2O	0'1798 ± 0'0003	0'14 ± 0'07	13 ± 6	0'9999

Cabe señalar que la concentración de Fe solublizada por la sustancia húmica SH2 es ligeramente superior a la de SH1 (Tabla.VI.11), lo que podría ser debido al hecho de que el porcentaje de ácido fúlvico en el primer caso es superior (Tabla.VI.1), y por tanto, su capacidad para formar complejos de Fe solubles podría ser mayor.

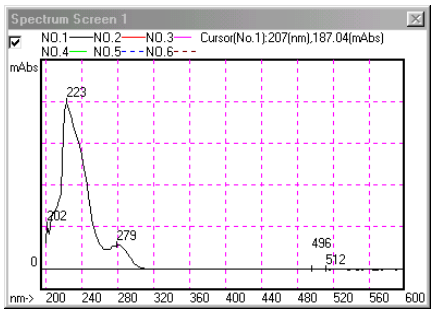
A la vista de los valores de $\tau_{1/2}$ obtenidos durante el proceso de solubilización del Fe en la diferentes muestras en estudio se deduce que la presencia de sustancias húmicas en las disoluciones SH1, SH2 y en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 ha provocado un incremento significativo del valor de este parámetro con respecto al blanco (Tabla.VI.11), no encontrando diferencias estádisticas entre dichas muestras a pesar de que se han empleado dos sustancias húmicas comerciales distintas (Tabla.VI.11). En relación a Qs, el $\tau_{1/2}$ es estadísticamente igual al del blanco (Tabla.VI.11).

Por otro lado, a partir del estudio cromatográfico de las muestras Qs, Qs+SH1, Qs+SH2 que han interaccionado con óxido de Fe amorfo, se han obtenido unos cromatogramas de HPLC en los que además de los picos correspondientes a los isómeros que constituyen el quelato (Picos 1 y 2), se observa un pico a 6’7 min (pico 3) y otro a 7’3 min (pico 4) (Fig.VI.15).

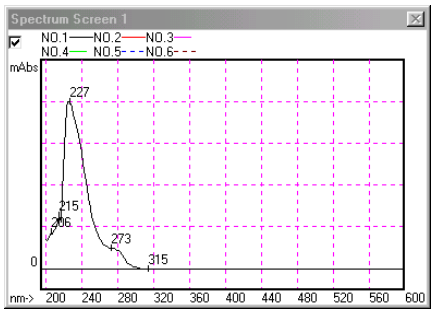
Del análisis de los espectros UV-Vis realizados a los picos 3 y 4 (Fig.VI.15), se llega a la conclusión de que no deben corresponder a ningún compuesto de Fe ya que en dichos espectros no se observa ningún máximo de absorbancia en la zona de 480 nm. En consecuencia, estos picos deben ser producidos por la presencia en disolución de impurezas procedentes de la síntesis del óxido de Fe amorfo.



Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	9'0	416780	$9'71 \cdot 10^{-5}$
2	meso	12'6	385010	$7'98 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**801790**	$\mathbf{1'77 \cdot 10^{-4}}$
3	--	6'7	31706	--
4	--	7'3	747368	--



Pico 3



Pico 4

Fig.VI.15. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución Qs+SH1 que ha interaccionado durante 24 horas con óxido de Fe amorfo. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Cuando las muestras preparadas con FeEDDHA comercial (Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2) se someten a interacción con óxido de Fe amorfo se observa que como ocurría para el quelato estándar, la concentración de Fe (o-EDDHA) permanece constante a lo largo de todo el ensayo (Fig.VI.16 y Tabla.IX.30 del Anexo.IX.3).

BIBLIOTECA VIRTUAL

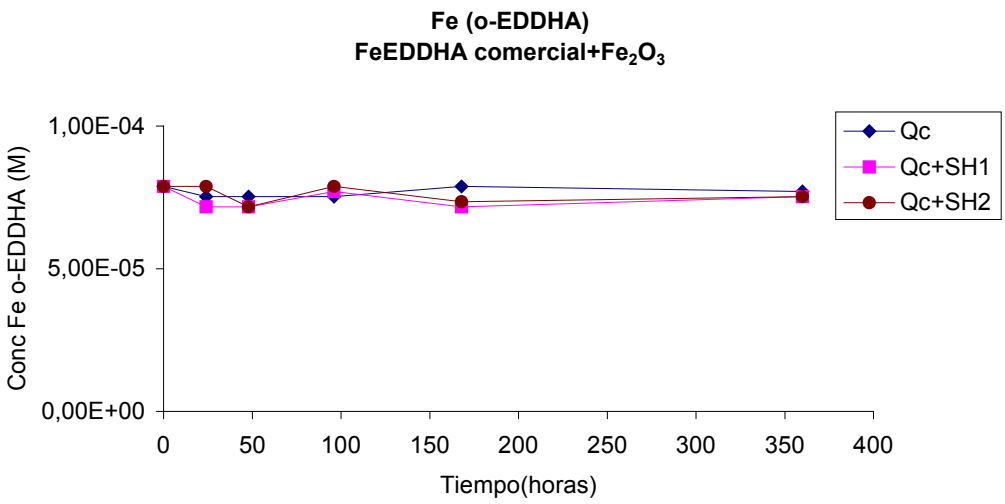


Fig.VI.16. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

En relación al Fe no (o-EDDHA), su concentración en las muestras Qc+SH1 y Qc+SH2 se ha incrementado ligeramente con respecto a Qc (Fig.VI.17). Este comportamiento confirma de nuevo el hecho de que las sustancias húmicas empleadas en este estudio pueden formar complejos con el Fe procedente del sustrato, aumentado la concentración de este nutriente en disolución.

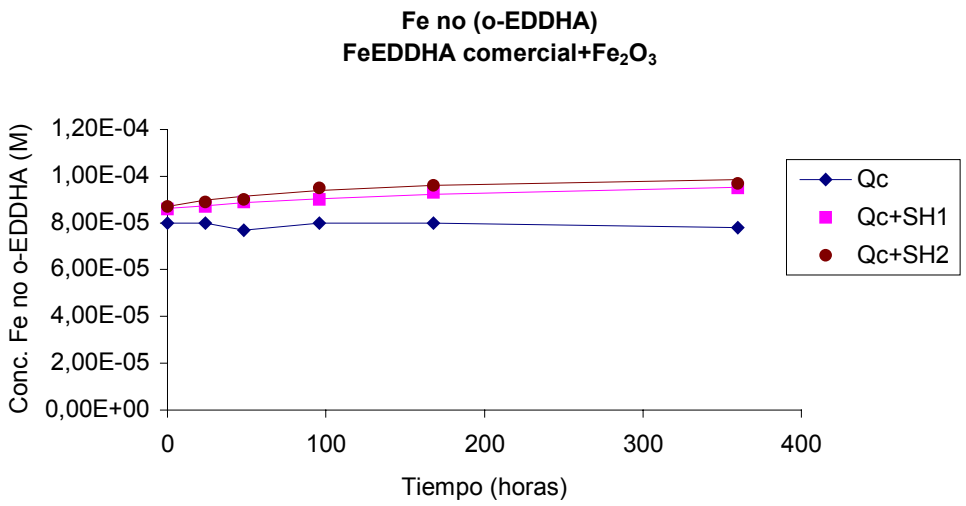


Fig.VI.17. Evolución de la concentración Fe solubilizado tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

A fin de establecer la cinética por la cual se produce el proceso de solubilización de Fe en las muestras Qc+SH1 y Qc+SH2, los datos mostrados en la Fig.VI.17 se ajustaron a la siguiente ecuación hiperbólica:

$$[\mathbf{Fe}] = [\mathbf{Fe}]_0 + \left(\frac{[\mathbf{Fe}]_{\mathbf{sol}} \cdot \mathbf{t}}{\tau_{1/2} + \mathbf{t}} \right)$$

donde, [Fe] es la concentración de Fe en disolución, t es el tiempo de interacción, $[Fe]_0$ es el contenido de Fe no (o-EDDHA) que había inicialmente en disolución, $[Fe]_{sol}$ es la concentración de Fe que se ha solubilizado tras la interacción y $\tau_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la concentración de Fe solubilizado sea la mitad de la que se alcanzará en el equilibrio.

De acuerdo con los valores $[Fe]_{sol}$ calculados para Qc+SH1 y Qc+SH2 (Tabla.VI.12), la concentración de Fe solubilizado en las dos mezclas

quelato+sustancia húmica es muy similar a la obtenida en SH1 y SH2, no observándose diferencias estadísticas entre los valores de este parámetro en Qc+SH1 y Qc+SH2. Además es de destacar que dichos valores coinciden con los encontrados en las mezclas preparadas con FeEDDHA estándar (Qs+SH1 y Qs+SH2) (Tabla.VI.11).

Tabla.VI.12. Parámetros cinéticos de la interacción con Fe_2O_3.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{sol}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M)x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc	8,02	0'0	7'99	∞	0'0	--
Qc+SH1	8'61 ± 0'04	1'6 ± 0'3	10,2 ± 0'3	260 ± 90	0'6 ± 0'3	0'9895
Qc+SH2	8'7 ± 0'1	1'5 ± 0'3	10'2 ± 0'4	110 ± 80	1 ± 1	0'9323
SH1	0'00	1'11 ± 0'04	--	7 ± 2	16 ± 5	0'9899
SH2	0'00	1'24 ± 0'04	--	13 ± 4	10 ± 3	0'9875
H_2O	0'00	0'1798± 0'0003	--	0'14 ± 0'07	130 ± 60	0'9999

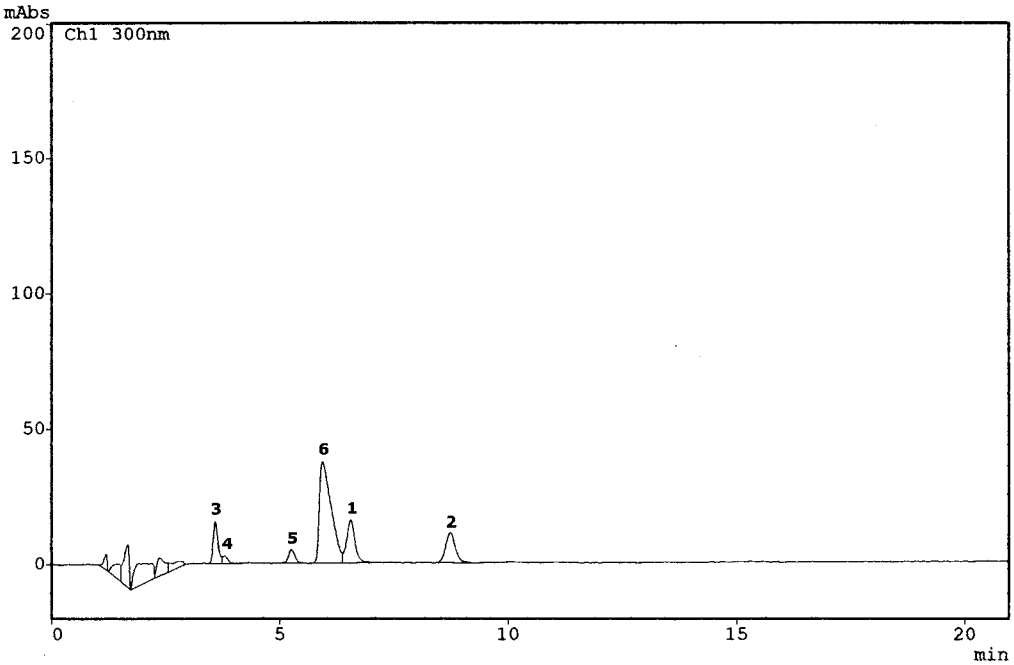
En relación al valor de $\tau_{1/2}$ destacar que tanto en SH1 y SH2 como en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2, el valor de este parámetro es muy superior al del blanco. Sin embargo, a diferencia del comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la presencia del quelato comercial en Qc+SH1 y Qc+SH2 ha provocado un importante incremento del valor de $\tau_{1/2}$ con respecto las disoluciones SH1 y SH2. Este hecho ha dado lugar a que la velocidad de solubilización del Fe en dichas mezclas sea estadísticamente menor que en las disoluciones que sólo contienen sustancias húmicas y que en el blanco.

Cuando se compara el valor de $\tau_{1/2}$ que se ha obtenido para las dos mezclas quelato+sustancia húmica se encuentra que en Qc+SH1 es superior al doble del que presenta Qc+SH2, sin embargo, el alto valor que alcanza la desviación estándar en ambos casos, da lugar a que no existan diferencias estádisticas entre estas dos muestras (Tabla.VI.12). Este mismo

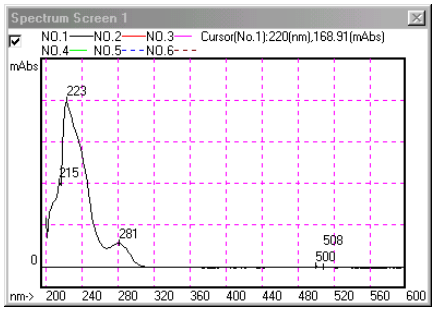
comportamiento también se observa en las disoluciones SH1 y SH2 (Tabla.VI.12).

Por otro lado, cuando se analizan los cromatogramas de HPLC de las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con el óxido de Fe amorfo (Fig.VI.18) se observa que aparecen los picos de los isómeros que componen el quelato, a 6'5 min el isómero d,l-racémico (pico 1) y a 8'7 min el meso (pico 2), los picos correspondientes a los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial (picos 3 y 4) (estos picos no aparecen en las mezclas Qc+SH1), un pico a 5'2 min (pico 5) y otro a 5'9 min (pico 6). Tras analizar el espectro UV-Vis realizado a cada uno de ellos (Fig.VI.18), se observa que los picos 4 y 5 coinciden con los picos 3 y 4 obtenidos en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que habían interaccionado con óxido de Fe amorfo (Fig.VI.15), los cuales puedan ser debidos a diferentes impurezas procedentes de la síntesis del óxido.

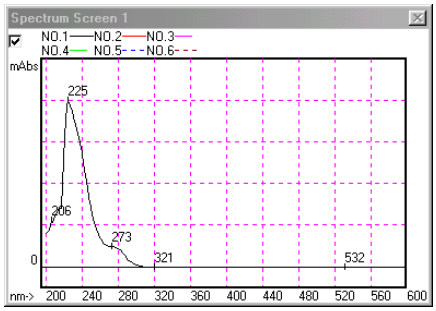
Con respecto a la evolución de los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial, señalar que permanecen estables tras 360 horas de interacción, de lo que se deduce que al contrario de los ocurrido para con $CaCO_3$, estos compuestos apenas presentan reactividad frente el óxido de Fe amorfo.



Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'5	194304	$4'62 \cdot 10^{-5}$
2	meso	8'7	157119	$3'73 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**351424**	$\mathbf{8'35 \cdot 10^{-5}}$
3	--	3'6	115567	--
4	--	3'8	22469	--
5	--	5'2	48533	--
6	--	5'9	675519	--



Pico 4



Pico 5

Fig.VI.18. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución Qc+SH2 que ha interaccionado durante 168 horas con óxido de Fe amorfo. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso; Picos 3 y 4: impurezas.

- **Interacción con Hematita.**

FeEDDHA estándar

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

A diferencia del comportamiento observado para el óxido de Fe amorfo, la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con hematita produce una pequeña reducción en la concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución con el paso del tiempo (Fig.VI.19 y Tabla.IX.32 del Anexo.IX.3), la cual es debida básicamente a la pérdida de isómero meso (Fig.VI.20 y Tabla.IX.33 del Anexos.IX.3). En consecuencia, la reactividad del quelato estándar frente esta fracción del suelo es superior a la encontrada frente al óxido de Fe amorfo empleado en este estudio. La justificación de este comportamiento está en los valores de pH que las disoluciones alcanzan tras el ensayo de agitación. Así, para el óxido de Fe amorfo, el pH de las muestras se encuentra en un intervalo entre 8'5-9'0. Este valor de pH está por encima de su punto isóelectrico (pH 8'1, Kinniburgh et al., 1975) y por tanto, la superficie del sustrato debe estar cargada negativamente y la adsorción del quelato es prácticamente nula (Hernández-Apaolaza y Lucena, 2001). Por el contrario, como el pH en las disoluciones de hematita se encuentra en un intervalo entre 5'0 y 6'0, y su punto isóelectrico oscila entre 7'5 y 9'3 (Atkinson et al., 1967 y Breeuwsma, 1973), su superficie está cargada positivamente y la adsorción de un anión como el quelato FeEDDHA se ve favorecida.

A fin de determinar la cinética del proceso de adsorción del FeEDDHA sobre la superfice de la hematita, los datos experimentales (Tablas.IX.32 y IX.33 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1), obteniendo los parámetros cinéticos que se recogen en las Tablas.VI.13 y VI.14.

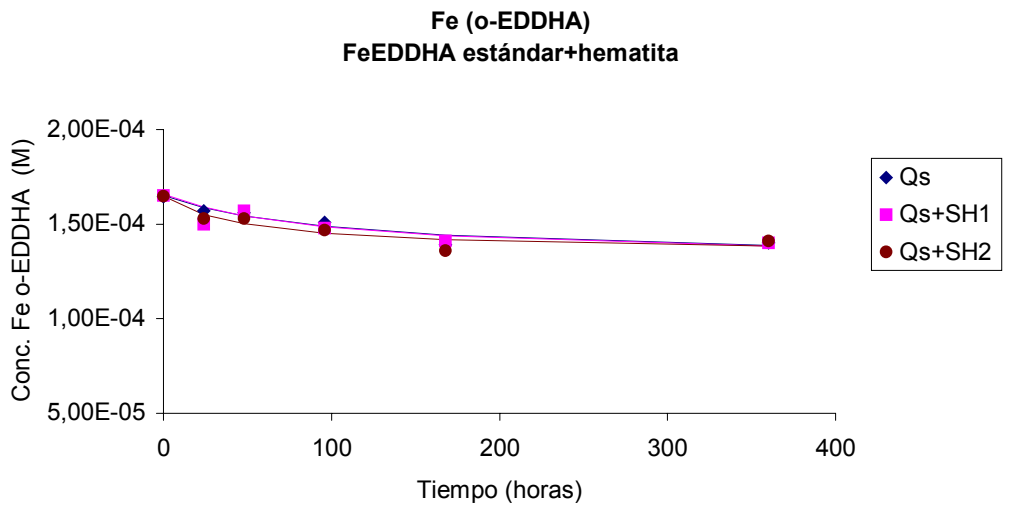


Fig.VI.19. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.13. Parámetros cinéticos de la interacción de Qs, Qs+SH1, Qs+SH2 con hematita. Fe (o-EDDHA).

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{des}$ (M) x 10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qs	1'61 ± 0'03	0'38 ± 0'09	1'2± 0'1	300 ± 150	1'3 ± 0'2	0'9803
Qs+SH1	1'65 ± 0'03	0'35 ± 0'07	1'3 ± 0'1	100 ± 60	3 ± 3	0'9602
Qs+SH2	1'64 ± 0'03	0'28 ± 0'04	1'36 ±0'07	50 ± 20	6 ± 3	0'9506

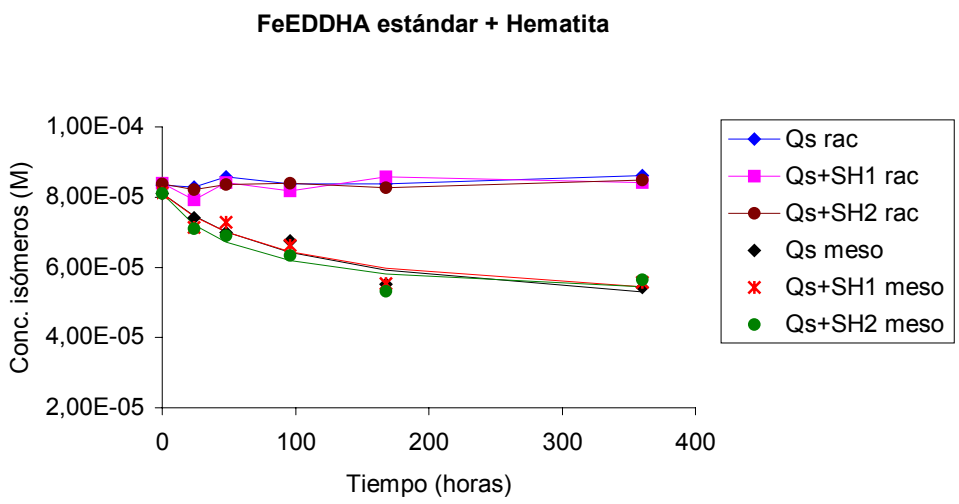


Fig.VI.20. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con hematita.

Tabla.VI.14 Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de d,l-racémico y meso para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con hematita.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qs rac	8'35	0'0	8'35	∞	0'0	--
Qs+SH1 rac	8'39	0'0	8'35	∞	0'0	--
Qs+SH2 rac	8'38	0'0	8'35	∞	0'0	--
Qs meso	8'1 ± 0'3	3'7 ± 0'7	4 ± 1	120 ± 10	1 ± 1	0'9496
Qs+SH1 meso	8'1 ± 0'3	3'4 ± 0'8	5 ± 1	100 ± 70	3 ± 3	0'9197
Qs+SH2 meso	8'1 ± 0'3	3'1 ± 0'6	5'0 ± 0'9	60 ± 40	5 ± 1	0'9313

Cuando se comparan los valores de $[Fe]_{eq}$ de las diferentes muestras en estudio se observa que no existen diferencias estadísticas entre ellas, por lo que la presencia de sustancias húmicas en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 no reduce las pérdidas de Fe (o-EDDHA) producidas tras la interacción con hematita. Sin embargo, la sustancia húmica SH2 sí afecta al valor de $\tau_{1/2}$, de forma que en Qs+SH2, este valor se reduce con respecto al

de Qs, y en consecuencia, la velocidad de pérdida del Fe (o-EDDHA) en dicha mezcla es estadísticamente superior a la de la disolución que sólo contiene quelato (Tabla.VI.13 y VI.14). Por el contrario, la presencia de SH1 en la mezcla Qs+SH1, no parece influir en la velocidad de reacción entre la hematita y el quelato, ya que no existen diferencias estadísticas entre los valores de $\tau_{1/2}$ de Qs+SH1 y de Qs (Tabla.VI.13 y VI.14).

Con referencia a los $\tau_{1/2}$ que presentan las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 es importante destacar que son bastante elevados, por lo que la pérdida de Fe debe ser muy lenta y la cinética del proceso no debe estar muy favorecida (Tabla.VI.13 y VI.14).

Por otro lado, en contraste con lo ocurrido para el óxido de Fe amorfo, el ensayo de agitación entre la hematita y las diferentes muestras en estudio no ha producido la solubilización de Fe procedente del sustrato (Tabla.IX.34 del Anexo.IX.3), lo que puede ser debido a que la hematita, por su mayor grado de cristalización, sea menos soluble.

FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Como se observa en la Fig.VI.21, la interacción de la hematita con las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 origina un descenso de la concentración de Fe (o-EDDHA), el cual es debido a la pérdida de Fe en forma de isómero meso mientras que la adsorción del isómero d,l-racémico resulta despreciable (Fig.VI.22). Este comportamiento coincide con el encontrado para las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar.

Por el valor de pH que alcanzan las disoluciones tras el ensayo de agitación (pH 5-6) la superficie de la hematita debe estar cargada positivamente y por tanto, sería lógico que el isómero que sufriese una mayor retención fuese el más ácido, es decir, el de mayor constante de

estabilidad, sin embargo se produce el efecto contrario (Fig.VI.22). Hernández-Apaolaza y Lucena (2001) señalan que el hecho de que se retenga el isómero menos estable es debido a que el proceso de adsorción se produce a través de la ruptura del anillo formado por el quelante alrededor del hierro y la posterior interacción de los grupos liberados con las cargas positivas de la hematita.

A partir del ajuste de los datos experimentales recogidos en las Fig.VI.21 y VI.22 (Tabla.IX.35 y IX.36 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) se han calculado los parámetros cinéticos que describen el proceso de adsorción del quelato comercial sobre la superficie de sustrato (Tabla.VI.15 y VI.16).

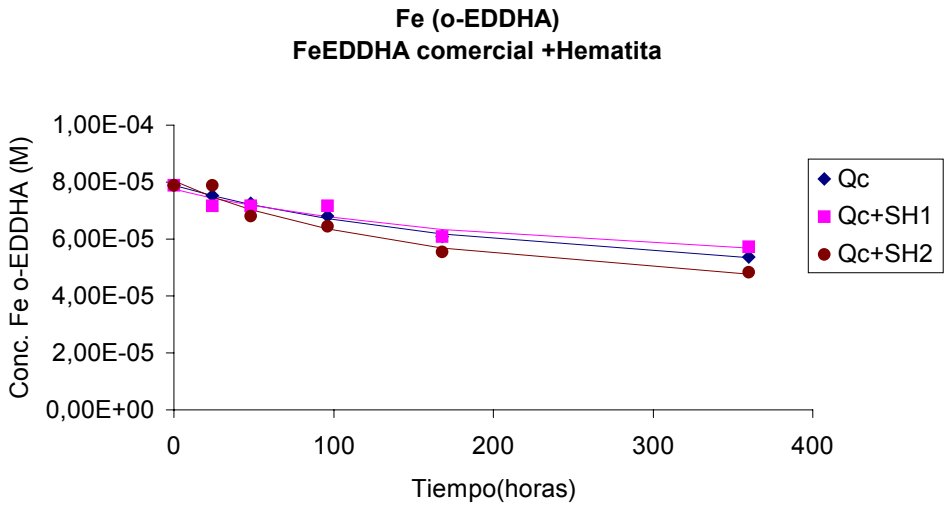


Fig.VI.21. Evolución de la concentración Fe quelado tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.15. Parámetros cinéticos de la interacción de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 hematita. Fe (o-EDDHA).

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{des}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x 10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc	7'89 ± 0'06	4'5 ± 0'4	3'4 ± 0'5	270 ± 60	1'7 ± 0'5	0,9964
Qc+SH1	7'8 ± 0'2	3'4 ± 0'9	4 ± 1	200 ± 100	2 ± 2	0,9510
Qc+SH2	8'0 ± 0'2	4'8 ± 0'8	3 ± 1	190 ± 80	3 ± 1	0,9799

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

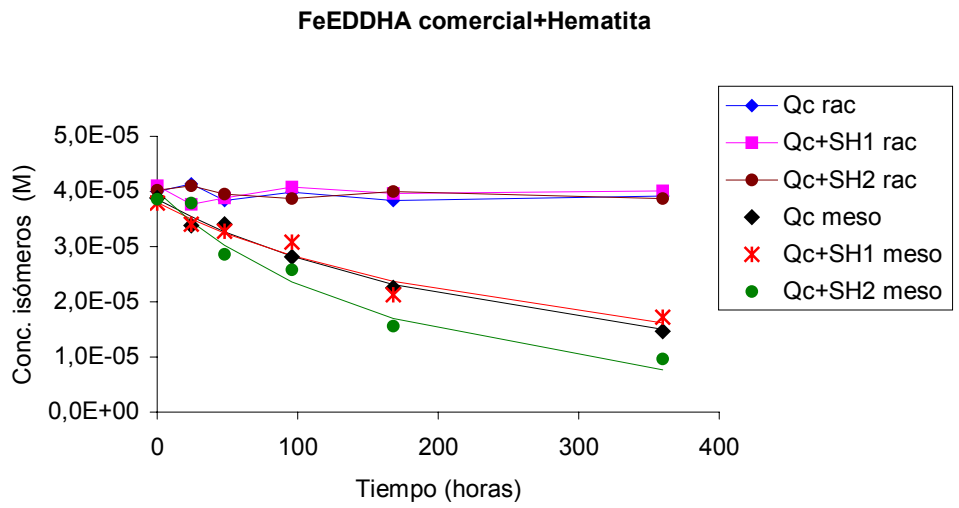


Fig.VI.22. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con hematita.

Tabla.VI.16. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con hematita.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc rac	4'0 ± 0'1	0'0	4'0	∞	--	--
Qc+SH1 rac	4'1 ± 0'2	0'0	4'1	∞	--	--
Qc+SH2 rac	4'0 ± 0'2	0'0	4'1	∞	--	--
Qc meso	3'83 ± 0'09	4'4 ± 0'8	-0'6 ± 0'9	300 ±100	3 ± 3	0'9896
Qc+SH1 meso	3'8 ± 0'2	4'0 ± 0'2	-0'2 ± 0'4	300 ±200	3 ± 3	0'9758
Qs+SH2 meso	4'0 ± 0'2	5 ± 1	-1 ± 1	200± 100	5 ± 4	0'9699

BIBLIOTECA VIRTUAL

Del estudio de estos datos se desprende que las pérdidas Fe (o-EDDHA) que sufren las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con hematita, son estadísticamente iguales a las encontradas para Qc, lo que es indicativo de que la presencia de sustancias húmicas en el medio no reduce la adsorción del FeEDDHA sobre la superficie de este material edáfico y en consecuencia, no mejora la efectividad que este quelato tiene como fuente de Fe para las plantas.

En contrate con el comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la existencia de sustancias húmicas en Qc+SH1 y Qc+SH2 tampoco influye en los valores de $\tau_{1/2}$, no encontrándose diferencias estadísticas entre las velocidades de reacción de dichas mezclas y la de la disolución que únicamente contiene quelato. Este comportamiento es debido a que por los elevados valores de desviación estándar que presentan los $\tau_{1/2}$ de las diferentes muestras en estudio, no se puede considerar que dichos parámetros sean estadísticamente diferentes.

Del mismo modo que para las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (Tabla.VI.13), los valores de $\tau_{1/2}$ son elevados por lo que a pesar de las pérdidas, el proceso es lento (Tabla.VI.15 y VI.16).

Por otro lado, cabe destacar que la retención del Fe no (o-EDDHA) sobre la superficie de la hematita es muy elevada (Fig.VI.23) comportamiento que difiere del observado cuando la interacción tenía lugar con el óxido de Fe amorfo.

Para determinar la cinética de pérdida del Fe no (o-EDDHA) en las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2, los datos experimentales (Fig.VI.23) se ajustaron a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos calculados se muestran en la Tabla.VI.17.

De acuerdo con los resultados expuestos en la Fig.VI.23 y en la Tabla.VI.17, la presencia de SH2 en la mezcla Qc+SH2 ha incrementado ligeramente la concentración de Fe que permanece en el equilibrio ($[Fe]_{eq}$) y la velocidad a la que tiene lugar la reacción entre este nutriente y el sustrato. Por el contrario, el comportamiento desarrollado en Qc+SH1 es estadísticamente igual al de Qc, por lo que SH1 no influye en el proceso de reacción entre el quelato comercial y la hematita (Tabla.VI.17).

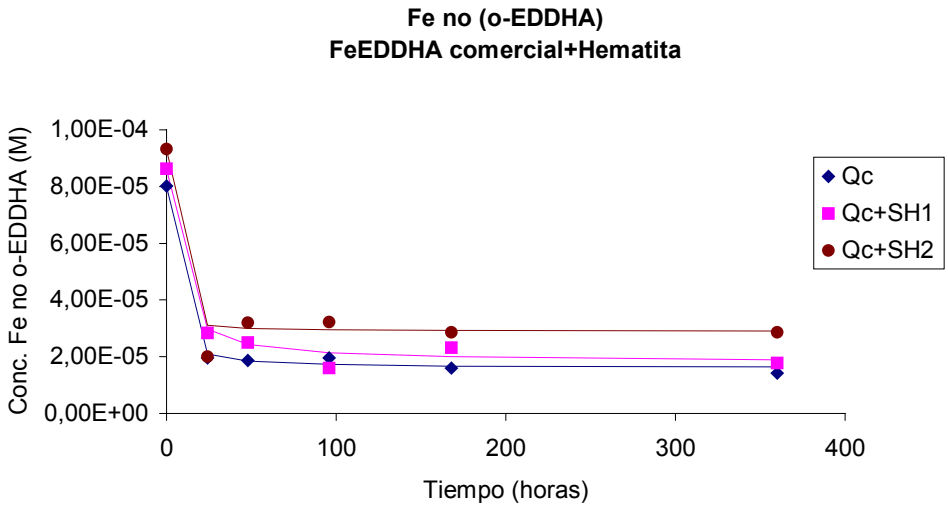


Fig.VI.23. Evolución de la concentración Fe no (o-EDDHA) tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.17. Parámetros cinéticos de la interacción de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 hematita. Fe no (o-EDDHA).

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{des}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x 10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	8'0 ± 0'2	6'4 ± 0'2	1'6 ± 0'4	2 ± 1	3 ± 2	0,9965
Qc+SH1	8'6 ± 0'2	6'8 ± 0'4	1'8 ± 0'6	5 ± 2	1'4 ± 0'6	0,9891
Qc+SH2	9'3 ± 0'1	6'4 ± 0'2	2'9 ± 0'3	0'8 ± 0'1	8 ± 1	0,9984

Cuando se comparan los valores de $\tau_{1/2}$ que describen la evolución del Fe (o-EDDHA) (Tabla.VI.15) con los calculados para el Fe no (o-EDDHA) (Tabla.VI.17) se encuentra que en el primer caso son muy superiores. Estas diferencias son indicativo de que el Fe (o-EDDHA) presenta una menor reactividad que el Fe no (o-EDDHA) frente a esta fracción del suelo.

Por otro lado, es de señalar que en los cromatogramas de HPLC de las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con hematita (no se incluye figura), sólo aparecen los picos de los isómeros del quelato Fe (o-EDDHA), de lo que se deduce que a diferencia de lo ocurrido para el óxido de hierro amorfo, los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene este quelato comercial han debido reaccionar con dicho sustrato.

Conclusiones.

Tras analizar los resultados obtenidos hasta el momento se llega a la conclusión de que:

- Los quelatos FeEDDHA empleados en este estudio son mucho más reactivos frente a la hematita que frente al óxido de Fe amorfo debido a que a los valores de pH que alcanzan las disoluciones tras la interacción, la adsorción de un anión como el quelato FeEDDHA está más favorecida en el caso de la hematita.

- La interacción de los quelatos estándar y comercial con hematita provoca un descenso en el contenido de Fe (o-EDDHA), el cual es debido fundamentalmente a la pérdida de isómero meso mientras que la adsorción de d,l-racémico es despreciable.

- La presencia de sustancias húmicas en las mezclas Q+SH1 y Q+SH2 no reduce las pérdidas de Fe (o-EDDHA) aunque SH2 sí influye en la velocidad a la que tiene lugar este proceso.

- Las sustancias húmicas empleadas en este ensayo son capaces de solubilizar Fe procedente del óxido de Fe amorfo incrementando la concentración de este nutriente en la disolución. Por el contrario, cuando estos compuestos interaccionan con la hematita no se produce la movilización de Fe.

- El Fe no (o-EDDHA) así como los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial, apenas presentan reactividad frente al óxido de Fe amorfo sin embargo, la retención de estos compuestos sobre la superfice de la hematita es muy elevada.

VI.2.2.3. Interacción con Óxido de Cu.

FeEDDHA estándar

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En las Fig.VI.24. y VI.25 se muestra la evolución del contenido de Fe (o-EDDHA) en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con el óxido de Cu sintetizado en el laboratorio. En ellas se observa que durante las primeras horas de contacto, la reactividad de estas muestras frente al sustrato es elevada, ya que las perdidas de quelato en disolución han sido notables. Pasado este tiempo, la concentración de Fe se mantiene prácticamente constante alcanzando el equilibrio.

Es de destacar que la reducción en el contenido de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución, es debida básicamente a la descomposición del isómero meso mientras que el d,l-racémico permanece estable (Fig.IV.25).

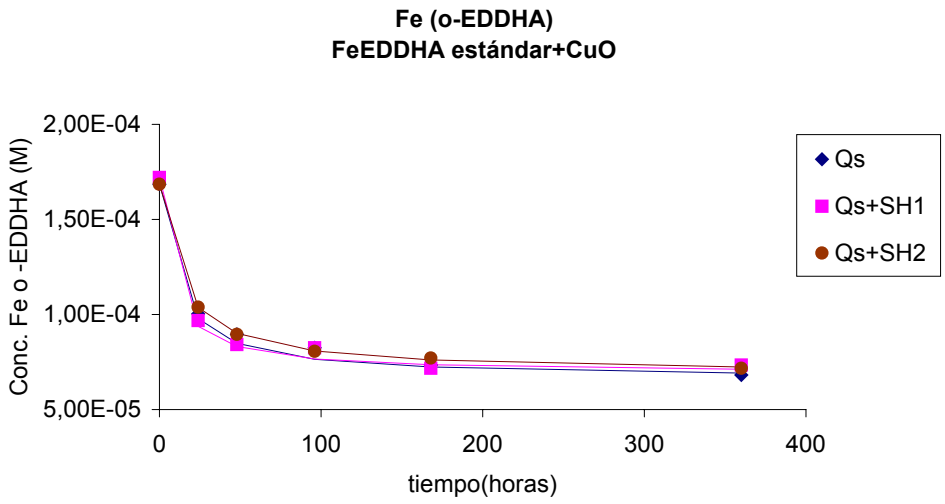


Fig.VI.24. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

A fin de determinar los parámetros cinéticos que describen el proceso de pérdida del Fe (o-EDDHA) en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 durante el ensayo de agitación con óxido de Cu, los datos experimentales (Fig.VI.24 y VI.25 y Tablas.IX.38 y IX.39 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1). Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas.VI.18 y VI.19.

Tabla.VI.18 Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs	1'68 ± 0'05	1'02 ± 0'07	6'6 ± 0'1	11 ± 3	0'93 ± 0'03	0'9876
Qs+SH1	1'72 ± 0'04	1'03 ± 0'05	6'9 ± 0'9	8 ± 2	1'3 ± 0'4	0'9945
Qs+SH2	1'68 ± 0'07	0'98 ± 0'09	7'0 ± 0'1	10 ± 4	1'0 ± 0'5	0'9765

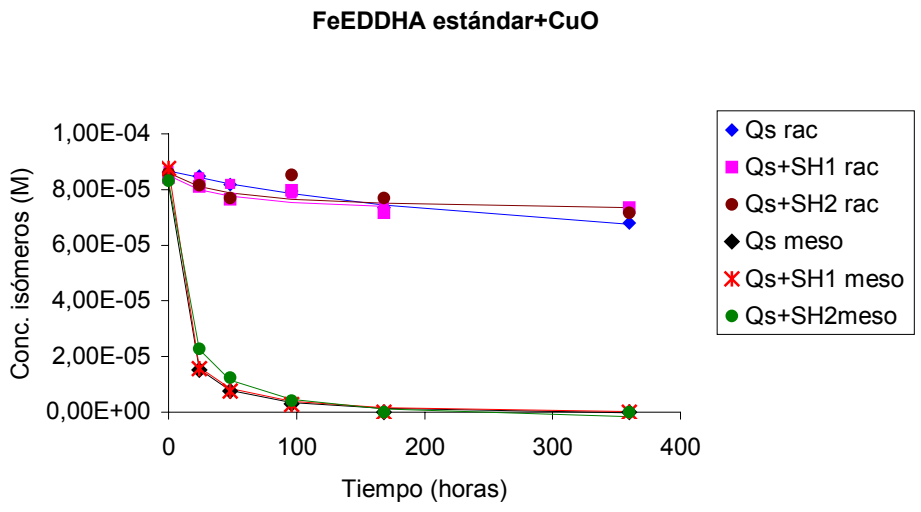


Fig.VI.25. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

Tabla.VI.19. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de d,l-racémico y meso para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs rac	8'67 ± 0'08	3'7 ± 0'7	5'0 ± 0'7	338±138	0'11±0'07	0'9883
Qs+SH1 rac	8'5 ± 0'2	1'4 ± 0'3	7'1 ± 0'5	43 ± 31	0'3 ± 0'1	0'9299
Qs+SH2 rac	8'6 ± 0'2	1'4 ± 0'4	7'2 ± 0'6	46 ± 39	0'3 ± 0'1	0'9043
Qs meso	8'18 ± 0'06	8'39 ± 0'08	0'2 ± 0'1	6'2 ± 0'4	13 ± 1	0'9998
Qs+SH1meso	8'76 ± 0'07	8'99 ± 0'08	0'2 ± 0'2	5'9 ± 0'3	15 ± 1	0'9998
Qs+SH2meso	8'3 ± 0'1	8'7 ± 0'1	0'4 ± 0'2	10'5 ± 0'9	8'3 ± 0'8	0'9992

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Del análisis de los datos expuestos en la Tabla.VI.18, se deduce que los valores de $[Fe]_{des}$ en Qs+SH1 y Qs+SH2 son estadísticamente iguales a los de Qs, y que en consecuencia, las mezclas quelato+sustancia húmica no reducen las pérdidas de Fe (o-EDDHA) tras el ensayo de agitación. Además, la presencia de sustancias húmicas en Qs+SH1 y Qs+SH2, tampoco alteran el valor de $\tau_{1/2}$ con respecto a Qs y por tanto, no causan modificaciones en la velocidad con que el quelato desaparece de la disolución (Tabla.VI.18).

Cuando se trata el comportamiento de cada isómero por separado se observa que en el caso del meso, no existen diferencias significativas en la concentración que alcanza el equilibrio ($[Fe]_{eq}$) en las mezclas y en Qs (Tabla.IV.19). Sin embargo, la presencia de SH2 hace que el valor de $\tau_{1/2}$ se incremente con respecto al de la disolución de quelato (Qs) y por consiguiente, que la velocidad de reacción del FeEDDHA estándar con el sustrato se reduzca (Tabla.VI.19).

En relación al isómero d,l-racémico destacar el hecho de que en las mezclas quelato+sustancias húmica, la concentración de este isómero en el equilibrio ($[Fe]_{eq}$) es estadísticamente superior a la de Qs, por lo que SH1 y SH2 han debido reducir la competencia que existe entre el Cu y el Fe, incrementando la estabilidad del quelato FeEDDHA estándar. Del mismo

modo, las sustancias húmicas SH1 y SH2 también han influido en el valor de $\tau_{1/2}$ que las mezclas alcanzan tras el ensayo de agitación. Así, en Qs+SH1 y Qs+SH2 el valor de este parámetro es estadísticamente inferior al de la disolución Qs.

Estudios realizados por Hernández-Apaolaza (1997) ponen de manifiesto que las pérdidas de FeEDDHA sufridas tras la interacción con óxido de Cu, son fundamentalmente debidas al desplazamiento del Fe por el Cu solubilizado. Por tanto, para determinar si la competencia entre el Fe y Cu ha dado lugar a la formación de CuEDDHA en la disolución, se realizó un estudio cromatográfico. En los cromatogramas de HPLC de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con CuO durante 24 y 48 horas, únicamente se encuentran los picos de los isómeros que componen el quelato Fe (o-EDDHA) (Picos 1 y 2) (Fig.VI.26.A). Mientras que en los de las muestras sometidas a 96, 168 y 360 horas de interacción, se produce la formación de un nuevo pico a 3'6 min (pico 3) (Fig.VI.26B), cuya área aumenta a medida que lo hace el tiempo de contacto con el sustrato. Para poder identificar el compuesto que da origen al pico 3, se realizó un barrido en el espectro UV-Vis, el cual coincide con el del patrón de CuEDDHA (Fig.IV.2 Experiencia I). En consecuencia, la interacción del quelato FeEDDHA estándar con el óxido de cobre empleado en el estudio ha dado lugar a la formación del quelato CuEDDHA en disolución confirmándose que las pérdidas de FeEDDHA son producidas por el desplazamiento del Fe por el Cu.

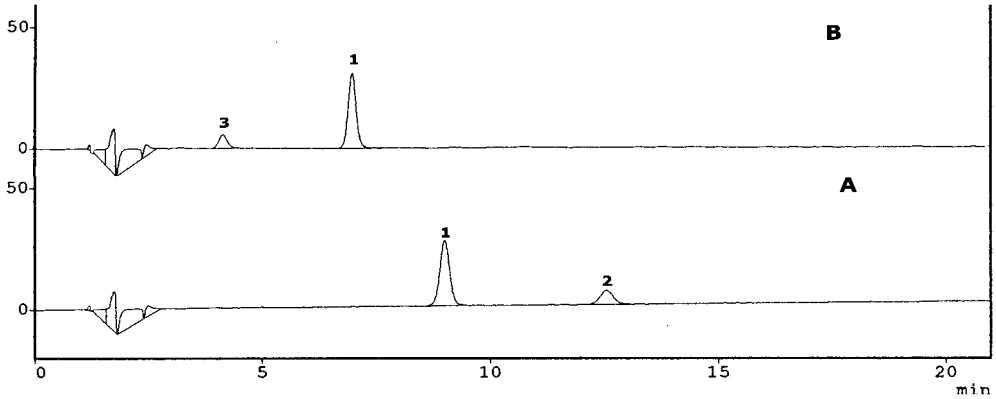
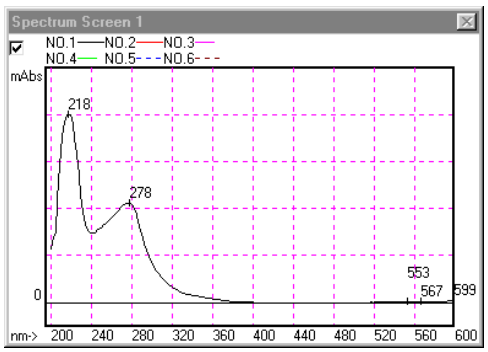


FIGURA A 24 h	Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
	1	d,l-racémico	9'0	399779	$7'80 \cdot 10^{-5}$
	2	meso	15'5	111260	$2'17 \cdot 10^{-5}$
	1+2	**Total**	--	**511039**	$\mathbf{9'97 \cdot 10^{-5}}$
FIGURA B 168 h	**Pico**	**Isómero**	**Tiempo (min)**	**Área**	**Concentración (M)**
	3	--	3'6	41181,5	--
	1	d,l-racémico	6'9	392745	$7'31 \cdot 10^{-5}$



Pico 3 cromatograma B

Fig.VI.26. Cromatogramas de HPLC. A: correspondiente a la interacción de Qs+SH2 con óxido de Cu durante 24 horas (Pico 1: isómero d,l-racémcio; Pico 2: isómero meso). B: correspondiente a la interacción de Qs+SH2 con óxido de Cu durante 168 horas (Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 3:CuEDDHA).

Es de señalar que la reducción de la concentración de FeEDDHA en disolución, puede que no sea únicamente provocada por la competencia entre el Fe y el Cu por el agente quelante (o-EDDHA), sino que parte de ese quelato también se retenga sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, por la metodología empleada en este estudio, no es posible determinar en que medida las pérdidas de FeEDDHA son consecuencia de la descomposición del quelato, ni cuales son debidas a procesos de retención superficial, en el caso de que se hayan producido.

Por otro lado, cuando se analiza la evolución del Fe total medido por espectrofotometría de Absorción atómica (Fe (o-EDDHA) +Fe no (o-EDDHA)) en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (Fig.IV.27), se observa que coincide con la del Fe (o-EDDHA) (Fig.IV.24). De acuerdo con los resultados mostrados en las Tabla.IV.18 y IV.20, el contenido de Fe total en el equilibrio es estadísticamente igual al de Fe quelado, siendo la velocidad de reacción con el sustrato similar en ambos casos. Esto implica que si ha tenido lugar un desplazamiento del Fe por el Cu, una vez el hierro se encuentre libre en disolución, precipitará sobre la superficie del sustrato de forma instantánea, lo que puede ser factible ya que a los valores de pH alcanzados por las disoluciones (pH 8), el Fe^{3+} no es estable.

En la Tabla.VI.20 se recogen los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales (Fig.VI.27 y Tabla.IX.40 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1). En ella se observa que la presencia de sustancias húmicas en la disolución, no reduce las pérdidas del Fe que pueda quedar libre en la disolución una vez se haya descompuesto el quelato FeEDDHA, ni tampoco influye en la velocidad a la que tiene lugar dicho proceso (Tabla.VI.20).

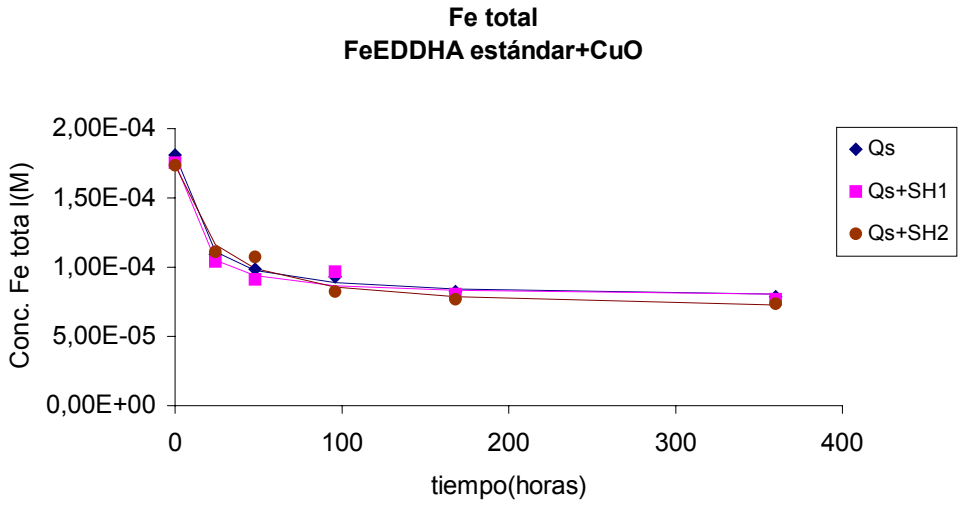


Fig.VI.27. Variación de la concentración de Fe total frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

Tabla.VI.20. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe total para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) 10^5	R^2
Qs	1'81 ± 0'03	1'03 ± 0'04	7'8 ± 0'7	12 ± 2	0'9 ± 0'2	0'9956
Qs+SH1	1'75 ± 0'06	0'97 ± 0'08	8 ± 1	9 ± 4	1'1 ± 0'5	0'9806
Qs+SH2	1'7 ± 0'1	1'0 ± 0'2	7 ± 3	13 ± 8	0'8 ± 0'6	0'9298

Evolución de la concentración de Cu con el tiempo.

Además de determinar la evolución de Fe en disolución también se estableció la cantidad de Cu solubilizado cuando las muestras en estudio entran en contacto con el óxido de Cu (Fig.VI.28).

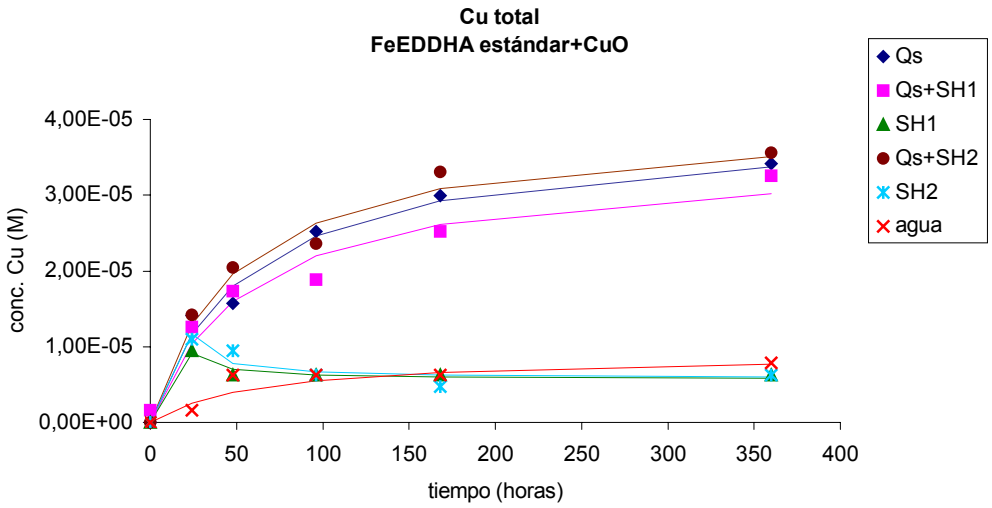


Fig.VI.28. Variación de la concentración de Cu frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con óxido de Cu.

Como se observa en la Fig.VI.28, mientras que el proceso de solubilización del Cu en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 viene descrito por una curva Tipo 1, el comportamiento desarrollado por las muestras que únicamente contienen sustancias húmicas (SH1 y SH2) se ajusta a una curva Tipo 2 en la que durante las primeras 24 horas de interacción, la concentración de Cu aumenta hasta alcanzar un máximo (zona A) para después ir disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de contacto con el sustrato (zona B).

Por los resultados mostrados en la Fig.VI.28, la cantidad de Cu movilizada por Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 es muy superior a la máxima concentración alcanzada por la de las disoluciones SH1, SH2 y por el blanco, indicando que en las muestras preparadas con FeEDDHA estándar, el Cu reacciona preferentemente con el agente quelante (o-EDDHA).

Los datos experimentales correspondientes a las disoluciones Qs, Qs+SH1, Qs+SH2 y al blanco (Fig.VI.28 y Tabla.IX.41 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1) mientras que los de las muestras SH1 y SH2 se ajustaron a la ecuación (VI.14) (Apartado.VI.2.1.1). Cabe señalar que el estudio cinético en SH1 y SH2, únicamente se centró en la zona B de la curva ya que en la zona A, no es posible realizarlo pues sólo existe una medida experimental.

Tabla.VI.21. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Cu para Qs, Qs+SH1, SH1, Qs+SH2, SH2 y agua tras interacción con CuO

Muestra	$[Cu]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qs	3'9 ± 0'2	60 ± 10	7 ± 2	0'9845
Qs+SH1	3'5 ± 0'4	60 ± 20	6 ± 3	0'9566
Qs+SH2	4'0 ± 0'2	50 ± 10	8 ± 2	0'9837
SH1	0'57 ± 0'03	--	6 ± 2	0'9816
SH2	0'58 ± 0'06	--	5 ± 3	0'9229
H_2O	0'9 ± 0'1	60 ± 20	1'5 ± 0'7	0'9538

A partir de los parámetros cinéticos recogidos en la Tabla.VI.21 se deduce que el proceso de solubilización de Cu en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 es igual al de Qs, no encontrándose diferencias estadísticas ni en la cantidad de Cu movilizado ($[Cu]_{eq}$) ni en los valores de $\tau_{1/2}$. Además, tanto en las mezclas como en la disolución que únicamente contiene FeEDDHA estándar, el valor de $[Cu]_{eq}$ es muy superior al de las disoluciones SH1 y SH2, de lo que se deduce que las sustancias húmicas empleadas en este estudio, tienen una menor capacidad para formar complejos de Cu solubles que el agente quelante (o-EDDHA).

Por otro lado, tanto para Qs como para las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2, los moles de Cu en disolución (Tabla.VI.21) son inferiores a los que han desaparecido de Fe (o-EDDHA) (Tabla.VI.18). Este hecho implica

que la perdida de quelato no ha podido ser únicamente consecuencia de un desplazamiento del Fe por el Cu, si no que también debe haber tenido lugar la retención del FeEDDHA o del agente quelante sobre la superficie del sustrato.

Estudios realizados por Bermúdez et al. (1999) muestran que la presencia de Cu en disolución no provoca el desplazamiento del Fe del FeEDDHA a no ser que se produzcan variaciones de pH que den lugar a la descomposición-recomposición de dicho quelato. Sin embargo, en este caso, la solubilización de Cu procedente del sustrato ha generado importantes pérdidas de Fe (o-EDDHA), lo que parece indicar que la superficie del óxido de Cu puede haber actuado como catalizador de la reacción entre el quelato y el ión competidor solubilizado.

FeEDDHA comercial

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Como ocurría para el FeEDDHA estándar, la interacción de las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con óxido de Cu produce una importante reducción de la concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución (Fig.VI.29 y Tabla.IX.42 del Anexo.IX.3). Aunque estas pérdidas son debidas a la descomposición de ambos isómeros, es el meso el que se ve más afectado de forma que tras las primeras horas de interacción, su destrucción es total (Fig.VI.30 y Tabla.IX.43 del Anexo.IX.3).

De acuerdo con los valores de los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales (Fig.VI.29 y VI.30 y Tabla.IX.42 y IX.43 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) (Tabla.IV.22), el comportamiento del quelato comercial en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 es estádisticamente igual al observado en Qc. Por tanto, la presencia de sustancias húmicas no reducirá las pérdidas de Fe (o-EDDHA) en la

disolución, ni afectará a la velocidad de reacción de este quelato con el óxido de cobre.

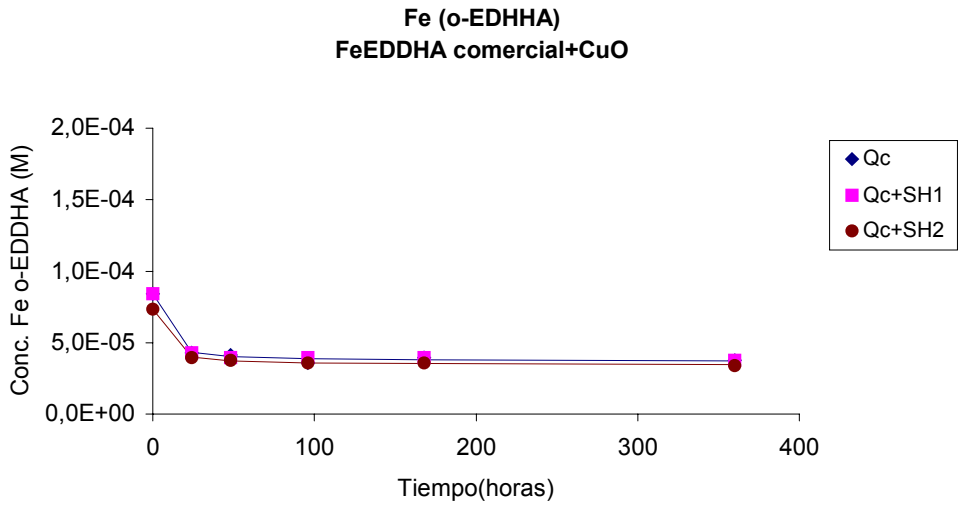


Fig.VI.29. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

Tabla.VI.22. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h)x10^5	R^2
Qc	8'4± 0'2	4'7 ± 0'2	3'7 ± 0'4	4 ± 2	1'2 ± 0'6	0'9935
Qc+SH1	7'34 ± 0'06	3'91 ± 0'08	3'4 ± 0'1	3'8 ± 0'6	1'0 ± 0'2	0'9990
Qc+SH2	8'41 ± 0'08	4'6 ± 0'2	3'8 ± 0'3	2'8 ± 0'7	1'6 ± 0'4	0'9987

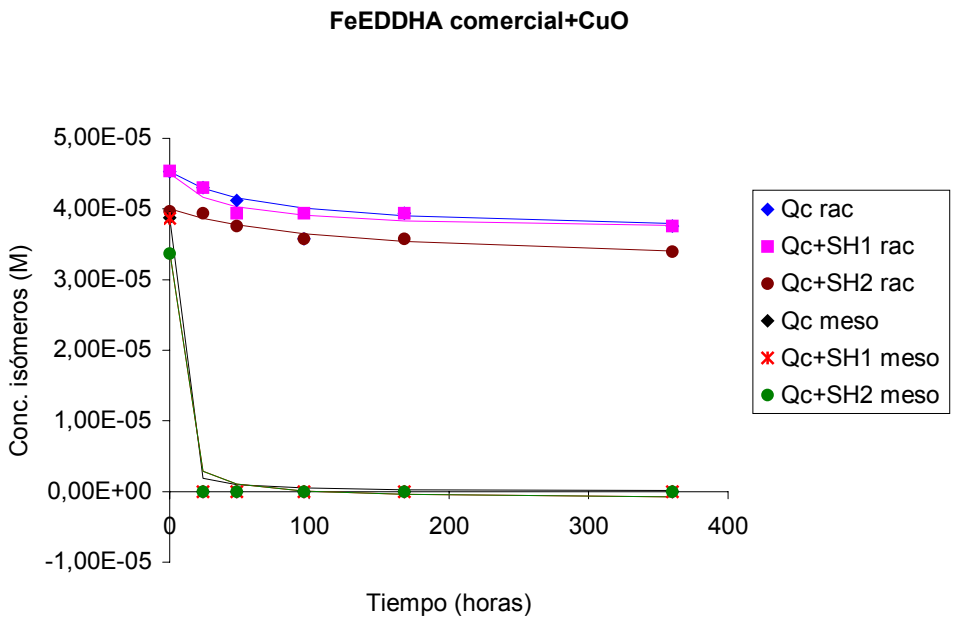


Fig.VI.30. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

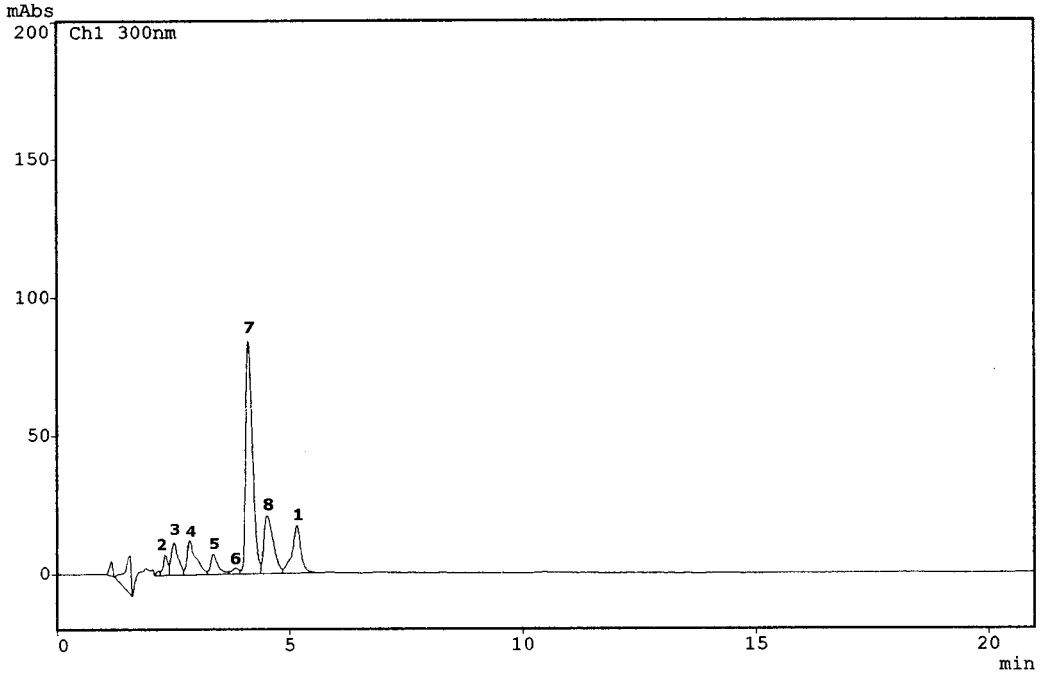
Tabla.VI.23. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc rac	4'53 ± 0'04	0'87 ± 0'07	3'7 ± 0'1	60 ± 20	0'14 ± 0'05	0'9892
Qc+SH1 rac	4'5 ± 0'1	0'8 ± 0'1	3'7 ± 0'2	30 ± 20	0'2 ± 0'2	0'9240
Qs+SH2 rac	4'00 ± 0'06	0'8 ± 0'1	3'2 ± 0'2	120 ± 70	0'07 ± 0'05	0'9498
Qc meso	3'88 ± 0'01	3'88 ± 0'01	0'00 ± 0'01	1'20 ± 0'01	32,3 ± 0,1	1'000
Qc+SH1 meso	3'4 ± 0'2	3'5 ± 0'2	-0'1 ± 0'4	3 ± 2	12 ± 8	0'9909
Qs+SH2meso	3'4 ± 0'2	3'5 ± 0'2	-0'1 ± 0'4	3 ± 3	12 ± 8	0'9762

Cuando se analiza el comportamiento de cada uno de los isómeros por separado se encuentra que en el caso del meso, la presencia de sustancias húmicas no ha afectado a la estabilidad de dicho isómero, ya que el valor de $[Fe]_{eq}$ en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 es estadísticamente igual al de Qc (Tabla.VI.23). Con respecto a $\tau_{1/2}$, destacar que a pesar de que en las mezclas el valor de este parámetro es superior al de Qc (Tabla.VI.23), la elevada dispersión de los datos experimentales ha dado lugar a que la desviación estándar sea tan alta que estos valores no se puedan considerar estadísticamente diferentes.

En relación al d,l-racémico señalar que en contraste con el comportamiento desarrollado por este isómero en las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, el valor de $[Fe]_{eq}$ de las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 es estadísticamente igual al de Qc y que tal y como ocurría para el isómero meso, el elevado valor de desviación estándar no permite establecer diferencias estadísticas entre el $\tau_{1/2}$ de dichas mezclas y el de la disolución que sólo contiene FeEDDHA comercial (Qc) (Tabla.VI.23)

Por otro lado, para determinar si la descomposición del FeEDDHA comercial ha dado lugar a la formación de CuEDDHA en disolución se realizó un estudio cromatográfico. En los cromatogramas de HPLC de las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 (Fig.VI.31), independientemente del tiempo que estén en contacto con el sustrato, aparece una gran número de picos entre 2’1 y 5’1 min. Los espectros UV-Vis realizados a cada uno de ellos han permitido identificar que los picos 3 y 4, corresponden a la presencia de CuEDDHA en disolución, sin embargo, ninguno de ellos coincide con los espectros de los agentes quelantes no (o-EDDHA) que el producto comercial contiene en su formulación. Este hecho hace pensar que dichos quelantes han debido reaccionar con el sustrato dando lugar a una serie de compuestos de cobre que corresponderían al resto de picos que aparecen en el cromatograma de HPLC (Picos 5, 6, 7 y 8) (Fig.VI.31).



Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
1	d,l-racémico	5'1	226693	$4'38 \cdot 10^{-5}$
2	--	2'3	50744	--
3	--	2'5	125154	--
4	--	2'8	168765	--
5	--	3'3	83069	--
6	--	3'7	22841	--
7	--	4'1	863542	--
8	--	4'5	294211	--

Fig.VI.31. Cromatograma de HPLC correspondiente a la interacción de Qc con óxido de Cu durante 24 horas (Pico 1: isómero d,l-racémico)

Con respecto al Fe no (o-EDDHA), señalar que no es estable frente a las condiciones del medio y que como se observa en la Fig.VI.32, precipita o se adsorbe sobre la superficie del sustrato durante las primeras horas de interacción.

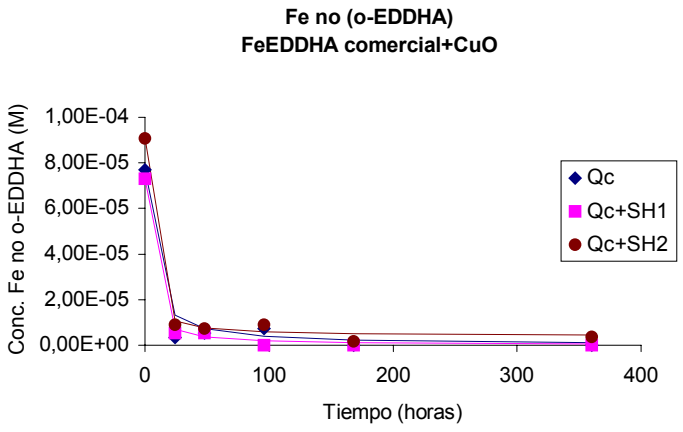


Fig.VI.32. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Cu.

El ajuste de los datos experimentales mostrados en la Fig.VI.32 a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) ha permitido conocer los parámetros cinéticos que describen la evolución del Fe no (o-EDDHA) en las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2, los cuales se recogen en la Tabla.VI.24.

A la vista de los resultados expuestos en la Tabla.VI.24, las sustancias húmicas que contienen las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2, no son capaces de mantener o incrementar el tiempo que el Fe no (o-EDDHA) permanece en disolución, siendo los valores de $[Fe]_{eq}$ de dichas mezclas iguales a los Qc.

Es de destacar que los valores de $\tau_{1/2}$ en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 son bastante bajos, confirmando que el equilibrio se ha alcanzado rápidamente, no existiendo diferencias estadísticas entre el comportamiento desarrollado por el quelato y por las mezclas (Tabla.VI.24).

Tabla.VI.24. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	7'7 ± 0'4	7'7 ± 0'3	0'0 ± 0'7	5 ± 4	2 ± 1	0'9953
Qc+SH1	7'3 ± 0'2	7'3 ± 0'2	0'0 ± 0'4	2'5 ± 0'9	3 ± 1	0'9980
Qc+SH2	9'1 ± 0'3	8'7 ± 0'3	0'4 ± 0'6	2 ± 1	4 ± 2	0'9962

Evolución de la concentración de Cu con el tiempo.

En la Fig.VI.33 se muestra la evolución de la concentración de Cu en disolución con el paso del tiempo. Del mismo modo que en las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, el proceso de solubilización en las muestras Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 y blanco describe una curva Tipo 1. En cambio, el comportamiento de las sustancias húmicas comerciales viene dado por una curva Tipo 2.

El ajuste de los datos experimentales de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 y del blanco (Tabla.IX.45 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1) y de los de SH1 y SH2 a la ecuación (VI.14) ha permitido obtener los parámetros cinéticos recogidos en la Tabla.VI.25.

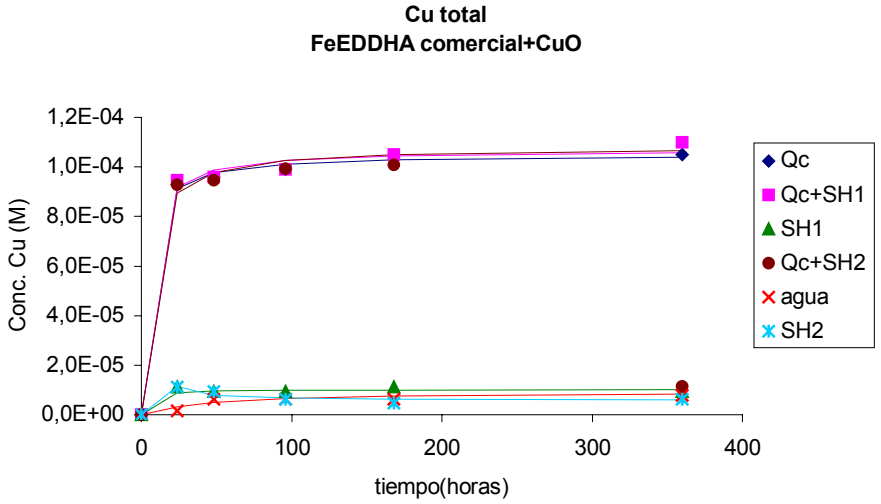


Fig.VI.33. Variación de la concentración de Cu frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con óxido de Cu.

Tabla.VI.25. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Cu para Qc, Qc+SH1, SH1, Qc+SH2, SH2 y agua tras interacción con CuO.

Muestra	$[Cu]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	1'05 ± 0'01	3'6 ± 0'7	2'9 ± 0'6	0'9982
Qc+SH1	1'07 ± 0'02	4 ± 1	2'7 ± 0'7	0'9945
Qc+SH2	1'08 ± 0'4	5 ± 2	2 ± 2	0'9850
SH1	0'057 ± 0'03	--	0'06 ± 0'02	0'9816
SH2	0'058 ± 0'006	--	0'05 ± 0'03	0'9229
H_2O	0'09 ± 0'01	61 ± 22	0'015 ± 0'007	0'9538

De la comparación de los valores de $[Cu]_{eq}$ obtenidos para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (Tabla.VI.21) con los encontrados para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 (Tabla.VI.25) se observa que la cantidad de Cu solubilizado por las muestras preparadas con el quelato comercial es superior al doble de la conseguida por las disoluciones con FeEDDHA estándar. La explicación a

este hecho puede estar en que en el quelato comercial, la concentración de Cu en disolución no sólo se debe al desplazamiento del Fe del isómero meso (o-EDDHA) (como ocurría para el FeEDDHA estándar), si no también a que los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene este producto comercial (isómeros o-p-EDDHA, p-EDDHA e incluso otros agentes quelantes) pueden formar compuestos solubles con el cobre, incrementando la concentración de este elemento en disolución. Resultados que confirmarían los obtenidos a partir del cromatograma de HPLC realizado a las diferentes muestras en estudio tras el ensayo de agitación (Fig.VI.31).

Del mismo modo, los valores de $\tau_{1/2}$ en las disoluciones con FeEDDHA estándar (Tabla.VI.21) son muy superiores a los obtenidos en las muestras preparadas con quelato comercial (Tabla.VI.25), por lo que estas últimas muestras alcanzarán el equilibrio en un menor espacio de tiempo, es decir, su velocidad de solubilización será muy superior a la que presentan las disoluciones con quelato estándar.

Por los valores de $[Cu]_{eq}$ y de $\tau_{1/2}$ calculados para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 se llega a la conclusión de que el comportamiento desarrollado por las mezclas es igual al del quelato, y que la presencia de sustancias húmicas en el medio no tendrá ningún efecto sobre el proceso de solubilización del Cu (Tabla.VI.25).

En relación al comportamiento desarrollado por SH1 y SH2, destaca la baja concentración de Cu que estas sustancias húmicas han solubilizado con respecto a Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2, ya que como podemos observar en la Tabla.IV.25, el valor de $[Cu]_{eq}$ en SH1 y SH2 es unas 20 veces menor que en aquellas disoluciones que contienen FeEDDHA comercial.

Conclusiones

A partir de los resultados expuestos hasta el momento se concluye:

- Los quelatos FeEDDHA presentan una alta reactividad frente al óxido de Cu empleado en este estudio, sufriendo pérdidas superiores al 50% del Fe (o-EDDHA) que había inicialmente en disolución. Esta pérdidas se deben fundamentalmente al desplazamiento del Fe del isómero meso por el Cu.

- La interacción del óxido de cobre con las disoluciones de FeEDDHA estándar y comercial y con las mezclas Q+SH produce la solubilización de Cu en una concentración superior a la encontrada en las disoluciones SH1 y SH2 y en el blanco, indicando que el Cu reacciona preferentemente con el agente quelante (o-EDDHA).

- Los agentes quelantes no (o-EDDHA) presentes en el producto comercial reaccionan con el sustrato incrementando la concentración de Cu en disolución con respecto a las muestras preparadas con FeEDDHA estándar.

- El Fe no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial no es estable frente a esta fracción del suelo, precitando o siendo adsorbido durante las primeras 24 horas de interacción.

VI.2.2.4. Interacción con Óxido de Zn.

FeEDDHA estándar.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

A juzgar por los datos representados en la Fig.VI.34, el comportamiento del FeEDDHA en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con óxido de Zn, es muy similar al observado durante el ensayo de agitación entre el óxido de Cu y estas mismas disoluciones (Fig.VI.24). En ambos casos, en las primeras 24-48 horas de interacción, se produce una importante reducción de la concentración de Fe (o-EDDHA) en disolución para después, permanecer constante hasta finalizar el ensayo. Como se observa en la Fig.VI.35, las pérdidas de Fe quelado son debidas principalmente a la descomposición del isómero meso mientras que el d,l-racémico, se mantiene prácticamente estable.

Como el valor de pH alcanzado por las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras el ensayo de agitación se encuentra en torno a pH 7'5, el FeEDDHA estándar es estable. Por tanto, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) deben producirse por la adsorción del quelato sobre la superficie del sustrato, o por competencias entre el Fe y el Zn por el agente quelante. Hernández-Apaolaza (1997) ha determinado que dichas pérdidas son básicamente debidas al desplazamiento del Fe por el Zn y que la adsorción que sufre el FeEDDHA es mínima. Dado que en disolución, el Zn no desplaza al Fe del quelato (Bermudez et al. 1999), parece lógico pesar que es la superficie del óxido la que actua como catalizador de la reacción.

El ajuste de los datos reflejados en la Fig.VI.34 (Tabla.IX.46 del Anexo.IX.3) y en la Fig.VI.35 (Tabla.IX.47 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1), ha permitido obtener los parámetros cinéticos que describen el comportamiento del FeEDDHA estándar en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (Tablas.VI.26 y VI.27).

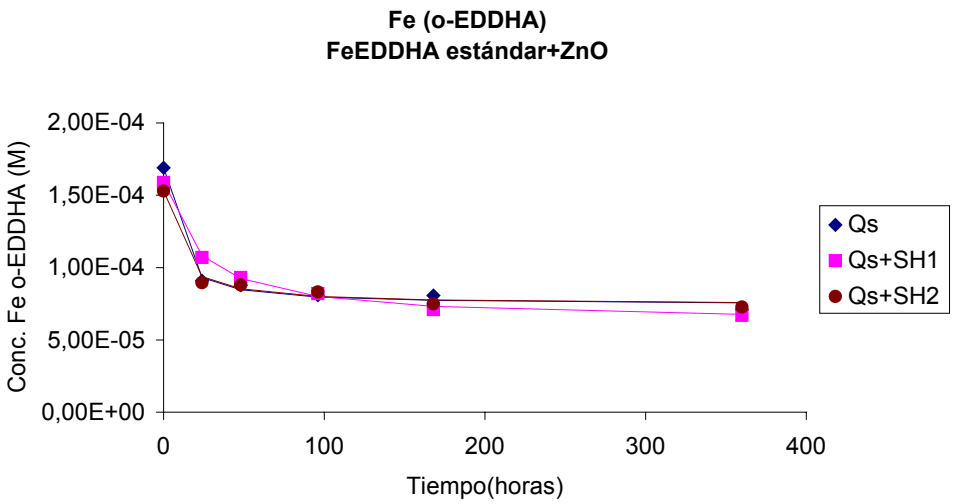


Fig.VI.34. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

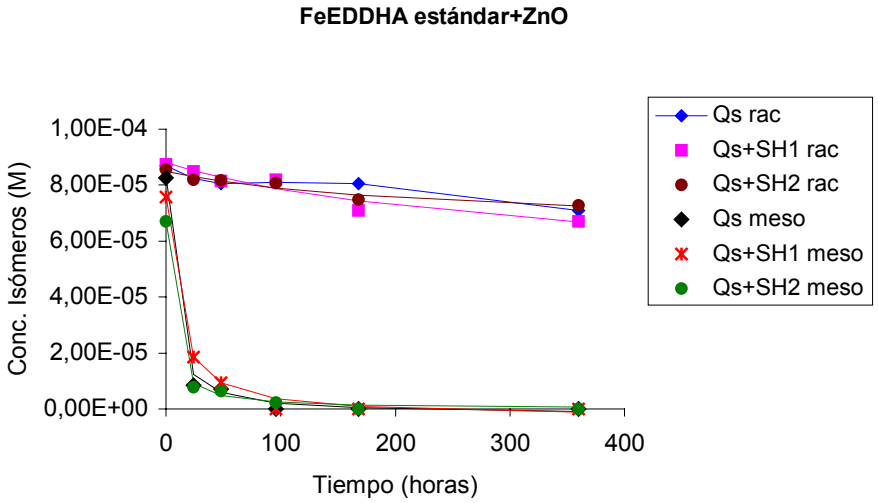


Fig.VI.35. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

Tabla.VI.26 Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs	1'69 ± 0'04	0'95 ± 0'05	0'74 ± 0'09	6 ± 2	1'6 ± 0'4	0'9933
Qs+SH1	1'59 ± 0'02	0'97 ± 0'02	0'62 ± 0'04	6 ± 2	1'03 ± 0'05	0'9982
Qs+SH2	1'53 ± 0'04	0'79 ± 0'05	0'74 ± 0'07	8 ± 3	1'0 ± 0'4	0'9897

A partir de los valores de $[Fe]_{des}$ que se han obtenido para las tres disoluciones en estudio (Tabla.VI.26), se deduce que la sustancia húmica SH1 no interviene en la reacción entre el Fe (o-EDDHA) y el sustrato, ya que el comportamiento de la mezcla Qs+SH1 es estadísticamente igual al de Qs. Por el contrario, la presencia de SH2 en la disolución Qs+SH2, ha reducido ligeramente las pérdidas de Fe (o-EDDHA) lo que indica, que debe existir una competencia entre este producto (SH2) y el agente quelante (o-EDDHA) por el Zn, de forma que la descomposición que sufre el quelato como consecuencia del desplazamiento del Fe por este catión, se reduce.

Es de destacar, que tanto para la disolución de FeEDDHA estándar como para las mezclas de este quelato con las sustancias húmicas, el valor de $\tau_{1/2}$ es bajo, por lo que la velocidad de reacción con el óxido de Zn es elevada, no observándose diferencias estadísticas entre las distintas muestras (Tabla.VI.26)

Si se compara la descomposición que sufre el FeEDDHA tras la interacción con óxido de Zn (Tabla.VI.26) con la encontrada para el óxido de Cu (Tabla.VI.18) se observa que en ambos casos, oscilan entre el 50 y el 60% del quelato que había inicialmente en la disolución. Por consiguiente, el FeEDDHA estándar presenta una reactividad similar frente a estos dos sustratos.

Por otro lado, los valores de $\tau_{1/2}$ obtenidos para Qs tras la interacción con óxido de Zn (Tabla.VI.26) son del mismo orden que los calculados para

el óxido de Cu (Tabla.VI.18), indicando que la velocidad de reacción del quelato frente a estos dos sustratos es prácticamente igual.

Tabla.VI.27. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs rac	8'6 ± 0'2	3 ± 1	6 ± 1	300 ± 300	0'01 ± 0'01	0'9531
Qs+SH1 rac	8'8 ± 0'2	4 ± 2	5 ± 2	300 ± 300	0'01 ± 0'02	0'9327
Qs+SH2 rac	8'5 ± 0'1	2'0 ± 0'7	6'5 ± 0'8	200 ± 200	0'01 ± 0'01	0'9398
Qs meso	7'6 ± 0'2	7'9 ± 0'3	-0'3 ± 0'5	9 ± 1	0'9 ± 0'1	0'9970
Qs+SH1 meso	6'7 ± 0'2	6'7 ± 0'2	0'0 ± 0'4	3'8 ± 0'9	1'8 ± 0'5	0'9982
Qs+SH2 meso	8'3 ± 0'2	8'4 ± 0'2	-0'1 ± 0'4	3'5 ± 0'8	2'4 ± 0'6	0'9978

Cuando se estudia el comportamiento que los isómeros del FeEDDHA muestran en disolución (Tabla.VI.27), se observa que la pérdida de Fe (o-EDDHA) está de nuevo asocida al isómero de menor estabilidad puesto que su descomposición, tanto Qs como en Qs+SH1 y Qs+SH2, ha sido completa. En consecuencia, las sustancias húmicas no han sido capaces de competir con el meso (o-EDDHA) por el Zn y reducir la descomposición que sufre este isómero, aunque sí han incrementado de la velocidad a la que tiene lugar la reacción (Tabla.VI.27).

Por otro lado, para poder conocer si el desplazamiento del Fe por el Zn ha dado lugar a la formación del quelato ZnEDDHA, se realizó un estudio cromatográfico. En los cromatogramas de HPLC de las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (no se incluye figura), independientemente del tiempo que dure el ensayo de agitación, sólo aparecen los picos correspondientes a los isómeros que componen el FeEDDHA, por lo que se descarta la presencia del quelato de Zn en la disolución. Sin embargo, este hecho no quiere decir que no haya tenido lugar la formación del ZnEDDHA, ya que

puede encontrarse retenido sobre la superficie del sustrato en vez de en disolución.

Hasta el momento se ha establecido el comportamiento que el Fe (o-EDDHA) tiene en las diferentes disoluciones en estudio, sin embargo, no se conoce cual será la evolución de este nutriente cuando, tras la descomposición del quelato, quede libre en la disolución. Para ello se determinó mediante A.A, como era la variación de Fe total en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con el paso del tiempo, resultados que se recogen en la Fig.VI.36 y en la Tabla.IX.48 del Anexo.IX.3.

BIBLIOTECA VIRTUAL MiCUFIL

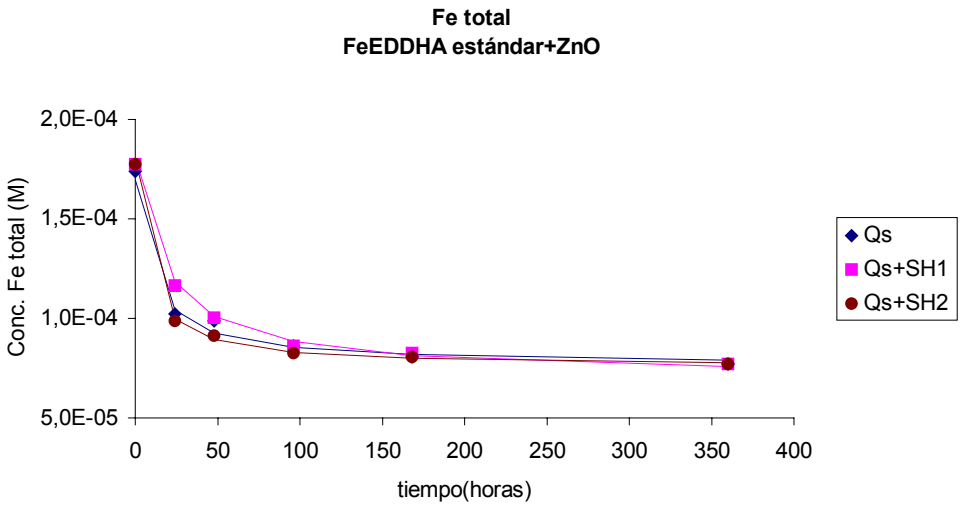


Fig.VI.36. Variación de la concentración de Fe total frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

A partir del ajuste de los datos experimentales (Tabla.IX.48 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) se calcularon los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla.VI.28. Del análisis de los mismos se deduce que el Fe, una vez quede libre en la disolución, se adsorberá sobre la superficie del sustrato o precipitirá en forma de óxido, ya que las perdidas de Fe total (Fig.VI.36 y Tabla.VI.28) coincide con las de Fe

(o-EDDHA) (Fig.VI.34 y Tabla.VI.26). Cabe señalar, que las sustancias húmicas que contienen las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2, no tienen la capacidad de mantener este Fe en disolución puesto que no se han encontrado diferencias significativas entre los valores de $[Fe]_{eq}$ de dichas mezclas y del quelato (Qs) (Tabla.VI.28).

Tabla.VI.28. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe total para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs	1'74 ± 0'04	0'98 ± 0,04	0'77 ± 0'05	10 ± 2	1'0 ± 0'2	0'9934
Qs+SH1	1'77 ± 0'01	1'05 ± 0,02	0'72 ± 0'03	17 ± 1	0'62 ± 0'05	0'9993
Qs+SH2	1'77 ± 0'02	1'01 ± 0,02	0'76 ± 0'04	7'4 ± 0'8	1'4·± 0'2	0'9991

Evolución de la concentración de Zn con el tiempo.

Como se observa en la Fig.VI.37, el proceso de solubilización del Zn en las disoluciones Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y en el blanco, describe una curva Tipo 1 en la que la concentración del ión en disolución, aumenta a medida que lo hace el tiempo de interacción, hasta alcanzar un máximo. Por tanto, los datos experimentales (Tabla.IX.49 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos calculados para cada una de las muestras en estudio se recogen en la Tabla.VI.29.

Del análisis de los resultados obtenidos (Tabla.VI.29) se deduce que como la concentración de Zn que alcanza el equilibrio en las disoluciones Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1 y SH2 es estadísticamente superior a la del blanco (agua), estos productos han debido reaccionar con el sustrato, dando lugar a una serie de compuestos que incrementan la solubilidad de este catión en el medio. En consecuencia, si al valor de $[Zn]_{eq}$ de las diferentes muestras se le resta el del blanco, se podrá conocer los moles de

Zn que realmente se han solubilizado por el efecto que provoca la presencia del FeEDDHA o de las sustancias húmicas en la disolución (Tabla.VI.30).

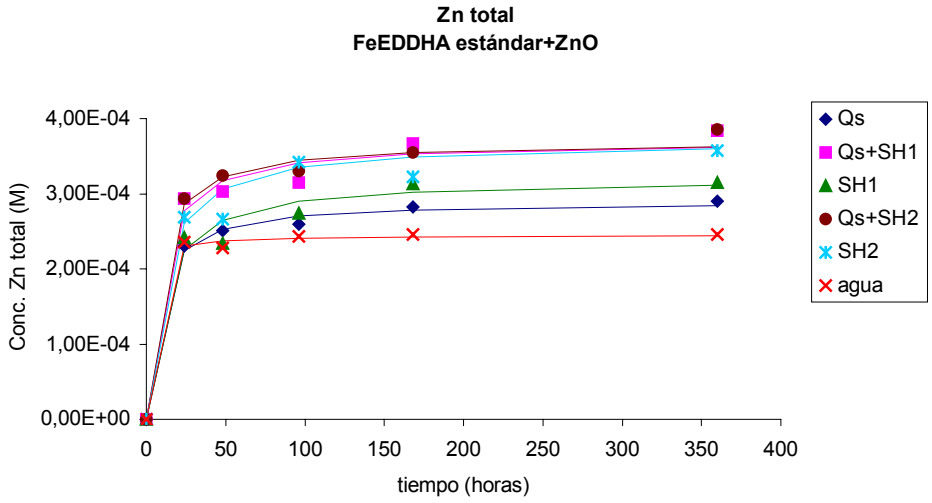


Fig.VI.37. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qs, Q+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

Tabla.VI.29. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Zn para Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Zn]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qs	2'90 ± 0'06	7 ± 1	4'1 ± 0'7	0'9966
Qs+SH1	3'7 ± 0'2	8 ± 3	5 ± 2	0'9817
Qs+SH2	3'7 ± 0'1	7 ± 2	5 ± 2	0'9930
SH1	3'2 ± 0'2	10 ± 4	3 ± 1	0'9777
SH2	3'7 ± 0'2	10·± 3	4 ± 1	0'9790
H_2O	2'45 ± 0'04	1'5 ± 0'8	16 ± 9	0'9973

Como se observa en la Tabla.VI.30, los moles de Zn en la mezcla Qs+SH1 coinciden con la suma de lo que el quelato y la sustancia húmica movilizan por separado, indicando que no se han producido competencias

entre estos dos ligandos por dicho ión. Por el contrario, en Qs+SH2, los moles de Zn en disolución coinciden con los de SH2 y por tanto, debe existir una competencia entre el agente quelante (o-EDDHA) y la sustancia húmica, siendo esta última la que da lugar a la formación de complejos de más estables. Estos resultados confirman los obtenidos durante el análisis de la evolución del Fe (o-EDDHA) (Tabla.VI.26), en los que la presencia de SH2 reducía las pérdidas de quelato tras la interacción con esta fracción del suelo.

Tabla.VI.30. Moles de Fe perdidos y de Zn solubilizados tras la interacción con óxido de Zn.

Muestra	Moles de Fe perdidos	Moles de Zn solubilizados
Qs	$0'95 \cdot 10^{-4} \pm 0'05 \cdot 10^{-4}$	$0'45 \cdot 10^{-4} \pm 0'09 \cdot 10^{-4}$
Qs+SH1	$0'95 \cdot 10^{-4} \pm 0'05 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4} \pm 0'2 \cdot 10^{-4}$
Qs+SH2	$0'79 \cdot 10^{-4} \pm 0'05 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4} \pm 0'3 \cdot 10^{-4}$
SH1	0'0	$0'8 \cdot 10^{-4} \pm 0'2 \cdot 10^{-4}$
SH2	0'0	$1'3 \cdot 10^{-4} \pm 0'2 \cdot 10^{-4}$

Por otro lado, es de destacar que en Qs, los moles de Zn en disolución son inferiores a los que han desparecido de Fe (o-EDDHA), lo que implica que la pérdida de quelato no es únicamente debida desplazamiento del Fe por el Zn, sino que también deben producirse fenómenos de adsorción del FeEDDHA o del agente quelante sobre la superficie del óxido.

A diferencia del comportamiento observado en la disolución de quelato, los moles de Zn solubilizados en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 son superiores a los que se han perdido de Fe (o-EDDHA). Estos resultados ponen de manifiesto que las sustancias húmicas SH1 y SH2, son capaces de formar complejos solubles de Zn.

Quelato FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En la Fig.VI.38 se muestra la evolución del FeEDDHA comercial en las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con el paso del tiempo. En ella se observa que tras la interacción con el óxido de Zn las pérdidas de Fe (o-EDDHA) han sido mínimas, y que tanto en las mezclas como en la disolución de quelato son fundamentalmente producidas por la descomposición del isómero de menor estabilidad (Fig.VI.39).

BIBLIOTECA VIRTUAL MiGUEL

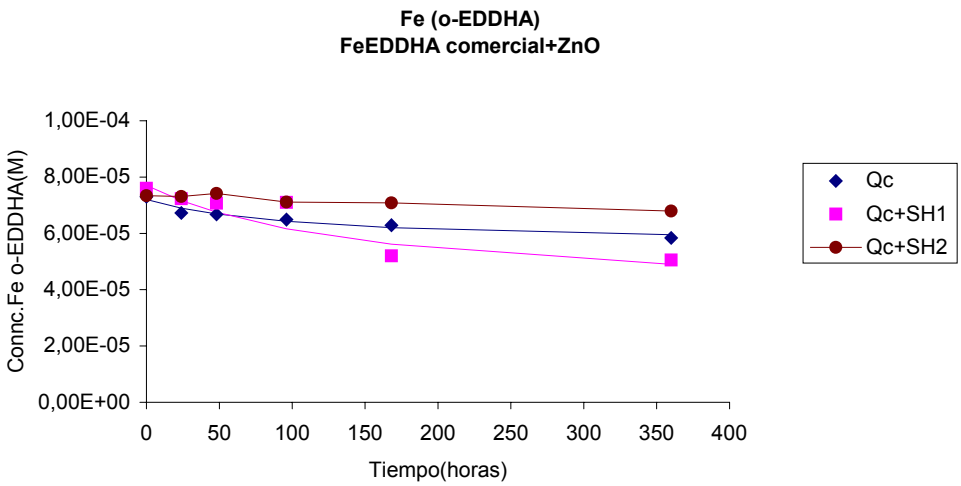


Fig.VI.38. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales (Tabla.IX.50 del Anexo.IX.3) a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) (Tabla.VI.31), se deduce que la sustancias húmica SH2 evita la descomposición que el quelato comercial sufre tras la interación con el óxido de Zn, de forma que en la mezcla Qc+SH2 la concentración de Fe (o-EDDHA) permanece constante a lo largo de todo el ensayo. La explicación a este comportamiento está en que dicha sustancia húmica,

debe formar complejos de Zn más estables que el (o-EDDHA) con lo que impide que este ión competidor pueda afectar a la estabilidad del quelato. Por el contrario, en Qc+SH1 se ha producido el efecto contrario, es decir, las perdidas de Fe (o-EDDHA) se han incrementado con respecto a Qc (Tabla.VI.31).

Tabla.VI.31. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc	7'5 ± 0'1	1'6 ± 0'3	5'9 ± 0'4	102 ± 60	2 ± 1	0'9458
Qc+SH1	7'7 ± 0'4	4 ± 1	4 ± 1	154 ± 141	3 ± 3	0'9473
Qc+SH2	7'34	0'00	7'34	∞	--	--

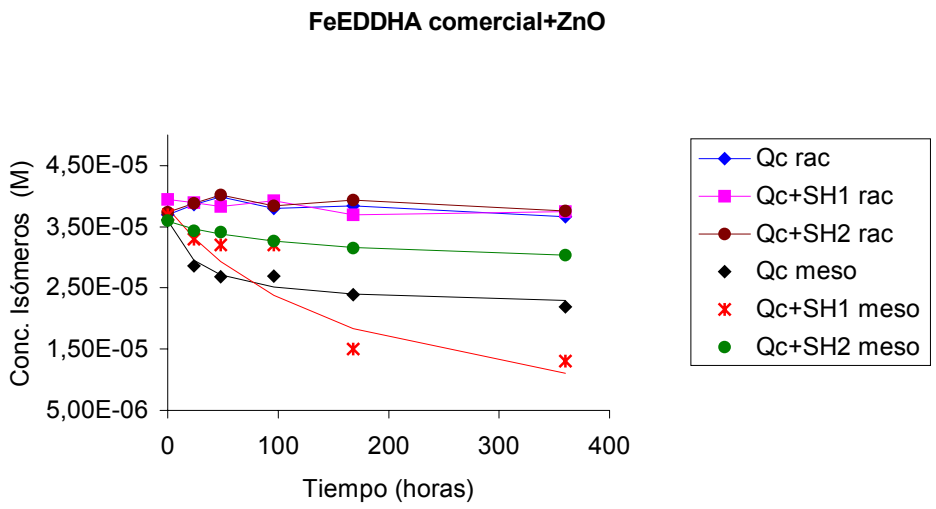


Fig.VI.39. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

Cuando se analiza la evolución de los isómeros d,l-racémico y meso en disolución (Tabla.VI.32), se observa que la interacción con el óxido de Zn únicamente ha producido la pérdida del Fe que estaba asociado al isómero meso de las muestras Qc y Qc+SH1, mientras que en Qc+SH2, la concentración de ambos isómeros permanece constante a lo largo del ensayo del agitación. Estos resultados ponen de manifiesto que la sustancia SH2 debe competir con la forma meso del agente quelante (o-EDDHA) por el Zn, incrementado de esta manera la estabilidad que el FeEDDHA comercial presenta en disolución.

BIBLIOTECA VIRTUAL

Tabla.VI.32. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc rac	3'9	0'0	3'9	∞	--	--
Qc+SH1 rac	3'9	0'0	3'9	∞	--	--
Qc+SH2 rac	3'8	0'0	3'8	∞	--	--
Qc meso	3'6 ± 0'1	1'4 ± 0'2	2'2 ± 0'3	28 ± 13	5 ± 4	0'9567
Qc+SH1 meso	3'8 ± 0'3	4 ± 1	0 ± 1	174 ±167	2 ± 3	0'9466
Qc+SH2 meso	3'59 ± 0'03	0'0	3'59	∞	--	--

A la vista de los resultados expuestos hasta el momento se llega a la conclusión de que el quelato comercial presenta una elevada estabilidad frente a esta fracción del suelo sin embargo el FeEDDHA estándar es muy reactivo. Estas diferencias pueden ser debidas a que por algún motivo, cuando el quelato comercial interacciona con el óxido de Zn, la superficie de este sustrato no puede actuar como catalizador de la reacción de desplazamiento del Fe por el Zn y en consecuencia, la estabilidad del FeEDDHA comercial no se ve alterada a pesar de que pueda existir Zn en disolución (Bermúdez, et al. 1999).

Las causas que han podido provocar la inactivación de la superfice del óxido pueden estar relacionadas con la inestabilidad que el Fe no (o-EDDHA) presenta frente a las condiciones del medio (Fig.VI.40 y Tabla.VI.33). De esta forma, si el Fe no (o-EDDHA) hubiese precipitado durante las primeras horas de interacción, se podría haber formando una capa de óxidos e hidróxidos de hierro que cubriese la superficie del sustrato inactivándola.

Otra de las hipótesis por las que el quelato comercial podría ser estable frente a este óxido, es que fuesen los agentes quelantes no (o-EDDHA) los que reaccionaran con el Zn, evitando los efectos negativos que este catión competidor ejerce sobre el quelato FeEDDHA.

A fin de poder determinar si la presencia de sustancias húmicas en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 produce algún efecto en la evolución del Fe no (o-EDDHA), los datos experimentales mostrados en la Fig.VI.40 se ajustaron a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos calculados se recogen en la Tabla.VI.33.

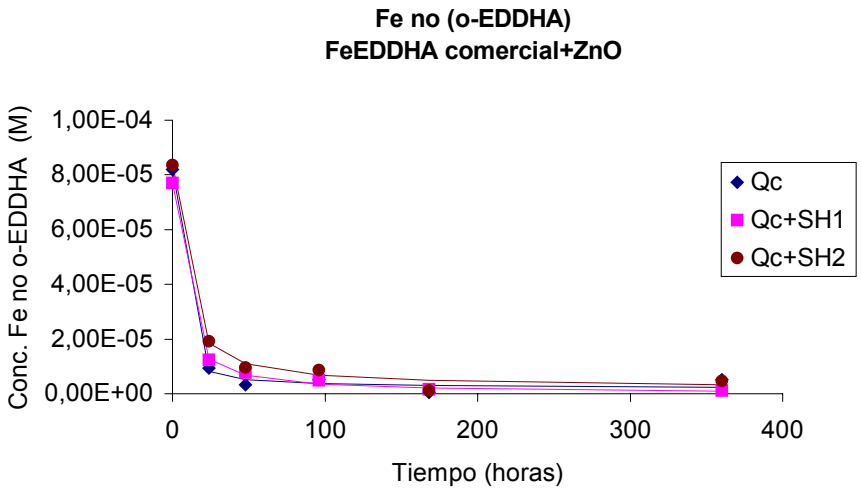


Fig.VI.40. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

Tabla.VI.33. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	8'2 ± 0'3	8'0 ± 0'3	0'2 ± 0'6	2 ± 1	4 ± 2	0'9960
Qc+SH1	7'70 ± 0'08	7'7 ± 0'1	0'0 ± 0'2	4'7 ± 0'5	1'6 ± 0'2	0'9995
Qc+SH2	8'4 ± 0'3	8'2 ± 0'3	0'2·± 0'6	6 ± 1	1'4 ± 0'3	0'9957

En los resultados expuestos en la anterior tabla se observa que los valores de $[Fe]_{des}$ en Qc+SH1 y Qc+SH2 son prácticamente iguales al de Qc. Por lo tanto, la presencia de sustancias húmicas no reduce las pérdidas de Fe no (o-EDDHA), aunque sí incrementa el valor $\tau_{1/2}$ y en consecuencia, disminuye la velocidad de reacción (Tabla.VI.33).

<u>Evolución de la concentración de Zn con el tiempo.</u>

En la Fig.VI.41 se muestra la evolución del proceso de solubilización del ión Zn en las diferentes disoluciones en estudio, la cual corresponde a una curva Tipo 1. Por tanto, para la calcular los parámetros que describen la cinética de este proceso, los datos experimentales (Tabla.IX.53 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla.VI.34

Cuando se analiza el proceso de solubilización del Zn se observa que el número de moles de Zn en disolución (Tabla.VI.34) es el doble de los moles de Fe que se han perdido (el Fe perdido será en forma de Fe no (o-EDDHA) ya que la concentración de Fe (o-EDDHA) permanece prácticamente constante a lo largo del ensayo) (Tabla.VI.33). Estos resultados son indicativo de que tanto los agentes quelantes no (o-EDDHA) que están asocidos a dicho hierro como aquellos que no lo están, pueden haber formado complejos estables con el Zn, evitando la competencia entre este ión y el Fe por el quelante (o-EDDHA). Sin embargo, el hecho de que el valor de $[Zn]_{eq}$ en Qc sea inferior al del blanco (Tabla.VI.34), hace cobrar

importancia a la hipótesis de que la precipitación del Fe no (o-EDDHA) sobre la superficie del sustrato además de evitar los efectos negativos que el óxido tiene sobre el FeEDDHA, también reduce la solubilización del Zn en la disolución.

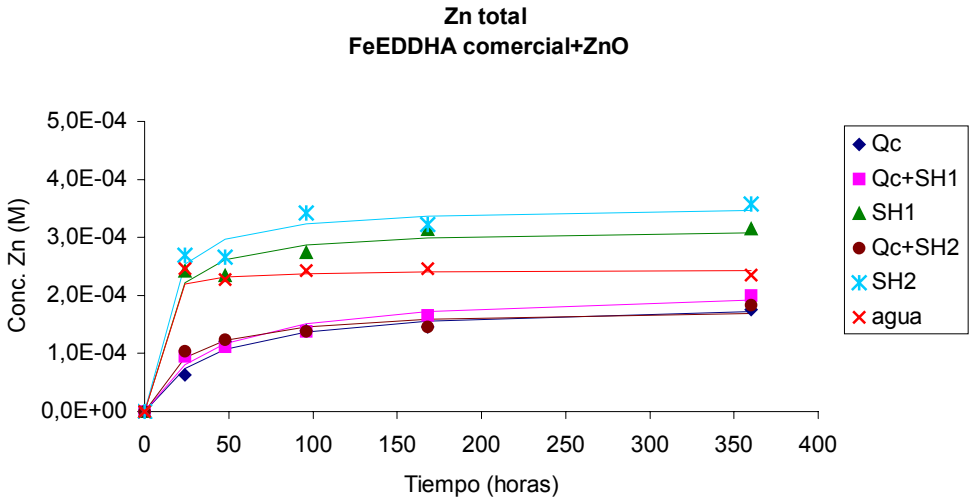


Fig.VI.41. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Zn.

Tabla.VI.34. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Zn para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con ZnO.

Muestra	$[Zn]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	1'9 ± 0'1	37 ± 9	5·± 1	0'9777
Qc+SH1	2'1 ± 0'2	40 ± 13	5'3 ± 0'6	0'9812
Qc+SH2	1'8 ± 0'1	18 ± 6	10'0 ± 0'4	0'9857
SH1	3'2 ± 0'2	10 ± 4	3·± 1	0'9777
SH2	3'7 ± 0'2	10·± 3	4 ± 1	0'9790
H_2O	2'45 ± 0'04	1'5 ± 0'8	16 ± 9	0'9973

En relación al comportamiento de las sustancias húmicas comerciales, destacar que la concentración de Zn en estos productos es superior a la del blanco (Tabla.VI.34). Por tanto, las disoluciones SH1 y SH2 han reaccionado con el sustrato, dando lugar a la formación de complejos Zn que incrementan la disponiblidad de este ión en disolución.

Con respecto a las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2, el valor de $[Zn]_{eq}$ que ambas presentan es similar al de Qc (Tabla.VI.34), lo que es indicativo de que en el caso de que el Zn haya reaccionado con los quelantes no (o-EDDHA), se habría producido una competencia entre estos y las sustancias húmicas presentes en las disolución, siendo los complejos de Zn formados por los primeros los más estables. Por otro lado, si lo que se ha producido es la precipitación del Fe no (o-EDDHA), este hecho también habrá provocado que las sustancias húmicas tampoco puedan complejar el Zn procedente del sustrato.

Por otro lado, cuando se comparan los valores de $\tau_{1/2}$ que se han obtenido para las diferentes muestras en estudio se observa que en Qc+SH1 este valor es estadísticamente igual al de Qc (Tabla.VI.34). Sin embargo, la presencia de SH2 en la mezcla Qc+SH2 ha reducido el valor de este parámetro con respecto al de aquella disolución que únicamente contiene FeEDDHA comercial (Qc), lo que ha provocado que la velocidad con la que solubiliza el Zn en dicha mezcla sea prácticamente el doble de la de Qc (Tabla.VI.34)

<u>Conclusiones</u>

- La interacción del FeEDDHA estándar con el óxido de Zn, produce unas pérdidas en torno al 50% del Fe (o-EDDHA) que había inicialmente en la disolución, las cuales son sobre todo debidas a la descomposición del isómero meso.

- En las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 no se ha detectado la presencia de ZnEDDHA en disolución, sin embargo, no se descarta que la pérdidas de Fe (o-EDDHA) sean debidas a un desplazamiento del Fe por el Zn ya que, el ZnEDDHA e incluso el agente quelante (o-EDDHA) libre, pueden encontrarse retenidos en la superficie del sustrato.

- Existe una competencia entre la sustancia húmica SH2 y el agente quelante (o-EDDHA) por el Zn, de forma que en Qs+SH2, el contenido de Zn en disolución es el que ha sido solubilizado por dicha sustancia húmica. Este hecho provoca que el Zn no compita con el Fe y por tanto, que las perdidas de Fe (o-EDDHA) se reduzcan. Este comportamiento no se observa para SH1.

- A diferencia de lo ocurrido con el quelato estándar, cuando el producto comercial interacciona con el óxido de Zn la descomposición que sufre el FeEDDHA es mínima, sin embargo, la pérdida de Fe no (o-EDDHA) es total. Se han planteado dos hipotesis que podrían explicar este comportamiento. Así, los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contienen este producto podrían reaccionar con el Zn, evitando la competencia de este ión con el FeEDDHA o bien el Fe no (o-EDDHA) podría precipitar inactivando el sustrato. Esta última hipótesis podría justificar el hecho de que la concentración de Zn solubilizada por Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 fuese inferior a la del resto de las muestras en estudio e incluso a la del blanco.

VI.2.2.5. Interacción con Óxido de Mn.

FeEDDHA estándar

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En la Fig.VI.42 y en la Tabla.VI.35, se expone la evolución del Fe (o-EDDHA) en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con óxido de Mn. En ellas se observa que este sustrato ha provocado una marcada disminución de la concentración de quelato con el paso del tiempo. Es de destacar que durante las primeras horas de agitación, la pérdida de Fe (o-EDDHA) en Qs+SH1 y Qs+SH2 es ligeramente superior a la de Qs (Fig.VI.42). Sin embargo, una vez alcanzado el equilibrio los valores de $[Fe]_{des}$ se igualan, no encóntandose diferencias estadísticas entre las mezclas y el quelato (Tabla.VI.35). Este hecho es indicativo de que las sustancias húmicas SH1 y SH2, no son capaces de reducir las pérdidas de Fe (o-EDDHA), aunque sí han disminuido el valor de $\tau_{1/2}$ de las mezclas con respecto al de la disolución que sólo contiene FeEDDHA estándar, incrementado de esta forma la velocidad inicial de reacción (V_o) entre el dicho quelato y el óxido (Tabla.VI.35). De acuerdo con los datos mostrados en la Fig.VI.43 y la Tabla.VI.36, las pérdidas de Fe (o-EDDHA) son producidas por ambos isómeros si bien, es de nuevo el meso el más afectado.

Cuando se compara los parámetros cinéticos calculados a partir del ajuste de los datos experimentales que describen la evolución de cada uno de los isómeros a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) (Tabla.VI.36), se encuentra que las pérdidas tanto de meso como de d,l-racémico en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 son estadísticamente iguales a las de Qs (Tabla.VI.36). Sin embargo, la sustancia húmica SH2 sí parece reducir el valor de $\tau_{1/2}$ en Qs+SH2 con respecto al de Qs, aunque el elevado valor de la desviación estándar en dicho parámetro, dan lugar a que no se puedan considerar estadísticamente diferentes (Tabla.VI.36).

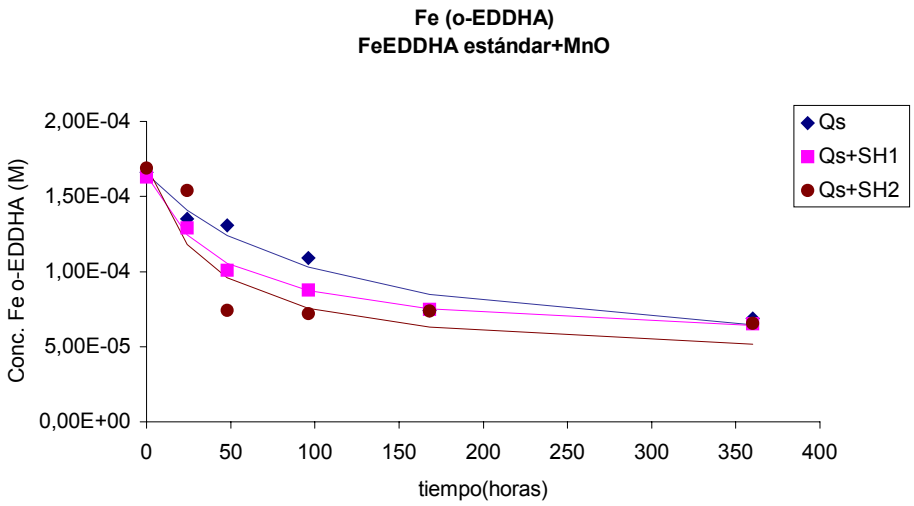


Fig.VI.42. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Mn.

Tabla.VI.35. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con MnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^4	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^4	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^4	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x 10^6	R^2
Qs	1'65 ± 0'09	1'3 ± 0'2	0'4 ± 0'3	110 ± 50	1'2 ± 0'2	0'9642
Qs+SH1	1'64 ± 0'04	1'12 ± 0'06	0'5 ± 0'1	44 ± 8	2'5 ± 0'6	0'9935
Qs+SH2	1'7 ± 0'2	1'3 ± 0'4	0'4 ± 0'6	40± 40	5 ± 2	0'8292

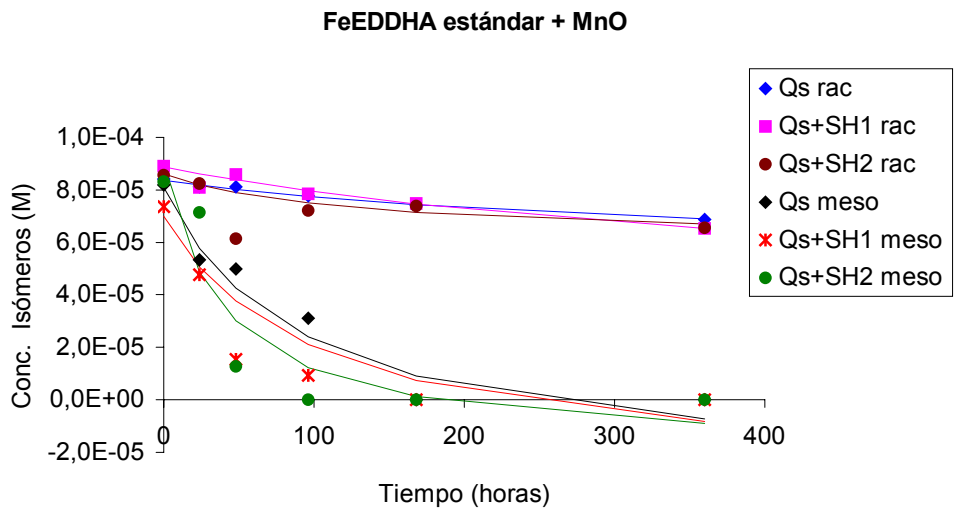


Fig.VI.43. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con óxido de Mn.

Tabla.VI.36. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con MnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs rac	8'37 ± 0'06	3'1 ± 0'7	5'3 ± 0'8	400±200	0'08 ± 0'05	0'9886
Qs+SH1 rac	8'88 ± 0'05	3'8 ± 0'8	5 ± 1	500±100	0'12 ± 0'04	0'9981
Qs+SH2 rac	8'6 ± 0'2	2'6 ± 0'8	6 ± 1	100±100	0'2 ± 0'2	0'9403
Qs meso	8'1 ± 0'8	11 ± 3	-3 ± 4	90 ± 50	1'2 ± 0'9	0'9532
Qs+SH1meso	7 ± 1	10 ± 2	-3 ± 3	100 ± 70	1,0 ± 0'9	0'9384
Qs+SH2meso	9 ± 2	11 ± 3	-2 ± 5	40 ± 35	3 ± 3	0'8550

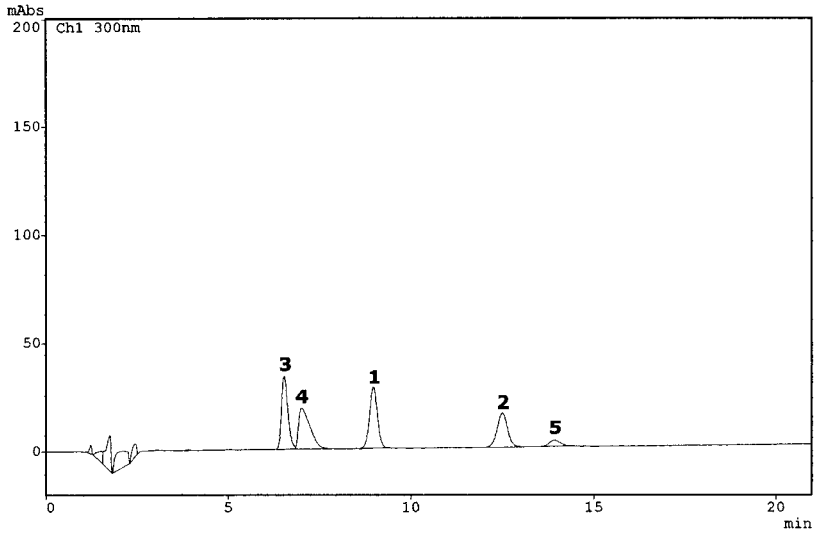
Por otro lado, cabe destacar que mientras que la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con los óxidos de Cu y Zn producía unas pérdidas del 50% del Fe (o-EDDHA) que había en disolución, en el caso del óxido de Mn supera el 70%. Por consiguiente, la reactividad del quelato estándar frente

a dicho óxido es muy superior a la que presenta frente a los otros dos materiales edáficos.

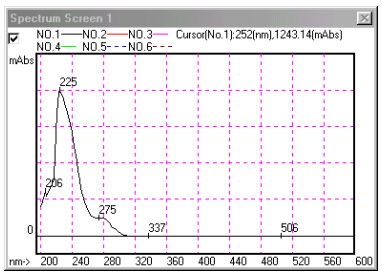
El hecho de que el óxido de Mn empleado en este estudio sea totalmente amorfo y con una gran superficie específica hace pensar que las importantes pérdidas de Fe (o-EDDHA) puedan ser debidas a la adsorción del quelato sobre la superficie del sustrato ya que, por los valores de pH que se alcanzan tras la interacción (pH 8'5), parece poco probable que se produzca la precipitación del FeEDDHA estándar (Hernández-Apaolaza, 1997). Sin embargo, no podemos olvidar que aunque en disolución el Mn no desplaza al Fe del quelato (Bermúdez et al., 1999), la presencia de una superficie activa podría catalizar este proceso y por tanto, ser otra de las causas que reducen la concentración de Fe (o-EDDHA) en las diferentes disoluciones en estudio.

La presencia de MnEDDHA en disolución sería indicativo de que sí se ha producido el desplazamiento del Fe por el ión Mn. Por este motivo, las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 se sometieron a un estudio cromatográfico. El análisis de cromatogramas de HPLC pone de manifiesto que no existe MnEDDHA en disolución o al menos en un concentración que pueda ser detectable. A pesar de estos resultados, no podemos asegurar que no se haya tenido lugar dicho desplazamiento ya que, el MnEDDHA e incluso el agente quelante libre, pueden encontrarse retenidos en la superficie del sustrato en vez de en disolución. Por esta razón, sería conveniente analizar si se ha producido la solubilización de Mn y cual ha sido su evolución a lo largo del ensayo de agitación.

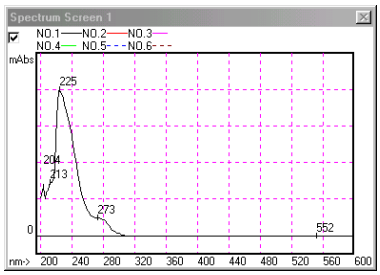
Para finalizar, señalar que en los cromatogramas HPLC (Fig.VI.44), además de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2), también aparecen un conjunto de tres picos (picos 3, 4 y 5) cuya identificación no ha sido posible, pero que podrían ser debidos a la formación de compuestos de Mn no (o-EDDHA) que se hayan generado tras la interacción con el sustrato.



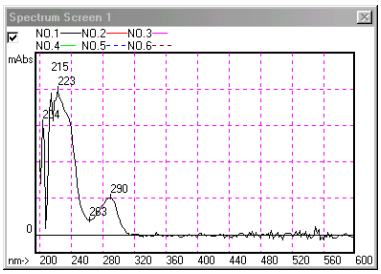
Picos	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	9'0	395581	$8'14 \cdot 10^{-5}$
2	meso	12'5	256220	$5'27 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**681801**	$\mathbf{1'34 \cdot 10^{-4}}$
3	--	6'5	416397	--
4	--	7'0	405543	--
5	--	13'9	58156	--



Pico 3



Pico 4



Pico 5

Fig.VI.44. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución Qs que ha interaccionado durante 48 horas con óxido de Mn. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Evolución de la concentración de Mn con el tiempo.

La interacción de las diferentes muestras en estudio con el óxido de Mn ocasiona la solubilización de este nutriente (Fig.VI.45). Sin embargo, mientras que para los óxidos de Cu y Zn y para el $CaCO_3$ se producía un aumento progresivo de la concentración del elemento en la disolución con el paso del tiempo (curva Tipo 1), para el Mn la evolución es diferente. Como se puede observar en las Fig.VI.45, el proceso de solubilización de este elemento describe una curva Tipo 2 en la que durante las primeras 24 horas de interacción, la concentración de Mn se incrementa hasta alcanzar un máximo (zona A) para después, ir disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de contacto con el sustrato (zona B).

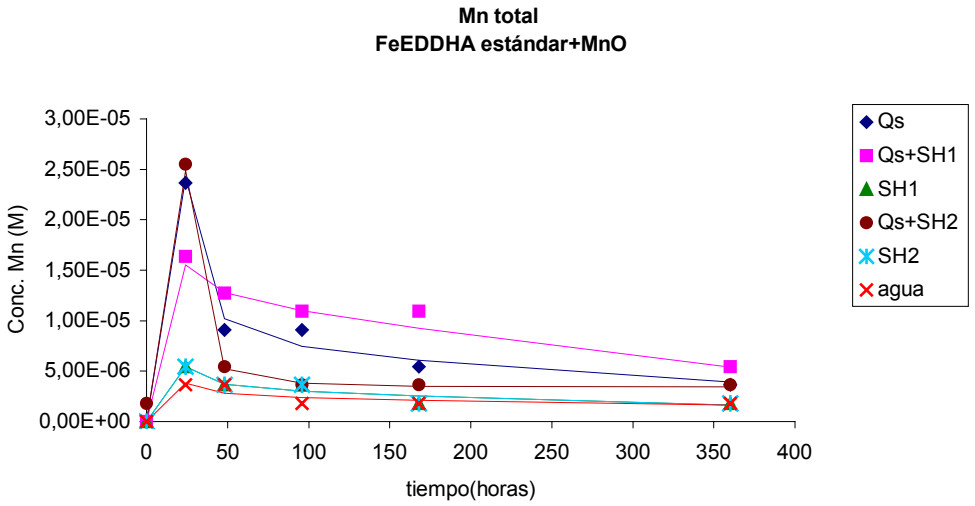


Fig.VI.45. Variación de la concentración de Mn frente al tiempo para Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con óxido de Mn.

De acuerdo con los datos mostrados en la Fig.VI.45, todas las curvas son asimétricas existiendo una gran tendencia a la pérdida de Mn en la disolución.

En la zona A, no fue posible determinar la cinética del proceso puesto que sólo se había realizado una medida experimental. Sin embargo, del análisis de la Fig.VI.45 se deduce que en esta zona de la gráfica (Zona A), las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 presentan una pendiente más positiva que SH1 y SH2, por lo que la velocidad de solubilización de Mn en las disoluciones en las que está presente el FeEDDHA estándar es superior a la de las sustancias húmicas.

Por otro lado, en la Tabla.VI.37 se han recopilado las concentraciones de Mn obtenidas experimentalmente tras 24 horas de interacción, las cuales coinciden con la máxima cantidad de este elemento en disolución ($[Mn]_{max}$). En ella se observa que aunque en todas las muestras se consigue una concentración de Mn superior al blanco, son las disoluciones SH1 y SH2 las que producen una menor movilización de este nutriente. En consecuencia, las sustancias húmicas presentan una menor capacidad para formar complejos de Mn que el (o-EDDHA).

Tabla.VI.37. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Mn para Qs, Qs+SH1 , Qs+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con MnO

Muestra	$[Mn]_{max}$ (M)x10^6	$[Mn]_{eq}$ (M)x10^6	σ (h)	V_0 (M/h)x10^7	R^2
Qs	23'7 ± 0'8	5 ± 1	36 ± 2	-3'1 ± 0'6	0,9580
Qs+SH1	16'4 ± 0'1	9 ± 1	24 ± 4	-8 ± 2	0'8945
Qs+SH2	25'5 ± 0'9	3'1 ± 0'9	42'2 ± 0,8	-1'5 ± 0'2	0'9912
SH1	5'4 ± 0'4	2'3 ± 0'4	28 ± 4	-1'6 ± 0'5	0'8981
SH2	5'4 ± 0'4	2'3 ± 0'4	28 ± 4	-1'6 ± 0'5	0'8981
H_2O	3'6 ± 0'2	2'0 ± 0'4	24 ± 6	-1'7 ± 0'8	0'8479

Al comparar los valores de $[Mn]_{max}$ en las muestras preparadas con FeEDDHA estándar (Fig.VI.45 y Tabla.VI.37) se encuentra que el comportamiento desarrollado por Qs+SH2 es muy similar al del quelato, lo que es indicativo de que de nuevo vuelve a existir una competencia entre

ambos ligandos por el Mn, siendo el quelante (o-EDDHA) el que forma complejos más estables. Por el contrario, en la mezcla Qs+SH1 la máxima cantidad de Mn en disolución es inferior a la encontrada en Qs pero superior a la de SH1. Por consiguiente, la presencia de SH1 reducirá en parte, la capacidad del quelato estándar para solubilizar el Mn procedente del sustrato.

De acuerdo con los valores de $[Fe]_{des}$ mostrados en la Tabla.VI.35, los moles Fe (o-EDDHA) que se han perdido en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 son muy superiores a los que se han solubilizados de Mn (Tabla.VI.37), lo que implica que la perdida de quelato no ha podido ser únicamente por el desplazamiento del Fe por el Mn sino que también debe haber tenido lugar la retención del FeEDDHA o del agente quelante sobre la superficie del óxido.

Para explicar el comportamiento desarrollado en la zona B es decir, para determinar el proceso de pérdida de este elemento en el medio, los datos experimentales recogidos en las Fig.VI.45 (Tabla.IX.56 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.14) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos obtenidos de dicho ajuste se muestran en la Tabla.VI.37.

A partir de los resultados expuestos en la citada tabla, se deduce que a pesar de que la mezcla Qs+SH1 era la que presentaba un menor valor de $[Mn]_{max}$, también es con la que se consigue que una mayor concentración de este ión en el equilibrio (Tabla.VI.37). La explicación a este hecho puede estar en que en dicha mezcla, parte del Mn se encuentre formando complejos con las sustancias húmicas y parte con el agente quelante (o-EDDHA), y que sean los compuestos formados por las primeras, los que permanezcan durante más tiempo en disolución, incrementado de esta forma el valor de $[Mn]_{eq}$ con respecto al de Qs. En cuanto a Qs+SH2, señalar que la presencia de SH2 no parece influir en la concentración de Mn

que permanece en disolución, aunque sí influye en la velocidad con la que este ión desaparece (Tabla.VI.37).

En relación a la evolución que sigue el Mn en la disolución de SH1 decir que es igual al encontrada para SH2 (Fig.VI.45) y en ambos casos, el proceso de pérdida de este ión es muy similar al del blanco (Tabla.VI.37).

FeEDDHA comercial

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En las Fig.VI.46 y en la Tabla.VI.38 se expone el comportamiento del FeEDDHA comercial en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que se han sometido a interacción con óxido de Mn. El análisis de las mismas pone de manifiesto que no existen diferencias estadísticas entre los parámetros cinéticos que describen la evolución del Fe (o-EDDHA) en las mezclas y en la disolución con FeEDDHA comercial (Tabla.VI.38). En todos los casos, la pérdida de Fe (o-EDDHA) ha sido total, de forma que cuando estas disoluciones alcanzan el equilibrio, en el medio no existe FeEDDHA que pueda actuar como fuente de Fe para las plantas. Es de destacar que dichas pérdidas son provocadas por la retención de los dos isómeros que componen el quelato, siendo el comportamiento del isómero meso estadísticamente igual al del d,l-racémico (Fig.VI.47 y Tabla.VI.39).

Cuando se comparan las pérdidas de Fe (o-EDDHA) en Qs (Tabla.VI.35) y en Qc (Tabla.VI.38) se observa que a pesar de que la concentración de Fe (o-EDDHA) en la disolución preparada con el quelato estándar es superior a la del producto comercial, los valores de $[Fe]_{des}$ coinciden en ambos casos. Por tanto, independientemente de la cantidad de FeEDDHA que exista en disolución, hay una concentración máxima de Fe (o-EDDHA) que puede ser retenida por este sustrato, ya sea por que se hayan saturado los lugares de adsorción de la superficie del óxido o bien porque es

la máxima cantidad de Fe que puede ser desplazada por el Mn en las condiciones del ensayo.

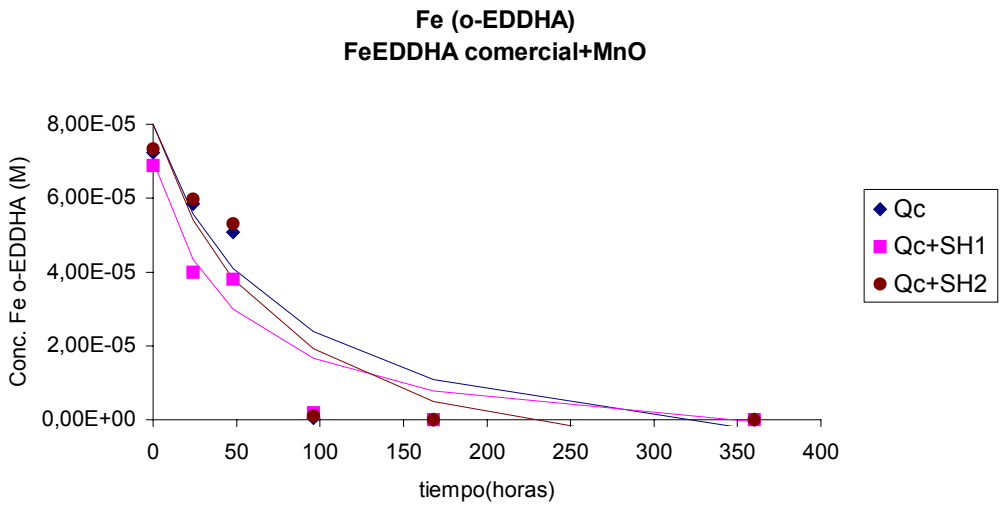


Fig.VI.46. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Mn.

Tabla.VI.38 Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con MnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc	8 ± 2	10 ± 3	-2 ± 5	80 ± 70	1 ± 1	0'8760
Qc+SH1	7'0 ± 0,9	8 ± 1	-1 ± 2	50 ± 30	2 ± 1	0'9311
Qc+SH2	8 ± 2	11 ± 3	-3 ± 5	80 ± 70	1 ± 2	0'8699

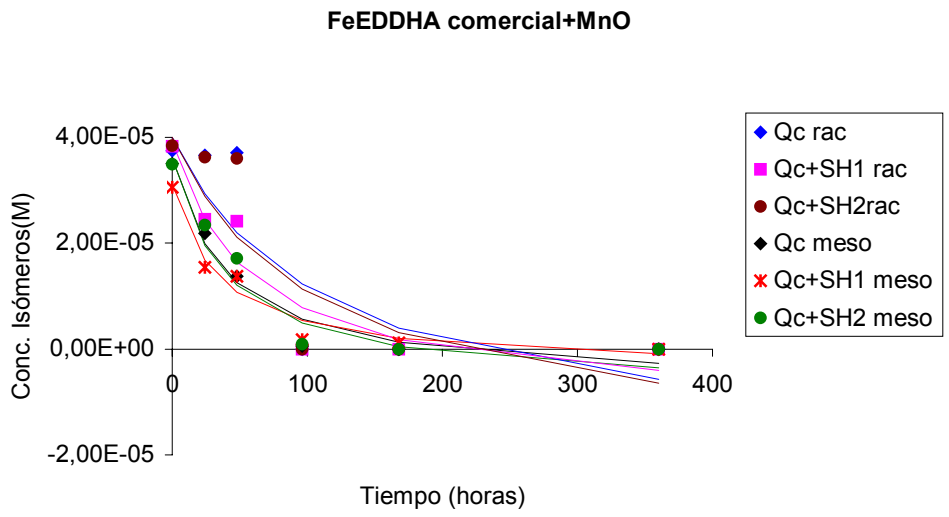


Fig.VI.47. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Mn.

Tabla.VI.39. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con MnO.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs rac	4 ± 1	6 ± 3	-2 ± 4	100±200	0'5 ± 0'5	0'7724
Qs+SH1 rac	3'9 ± 0'7	5 ± 1	-1 ± 2	60 ± 40	0'9 ± 0'8	0'8974
Qs+SH2 rac	4 ± 1	6 ± 3	-2 ± 4	100± 100	0'5 ± 0'5	0'7914
Qs meso	3'6 ± 0'4	4'3 ± 0'5	-0'7 ± 0'9	40 ± 20	1'1 ± 0'6	0'9606
Qs+SH1meso	3'1 ± 0'3	3'5 ± 0'4	-0'4 ± 0'7	40 ± 10	1'0 ± 0'5	0'9658
Qs+SH2meso	3'6 ± 0'4	4'4 ± 0'7	-1 ± 1	50 ± 30	0'9 ± 0'6	0'9460

Por otro lado y como era de esperar, el Fe no (o-EDDHA) que el quelato comercial contiene en su formulación no es estable frente a las condiciones del medio, ya que precipita o se adsorbe sobre la superficie del óxido durante las primeras horas de interacción (Fig.VI.48). Cabe destacar que la presencia de sustancias húmicas en Qc+SH1 y Qc+SH2 no disminuye

las pérdidas de este Fe, aunque sí reduce la velocidad inicial (V_0) a la que tiene lugar este proceso con respecto a Qc (Tabla.VI.40).

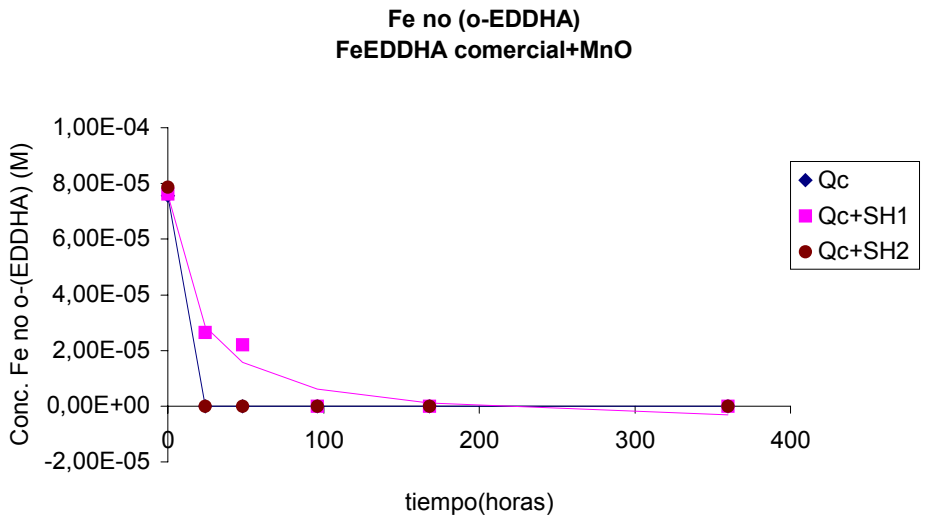


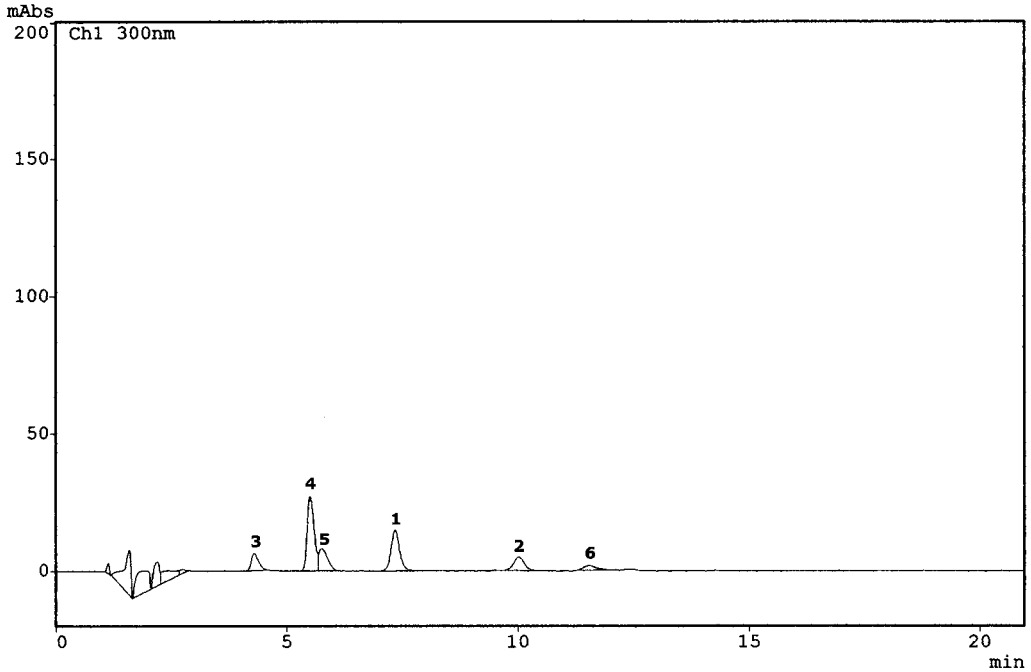
Fig.VI.48. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con óxido de Mn.

Tabla.VI.40. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con MnO

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h)	R^2
Qc	7'5600±0'0000	7'560±0'000	0'000±0'000	$1'05\cdot10^{-7}\pm 10^{-14}$	720'0·±0'000	1,000
Qc+SH1	7'6 ± 0'6	8'3 ± 0'7	-1 ± 1	18 ± 6	$5\cdot10^{-6}\pm 2\cdot10^{-6}$	0'9786
Qc+SH2	7'8700±0'0000	7'870 ±0'000	0'000·±0'000	0'0000± 0'0000	$7'870\cdot10^{-5}\pm$ 0'0	1,000

Con el fin de determinar si las importantes pérdidas de Fe (o-EDDHA) habían sido provocadas por el desplazamiento del Fe por el Mn, las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 se sometieron a análisis cromatográfico, a partir del cual se obtuvieron unos cromatogramas de HPLC en los que

aparecen los picos de los isómeros del quelato comercial (Picos 1, 2), tres picos a tiempo de elución bajos (Picos 3, 4 y 5) y un tercer pico a 11’5 min (Pico 6) (Fig.VI.49). Del análisis los espectros UV-Vis realizados a cada uno de los picos se deduce que no existe MnEDDHA en disolución y que los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene este producto comercial han debido reaccionar con el sustrato puesto que su identificación en los cromatogramas no ha sido posible.



Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7’3	193506	$3'66 \cdot 10^{-5}$
2	meso	10’0	66475	$1'34 \cdot 10^{-5}$
	Total	**--**	**259981**	$\mathbf{4'97 \cdot 10^{-5}}$
3	--	4’3	69149	--
4	--	5’5	291346	--
5	--	5’8	103620	--
6	--	11’5	33230	--

Fig.VI.49. Cromatograma de HPLC correspondiente a la disolución Qc que ha interaccionado durante 48 horas con óxido de Mn. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Evolución de la concentración de Mn con el tiempo.

Tal y como ocurría en las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, el proceso de solubilización del Mn en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 viene descrito por una curva Tipo 2 (Fig.VI.50) en la que durante las primeras 24 horas interacción, la concentración de Mn es máxima pero que pasado este tiempo la tendencia general es la pérdida de este catión de la disolución.

BIBLIOTECA VIRTUAL

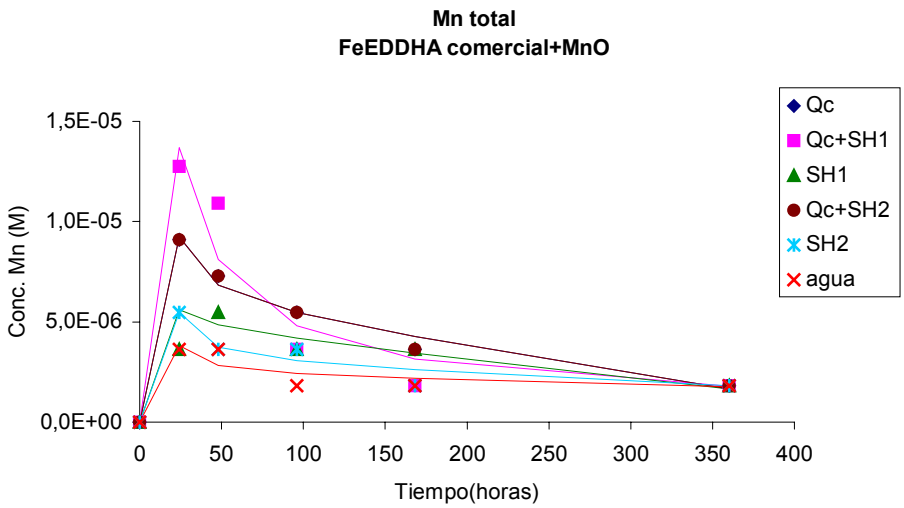


Fig.VI.50. Variación de la concentración de Mn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con óxido de Mn.

En la Tabla.VI.41 se muestra los valores de $[Mn]_{max}$ para cada una de las disoluciones en estudio. En ella se observa que tanto la presencia del quelato como de las sustancias húmicas incrementa la concentración de este elemento en disolución con respecto al blanco.

Cuando se analiza el comportamiento de las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 se encuentra que es estadísticamente igual al de Qc (Tabla.VI.41).

Por tanto, los complejos formados por el quelato deben ser más estables que los que podrían formar los diferentes ligandos que componen las sustancias húmicas SH1 y SH2.

Del mismo modo que para el FeEDDHA estándar, los valores de $[Fe]_{des}$ (tanto de Fe (o-EDDHA) y como de Fe no (o-EDDHA)) (Tabla.VI.38 y VI.40) son superiores a la máxima concentración de Mn que se ha solubilizado tras el ensayo de agitación (Tabla.VI.41), lo que implica que la pérdidas de Fe no deben ser únicamente provocada por el desplazamiento del Fe por el Mn sino que también tiene que jugar un papel importante los procesos de retención superficial.

Tabla.VI.41. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Mn para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con MnO

Muestra	$[Mn]_{max}$ (M)x10^6	$[Mn]_{eq}$ (M)x10^6	σ (h)	V_0 (M/h)x10^7	R^2
Qc	9 ± 2	3'9 ± 0'7	28 ± 6	-3 ± 1	0'8379
Qc+SH1	13 ± 3	5 ± 1	30 ± 6	-3 ± 1	0'7688
Qc+SH2	9 ± 2	3'9 ± 0'7	28 ± 6	-3 ± 1	0'8379
SH1	5'4 ± 0'4	2'3 ± 0'4	28 ± 4	-1'6 ± 0'5	0'8981
SH2	5'4 ± 0'4	2'3 ± 0'4	28 ± 4	-1'6 ± 0'5	0'8981
H_2O	3'6 ± 0'2	2'0 ± 0'4	24 ± 6	-1'7 ± 0'8	0'8479

Por otro lado destacar que como ocurría para el óxido de Zn, la concentración de Mn obtenida por las muestras que contienen quelato comercial es inferior que la que presentan Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2, lo que podría ser consecuencia de que la precipitación del Fe no (o-EDDHA) sobre la superficie del sustrato formase una capa de óxido de Fe insoluble que redujese la solubilidad del ión Mn.

A fin de poder conocer el comportamiento que el Mn muestra en la zona B de la curva, los datos experimentales (Tabla.IX.60 del Anexo.IX.3)

se ajustaron a la ecuación (VI.14) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos obtenidos de dicho ajuste se muestran en la Tabla.VI.41.

A diferencia del comportamiento observado en las muestras que contienen FeEDDHA estándar, la presencia de las sustancias húmicas en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 no ha producido ninguna modificación en el proceso de pérdida del Mn con respecto a Qc. De esta manera, tanto las velocidades de reacción como los valores de $[Mn]_{eq}$ en dichas mezclas son estadísticamente iguales a los del quelato (Tabla.VI.41).

Conclusiones.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Del análisis de los resultados obtenidos tras la interacción de las distintas muestras en estudio con el óxido de Mn se llega a las siguientes conclusiones:

- La interaccción de los quelatos FeEDDHA con óxido de Mn ha producido importantes pérdidas de Fe (o-EDDHA), las cuales pueden ser atribuidas tanto a procesos de retención superficial como al desplazamiento del Fe del quelato por el ión Mn.

- La interacción con el óxido de Mn afecta a los dos isómeros que componen los quelatos FeEDDHA. En el caso del estándar las pérdidas de meso son superiores a las de d,l-rácemcio mientras que en el producto comercial, el comportamiento de ambos isómeros es similar.

- La presencia de sustancias húmicas en las mezclas Q+SH1 y Q+SH2 no reducen las pérdidas de quelato pero si influyen en la velocidad a la que tiene lugar el proceso.

- El Fe no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial precipita y/o se adsorbe durante las primeras horas del ensayo de agitación.

- El proceso de solubilización del Mn en las diferentes muestras en estudio viene descrito por una curva Tipo 2.

- La máxima cantidad de Mn solubilizado por las mezclas Q+SH coincide con la de las disoluciones de quelato, por lo que debe existir una competencia entre los ligandos que componen dicha mezcla, de forma que los complejos formados por el agente quelate (o-EDDHA) son más estables.

- Las disoluciones preparadas con FeEDDHA comercial solubilizan una menor concentración de Mn que las de FeEDDHA estándar, quizás por que la precipitación del Fe no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial, forme una capa de óxido de Fe sobre la superficie del sustrato reduciendo la solubilidad de este catión.

VI.2.2.6. Interacción con hidróxido de aluminio.

FeEDDHA estándar.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En la Fig.VI.51 se representa la variación de la concentración de Fe quelado en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con hidróxido de Al a lo largo del tiempo. En ella destaca la baja reactividad que estas muestras presentan frente al sustrato, lo que da lugar a que el contenido de Fe (o-EDDHA) permanezca constante durante las 360 horas del ensayo de agitación.

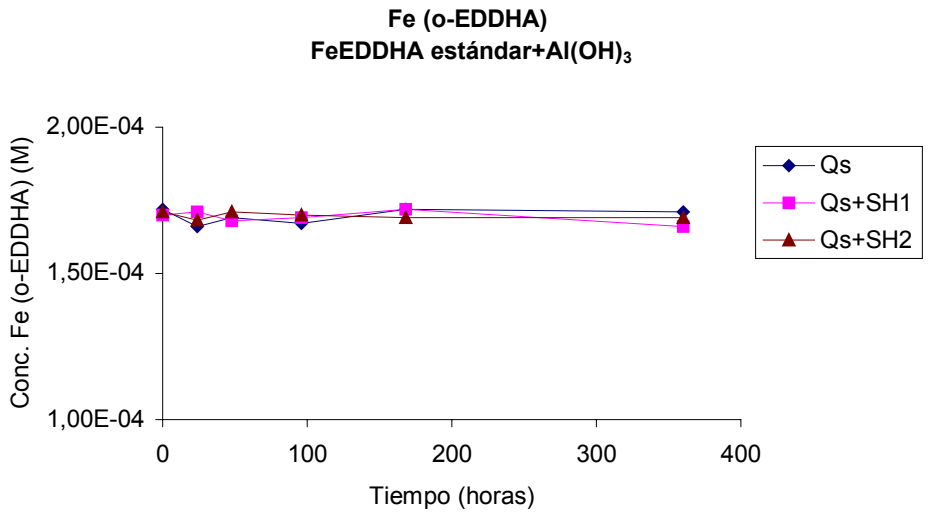


Fig.VI.51. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con hidróxido de Al.

Cabe señalar que el análisis de las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 mediante absorción atómica, ha permitido descartar el hecho de que la interacción de dichas muestras con el sustrato provoque la solubilización del ión Al, o al menos en una concentración que pueda ser detectable.

FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Como ocurría para las disoluciones FeEDDHA estándar, la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con hidróxido de aluminio no afecta al contenido de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución (Fig.VI.52).

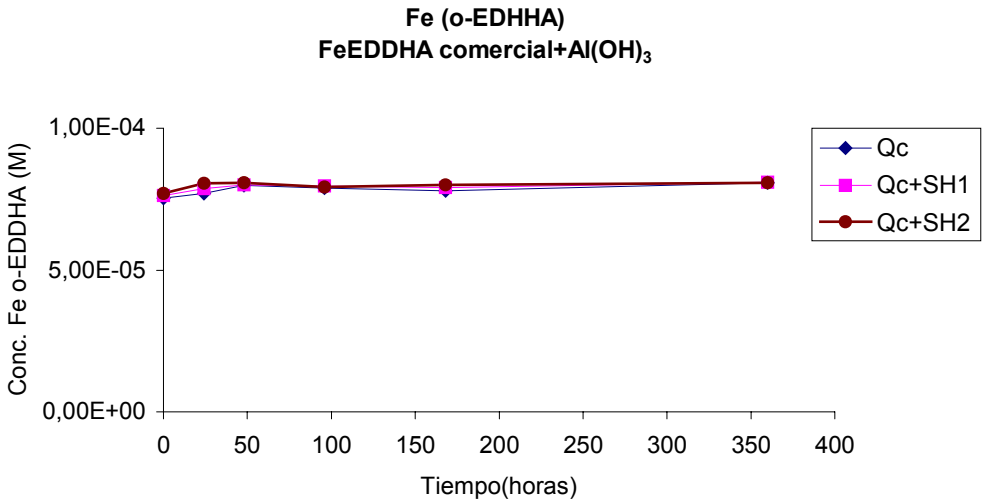


Fig.VI.52. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con hidróxido de Al.

Por el contrario, la concentración de Fe no (o-EDDHA) que este quelato comercial contiene en su formulación, disminuye a medida que aumenta el tiempo de contacto con el sustrato (Fig.VI.53). Este comportamiento puede ser debido a que a los valores de pH que alcanzan por las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción (pH 8'0), dicho Fe no sea estable y precipite sobre la superficie del hidróxido de aluminio.

El ajuste de los datos experimentales recogidos en la Fig.VI.53, a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) ha permitido hallar los parámetros cinéticos que describen la evolución del Fe no (o-EDDHA) en disolución (Tabla.VI.42).

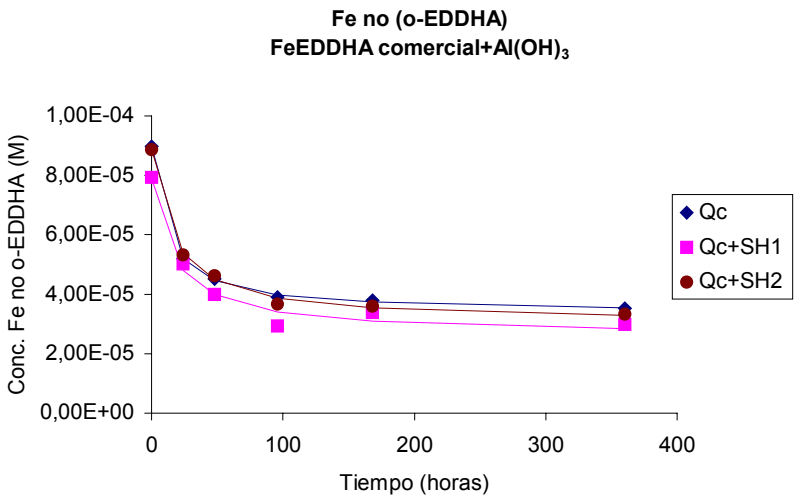


Fig.VI.53 Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con hidróxido de Al.

Tabla.VI.42. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con hidróxido de aluminio.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) X10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) X10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h)x10^6	R^2
Qc	8'97 ± 0,06	5'60 ± 0'08	3'4 ± 0'1	11'7 ± 0'8	4'8 ± 0'8	0'9994
Qc+SH1	7'9 ± 0,03	5'3 ± 0'5	2'6 ± 0'5	17 ± 6	3 ± 1	0'9796
Qc+SH2	8'87 ± 0,01	5'83 ± 0'02	3'04 ± 0'03	16 ± 4	4 ± 1	0'9972

A la vista de los valores de $[Fe]_{des}$ calculados para las tres disoluciones en estudio se deduce que la presencia de sustancias húmicas en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 no reduce las pérdidas de Fe no (o-

EDDHA) ni altera de forma significativa los valores de $\tau_{1/2}$ con respecto a Qc (Tabla.VI.42).

Como ocurría con las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con el hidróxido de Al no ha producido la solubilización de este elemento.

En relación al comportamiento que los agentes quelantes no (o-EDDHA) muestran a lo largo el ensayo, destacar su baja reactividad frente a esta fracción del suelo, ya que permanecen estables durante las 360 horas de interacción. Este hecho junto con que el Fe no (o-EDDHA) haya sufrido importantes pérdidas indican que dicho Fe no se encuentra asociado a estos quelantes, confirmando los resultados obtenidos por Álvarez-Fernández (2000).

Conclusiones.

En base a los resultados expuestos se llega a las siguientes conclusiones:

- Tanto el quelato FeEDDHA estándar como el comercial presentan una baja reactividad frente al hidróxido de aluminio empleado en este estudio.

- El Fe no (o-EDDHA) que el quelato comercial contiene en su formulación no es estable frente a las condiciones del ensayo de agitación, lo que ha provocado que su concentración se reduzca en torno al 65%.

VI.2.2.7. Interacción con Turba.

FeEDDHA estándar.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

A la vista del comportamiento mostrado en la Fig.VI.54 y por los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales (Tabla.IX.64 del Anexo.IX.3) a la ecuación (V.4) (Apartado.VI.2.1.1) (Tabla.VI.43), la interacción de turba con las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 en las condiciones descritas en el apartado de Materiales y Métodos, produce una ligera reducción en la concentración de Fe (o-EDDHA) (Fig.VI.54), la cual es debida básicamente a la pérdida de isómero meso (Fig.VI.55 y Tabla.VI.44).

Como el pH de las disoluciones tras la interacción está en torno a 5'5, el Fe (o-EDDHA) es estable y por tanto, es poco probable que las pérdidas se deban a la precipitación del quelato. En consecuencia, la disminución del contenido de Fe (o-EDDHA) en disolución, debe ser principalmente atribuida al efecto de la materia orgánica y más concretamente, a su adsorción sobre esta fracción del suelo (Gárate y Lucena, 1991; Álvarez-Fernández et al., 1997 y 2002; Hernández-Apaolaza y Lucena, 2001). Sin embargo, también hay tener en cuenta que la turba e incluso los posibles iones competidores que se hayan solubilizado durante el ensayo de agitación, pueden generar un desplazamiento del Fe del quelato, proceso que estaría catalizado por la superficie del sustrato.

El hecho de que las pérdidas de quelato sean básicamente en forma de meso (Fig.V.55, Tabla.VI.44), puede ser debido a que como es el menos estable, si existiese una competencia entre el agente quelante y la materia orgánica por el metal o entre el Fe y los posibles iones competidores por el agente quelante, este isómero podría ser destruido con mayor facilidad que el d,l-racémico. Hernández-Apaolaza y Lucena (2001) también sugieren que las pérdidas de Fe (o-EDDHA) podrían tener lugar mediante un proceso

electrostático por el cual el quelato se adsorbiese sobre la superficie de la turba. El hecho de que el isómero meso sea el menos ácido, favorece su retención sobre una superficie que se encuentre cargada negativamente, como es el caso de la turba (Hernández-Apaolaza y Lucena, 2001).

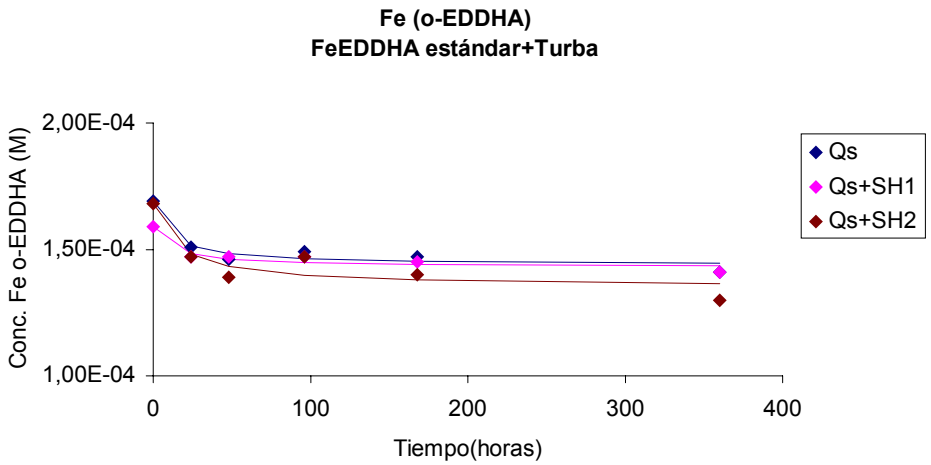


Fig.VI.54. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con Turba.

Tabla.VI.43 Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras interacción con Turba.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs	16'9 ± 0'3	2'5 ± 0'4	14'4 ± 0'7	10 ± 7	2 ± 2	0'9409
Qs+SH1	15'9 ± 0'2	1'6 ± 0'9	14'3 ± 0'5	12 ± 9	1 ± 1	0'9198
Qs+SH2	16'8 ± 0'6	3'3 ± 0'8	14 ± 1	16 ± 15	2 ± 2	0'8577

De acuerdo con los resultados expuestos en la Tabla.VI.43, no se detectan diferencias en los parámetros cinéticos obtenidos para las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 y los encontrados para la disolución de quelato (Qs) (Tabla.VI.43). Por tanto, la presencia de las sustancias húmicas SH1 y SH2

en la disolución, no influye en la cinética de reacción entre dicho quelato y la turba.

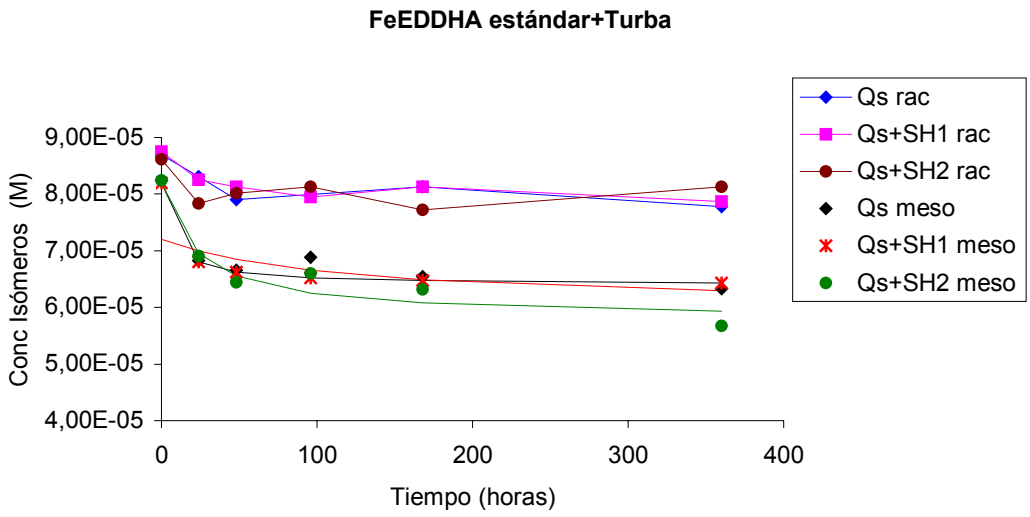


Fig.VI.55. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interaccionado con turba.

Tabla.VI.44. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con Turba.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qs rac	8'70	0'0	8'70	∞	--	--
Qs+SH1 rac	8'75	0'0	8'75	∞	--	--
Qs+SH2 rac	8'61	0'0	8'61	∞	--	--
Qs meso	8'2 ± 0'2	1'8 ± 0'3	6'4 ± 0'5	7 ± 6	3 ± 3	0'9496
Qs+SH1 meso	7'2 ± 0'1	1'2 ± 0'9	5'8 ± 0'4	16 ± 8	0'9 ± 0'6	0'9198
Qs+SH2 meso	8'2 ± 0'3	2'4 ± 0'4	5'8 ± 0'7	22 ± 13	1'1 ± 0'8	0'9289

En relación a la evolución del isómero meso (Tabla.VI.44), destacar que los valores de $[Fe]_{des}$ y $\tau_{1/2}$ que describen el comportamiento de ese isómero son muy similares a los encontrados cuando se analiza la evolución del quelato FeEDDHA estándar en la disolución (Tabla.VI.43). Este hecho confirma que las pérdidas de Fe (o-EDDHA) que se producen en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 son producidas fundamentalmente por el isómero de menor estabilidad mientras que la concentración de d,l-racémico permanece constante.

Por otro lado, cuando se comparan los parámetros cinéticos expuestos en la Tabla.VI.43 con los obtenidos para el resto de materiales edáficos con los que se ha realizado este mismo ensayo, se observa que el grado de interacción del FeEDDHA estándar con la turba es muy inferior al encontrado para los óxido de Cu, Zn y Mn y para la hematita.

<u>Procesos de solubilización de otros nutrientes diferentes al Fe.</u>

La interacción de las disoluciones de quelato, de sustancias húmicas y de las mezclas de estos dos compuestos con la turba únicamente ha producido la solubilización del Zn.

Como se observa en la Fig.VI.56, el proceso de solubilización de este nutriente viene descrito una curva Tipo 1, por lo que los datos experimentales (Tabla.IX.66 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1). Los parámetros cinéticos obtenidos de dicho ajuste se recogen en la Tabla.VI.45.

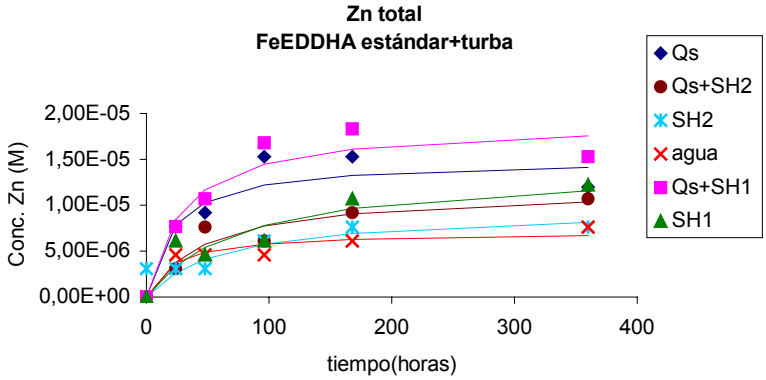


Fig.VI.56. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con Turba.

Tabla.VI.45. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Zn para Qs, Qs+SH1, , Qs+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con Turba

Muestra	$[Zn]_{eq}$ (M)·x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qs	1'5 ± 0'2	22 ± 13	7 ± 5	0'8930
Qs+SH1	1'2 ± 0'3	50 ± 25	2 ± 1	0'9132
Qs+SH2	1'9 ± 0'2	30 ± 14	6 ± 4	0'9296
SH1	1'4 ± 0'3	76 ± 45	2 ± 1	0'8706
SH2	1'0 ± 0'1	64 ± 23	1'6 ± 0'7	0'9536
H_2O	0'71 ± 0'09	22 ± 12	3 ± 2	0'9020

Como se observa en la Tabla.VI.45, la concentración de Zn solubilizada por las diferentes muestras en estudio ($[Zn]_{eq}$) es superior a la del blanco (H_2O), lo que es indicativo de que tanto las sustancias húmicas comerciales como el agente quelante (o-EDDHA) son capaces de complejar Zn procedente el sustrato.

En relación a las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2, señalar que la cantidad de Zn que presentan en disolución, es inferior a la suma de lo que el quelato y la sustancia húmica solubilizan por separado (Tabla.VI.45). Este hecho implica que, como ocurría con el resto de sustratos con los que se ha

realizado este estudio, existe una competencia entre las sustancias húmicas y el agente quelante (o-EDDHA) por complejar el Zn. En este caso, no será fácil determinar cual de estos ligandos forma compuestos más estables, ya que la concentración que solubiliza cada uno de ellos es muy similar (Tabla.VI.45).

Cuando se comparan los valores de $\tau_{1/2}$ obtenidos para las distintas muestras en estudio (Tabla.VI.46) se encuentra que los elevados valores de la desviación estándar que presenta este parámetro en dichas muestras, ha dado lugar a que, a pesar de las diferencias existentes entre ellas, no se puedan considerar estadísticamente diferentes.

Por otro lado, cuando se comparan los valores de $[Fe]_{des}$ (Tabla.VI.43) y los de $[Zn]_{eq}$ (Tabla.VI.45) que las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 presentan tras la interacción con la turba, se observa que en la mezcla Qs+SH1 no existen diferencias estadísticas entre estos dos parámetros mientras que en las disoluciones Qs y Qs+SH2, los moles de Zn solubilizado son inferiores a los que han desaparecido de Fe (o-EDDHA). En consecuencia, en Qs y Qs+SH2 la reducción en la concentración de Fe (o-EDDHA) puede ser provocada por un desplazamiento del Fe por el Zn, junto con un proceso de retención superficial. Por el contrario, en Qs+SH1, la descomposición del quelato es fundamentalmente producida por la competencia entre el Fe y el Zn por el agente quelante si bien, también puede haber ocurrido que la competencia entre la materia orgánica y el quelante (o-EDDHA) por el Fe, haya generado la descomposición del quelato y que una vez el (o-EDDHA) queda libre en disolución, haya complejado al Zn.

FeEDDHA comercial

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

El ajuste de los datos experimentales representados en las Fig.VI.57 y VI.58 a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1), ha permitido calcular los diferentes parámetros cinéticos que describen el comportamiento del FeEDDHA comercial y de los dos isómeros que componen este quelato cuando están presentes en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con turba (Tabla.VI.46 y VI.47).

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

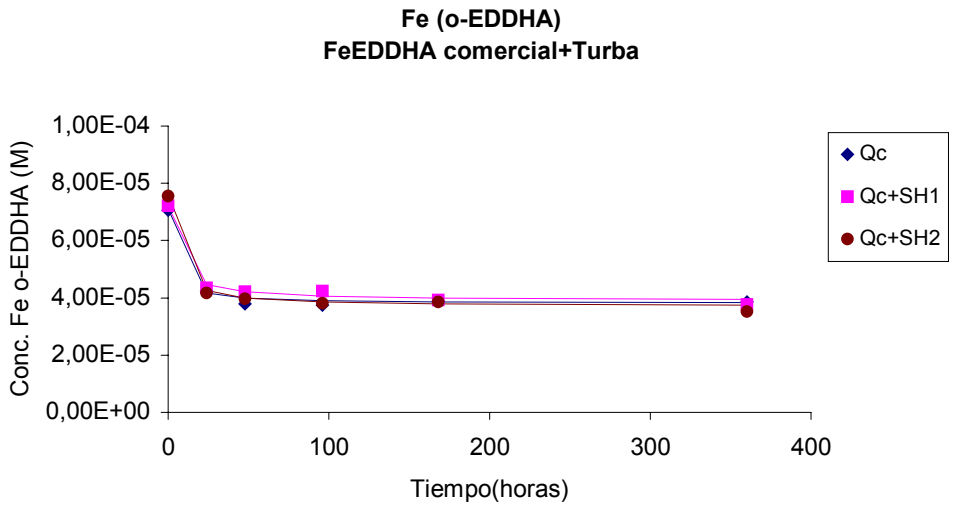


Fig.VI.57. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con Turba.

Tabla.VI.46. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con Turba

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	7'1 ± 0'2	3'3 ± 0'2	3'8 ± 0'4	3 ± 2	1'1 ± 0'8	0'9926
Qc+SH1	7'2 ± 0'2	3'3 ± 0,2	3'9 ± 0'4	5 ± 2	0'7 ± 0'3	0'9917
Qc+SH2	7'6 ± 0'1	3'9 ± 0,1	3'7 ± 0'2	4 ± 1	1'0 ± 0'3	0'9963

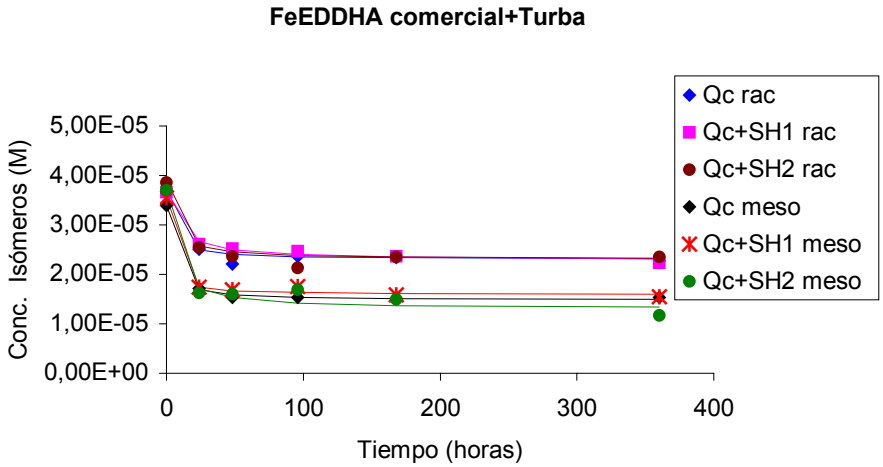


Fig.VI.58. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con Turba.

Tabla.VI.47. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de los isómeros d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con Turba.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc rac	3'7 ± 0'1	1'4 ± 0'1	2'3 ± 0'2	4 ± 3	4 ± 3	0'9788
Qc+SH1 rac	3'66 ± 0'07	1'38 ± 0'08	2'3 ± 0'1	9 ± 3	1'5 ± 0'6	0'9899
Qc+SH2 rac	3'9 ± 0'1	1'6 ± 0'2	2'3 ± 0'3	5 ± 3	3 ± 2	0'9753
Qc meso	3'39 ± 0'04	1'91 ± 0'05	1'48 ± 0'09	2'9 ± 0'9	7 ± 2	0'9979
Qc+SH1meso	3'55 ± 0'08	1'96 ± 0'09	1'6 ± 0'2	2 ± 1	10 ± 5	0'9938
Qc+SH2meso	3'7 ± 0'2	2'4 ± 0'2	1'3 ± 0'4	5 ± 3	5 ± 3	0'9862

Del análisis de los resultados mostrados en la Fig.VI.57 y la Tabla.VI.46, se deduce que la interacción del quelato comercial con la turba ha provocado una reducción en torno al 50% del Fe (o-EDDHA) que había inicialmente en disolución. A pesar de que estas pérdidas son producidas por ambos isómeros, es el meso el que se ha visto más afectado (Fig.VI.58 y Tabla.VI.47), de manera que, tanto en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 como en Qc, la concentración de Fe que alcanza el equilibrio en forma de isómero d,l-racémico es el doble de la de meso (Tabla.VI.47). Del mismo modo, la presencia de SH1 en la mezcla Qc+SH1 ha producido que el valor de $\tau_{1/2}$, y en consecuencia de velocidad de reacción del isómero menos estable, sea estadísticamente menor a la del d,l-racémico. Por el contrario, en Qc y Qc+SH2 no se han encontrado diferencias estadísticas entre la velocidad de reacción de ambos isómeros con la turba (Tabla.VI.47).

Tras comparar el comportamiento desarrollado por el FeEDDHA comercial en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 y en la disolución que únicamente contiene quelato (Qc) (Tabla.VI.46), se observa que no existen diferencias entre ellas, ya que tanto las pérdidas de Fe (o-EDDHA) como la velocidad a la que tiene lugar la reacción entre este quelato y el sustrato, no se han visto alteradas por la presencia de las sustancias húmicas SH1 y SH2.

Es de destacar que valores de $\tau_{1/2}$ que presentan las diferentes muestras en estudio son bajos (Tabla.VI.46) y en consecuencia la reacción entre quelato y la turba es muy rápida.

Cuando se comparan las pérdidas de Fe (o-EDDHA) que sufren las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 (Tabla.VI.46) con las de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 (Tabla.VI.43) se encuentra que a pesar de que la concentración de Fe (o-EDDHA) en las primeras ($7'3\cdot10^{-5}$ M) es menor que en las segundas ($1'7\cdot10^{-4}$ M), los valores de $[Fe]_{des}$ son similares. Estos resultados parecen indicar que independientemente de la concentración en la se adicione el FeEDDHA a la disolución, la adsorción sobre la turba disminuirá a medida

que la superficie se vaya saturando, de forma que llegará un momento en que ésta adsorción sea nula.

Por otro lado, tras comparar los resultados obtenidos de la interacción de Qc con turba con los encontrados para el resto de los materiales edáficos con los que se ha realizado este estudio, se observa que la reactividad de FeEDDHA comercial frente a este sustrato es similar a la hallada para la hematita.

En relación al Fe no (o-EDDHA), su evolución en las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 se muestra en la Fig.VI.59. En ella se observa que este Fe no es estable frente a las condiciones del medio y que precipita y/o se adsorbe durante las primeras horas del ensayo.

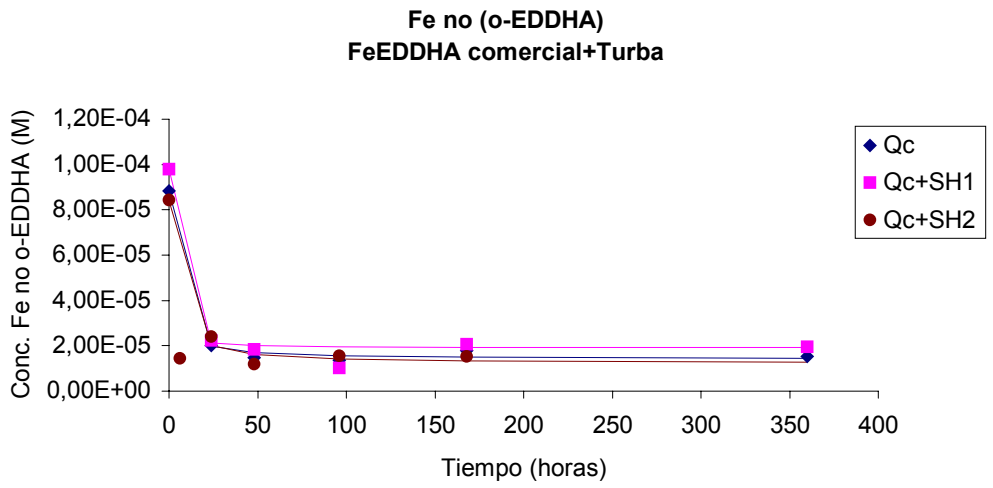


Fig.VI.59. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con Turba.

A partir del ajuste de los datos representados en la Fig.VI.59 a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1), se han calculado los parámetros cinéticos que se recogen en la Tabla.VI.48.

Tabla.VI.48. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con Turba.

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^5	R^2
Qc	8'8 ± 0'2	7'4 ± 0'3	1'4 ± 0'5	2 ± 1	4 ± 2	0'9961
Qc+SH1	9'8 ± 0'2	7'9 ± 0'2	1'9 ± 0'4	0'7 ± 0'7	12 ± 10	0'9989
Qc+SH2	8'4 ± 0'4	7'2 ± 0'4	1'2 ± 0'8	3 ± 2	2 ± 1	0'9902

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla.VI.48, las sustancias húmicas presentes en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 no tiene la capacidad de reducir las pérdidas de Fe no (o-EDDHA) que se producen tras la interacción con la turba ya que los valores de $[Fe]_{eq}$ en dichas mezclas, son estadísticamente iguales a los de Qc. Del mismo modo, tampoco modifican de forma significativa los valores de $\tau_{1/2}$ y por tanto, la velocidad de reacción entre el Fe no (o-EDDHA) y el sustrato es similar para las tres disoluciones en estudio (Tabla.VI.48).

Respecto a los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial, señalar que el análisis mediante HPLC pone de manifiesto que presentan una elevada reactividad frente a la materia orgánica ya que tras 24 horas de interacción, en los cromatogramas de HPLC Qc y Qc+SH2 (no se incluye figura) no aparecen los picos que anteriormente se habían identificado como correspondientes a dichos compuestos.

<u>Procesos de solubilización de otros nutrientes diferentes al Fe.</u>

Tal y como ocurría para el FeEDDHA estándar, la interacción de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2 también produce la solubilización de Zn, proceso que viene descrito por una curva Tipo 1 (Fig.VI.60). En consecuencia, los datos experimentales (Tabla.IX.70 del Anexo.IX.3) se ajustaron a la ecuación (VI.7) (Apartado.VI.2.1.1), obteniendo los parámetros cinéticos que se recogen en la Tabla.VI.49.

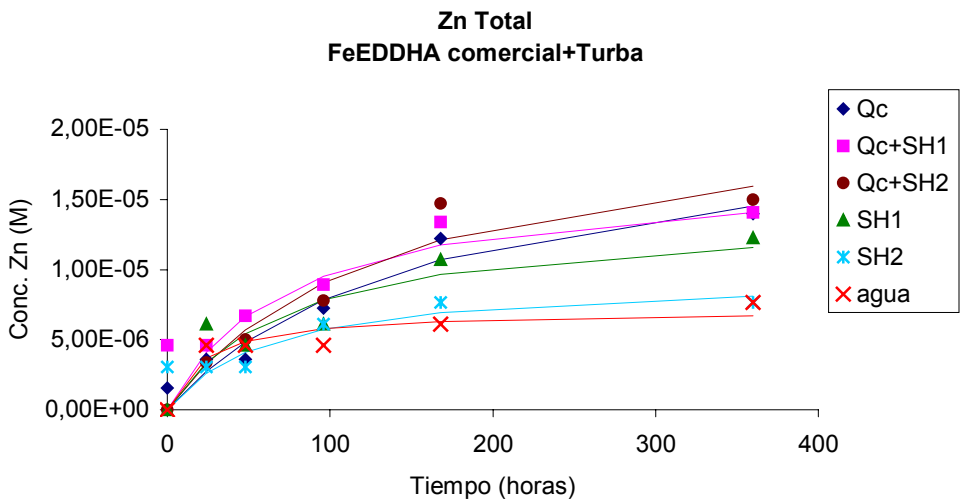


Fig.VI.60. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interaccionado con Turba.

Tabla.VI.49. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Zn para Qs, Qs+SH1, , Qs+SH2, Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua tras interacción con Turba

Muestra	$[Zn]_{eq}$ (M)·x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^7	R^2
Qc	2'1 ± 0'4	160 ± 70	1'3 ± 0'8	0'9432
Qc+SH1	1'7 ± 0'5	80 ± 20	2'3 ± 0'7	0'9808
Qc+SH2	2'2 ± 0'4	140± 60	1'6 ± 0'9	0'9486
SH1	1'4 ± 0'3	80 ± 50	2 ± 1	0'8706
SH2	1'0 ± 0'1	60 ± 20	1'6 ± 0'7	0'9536
H_2O	0'71 ± 0'09	20 ± 10	3 ± 2	0'9020

Como se observa en la Tabla.VI.49, la concentración de Zn en la disolución Qc es superior a la del blanco, lo que es indicativo de que el agente quelante (o-EDDHA) y/o los quelantes no (o-EDDHA) han

reaccionado con el Zn procedente del sustrato, incrementando su solubilidad en el medio.

Con respecto a las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2, los valores de $[Zn]_{eq}$ son muy similares a los encontrados cuando el quelato está solo (Tabla.VI.49), lo que implica que de nuevo se produce una competencia entre el quelato y las sustancias húmicas SH1 y SH2 por el Zn, siendo el primero con el que se consiguen complejos más estables.

Por otro lado, destacar que tanto en Qc como en Qc+SH1 y Qc+SH2, los moles de Fe que se han perdido tras la interacción con el sustrato (Tabla.VI.46) son ligeramente superiores a los que se ha solubilizado de Zn, de lo que se deduce que las pérdidas de Fe (o-EDDHA) no pueden ser solamente debidas al desplazamiento del Fe del quelato por el Zn, si no que parte de este hierro también se podrá adsorber sobre la superficie de la turba.

Cuando se compara el proceso de solubilización del Zn en la disolución Qc que han interaccionado con óxido de Zn con el observado para la turba, se encuentran que en el primer caso, el valor de $[Zn]_{eq}$ es inferior al del blanco (Tabla.VI.34), comportamiento que era provocado por la precipitación del Fe no (o-EDDHA) sobre la superficie del óxido, de forma que la inactivaba e impedía la solubilización de este nutriente. Por el contrario, en el ensayo de agitación con turba, el valor de $[Zn]_{eq}$ es casi tres veces superior al del blanco (Tabla.VI.49), diferencia que podría ser consecuencia de que el Fe no (o-EDDHA) no precipitase sino que se adsorbiese sobre la superficie de este sustrato, de manera que no influyese en la concentración de este nutriente que finalmente puede estar en disolución.

Conclusiones.

- La interacción del FeEDDHA con turba produce una reducción en la concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución, siendo el isómero meso el más afectado.

- La presencia de SH1 y SH2 en las mezclas quelato+sustancia húmica, no son capaces de reducir las pérdidas de Fe (o-EDDHA).

- La concentración de Fe (o-EDDHA) que se pierde tras la interación con el sustrato no depende del contenido de quelato que exista inicialmente en la disolución.

- El Fe no (o-EDDHA) no es estable frente a las condiciones del medio, de forma que se pierde casi en su totalidad tras 24 horas de interacción, no observándose que las sustancias húmicas SH1 y SH2 puedan modificar este comportamiento.

- Tanto las sustancias húmicas como el agente quelante (o-EDDHA) solubilizan Zn procedente del sustrato, de forma que cuando ambos ligandos están presentes en disolución, se produce una competencia entre ellos a favor del agente quelante (o-EDDHA).

- El proceso de solubilización del Zn en Qc que ha interaccionado con turba, difiere del encontrado para el óxido de Zn. Estas diferencias pueden ser provocadas por el comportamiento que el Fe no (o-EDDHA) muestra frente a cada uno de estos sustratos.

VI.2.2.8. Interacción con suelos agrícolas.

FeEDDHA estándar.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

En la Fig.VI.61 se muestra la evolución del Fe (o-EDDHA) en las disoluciones Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con el suelo de vid (SV). En ella se observa que la concentración de quelato permanece constante a lo largo de las 360 horas del ensayo de agitación. Este comportamiento coincide con el encontrado para los suelos de cítricos (SC) (Fig.VI.62 y Tabla.IX.73 del Anexo.IX.3) y de melocotonero (SM) (Fig.VI.63 y Tabla.IX.75 del Anexo.IX.3). En consecuencia, el FeEDDHA estándar apenas presenta reactividad frente a este tipo de suelos, resultados que confirman los encontrados por Hernández-Apaolaza (1997) y Álvarez-Fernández (2000).

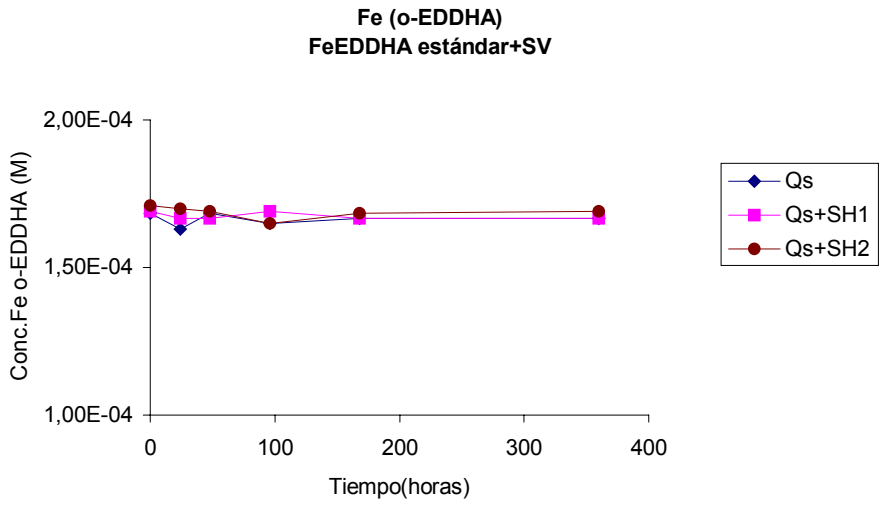


Fig.VI.61. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con SV.

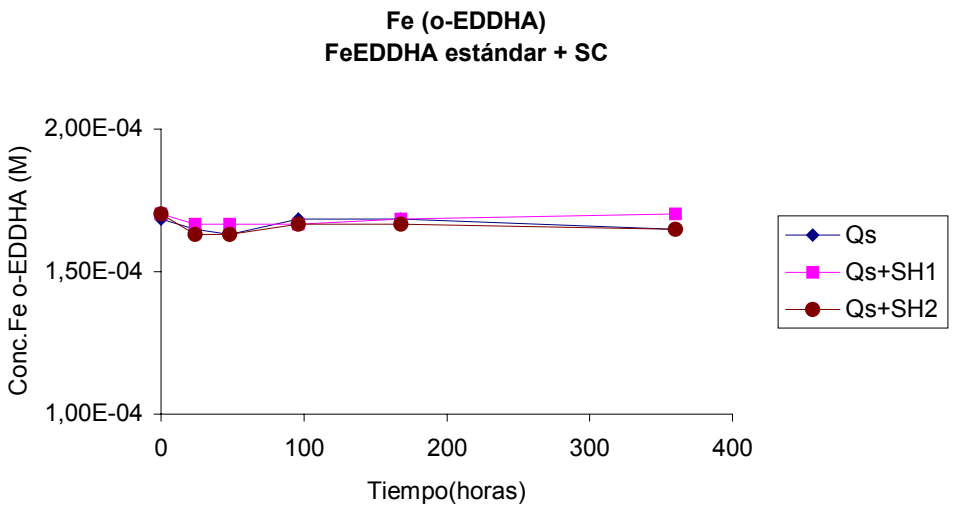


Fig.VI.62. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con SC.

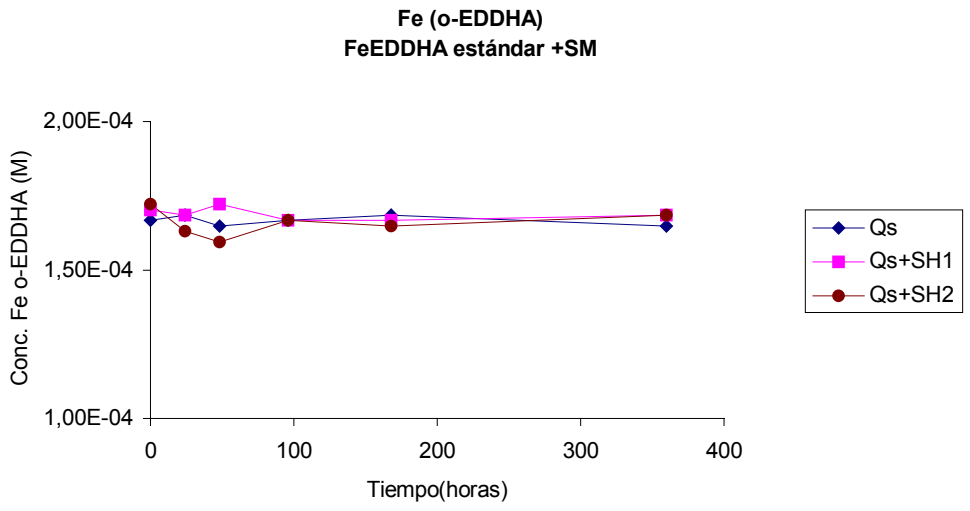


Fig.VI.63. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interaccionado con SM.

Además de estudiar el comportamiento que el FeEDDHA estándar desarrolla frente a diferentes suelos calizos, también se determinó si la disolución de quelato (Qs), las de sustancias húmicas (SH1 y SH2) o las de las mezclas de estos dos compuestos (Qs+SH1 y Qs+SH2) eran capaces de movilizar Fe procedente de dichos suelos. Tras el análisis de las muestras mediante espectroscopia de Absorción Atómica, se encontró que en ningún caso se había producido la solubilización de este elemento.

FeEDDHA comercial.

Evolución de la concentración de Fe con el tiempo.

Como ocurría para el quelato estándar, la interacción de los tres suelos en estudio con Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 no ha originado reducción alguna en el contenido de Fe (o-EDDHA) que permanece en disolución (Fig.VI.64, VI.65, VI.66).

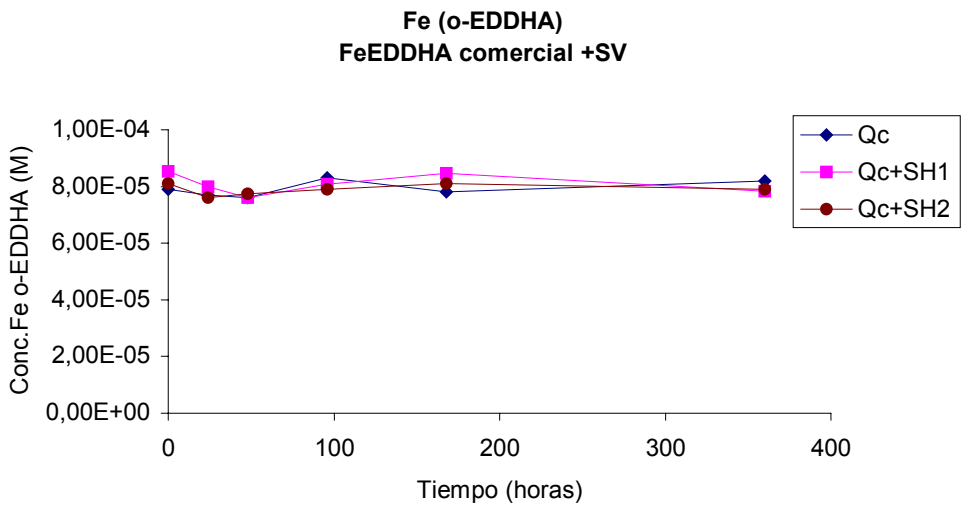


Fig.VI.64. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SV.

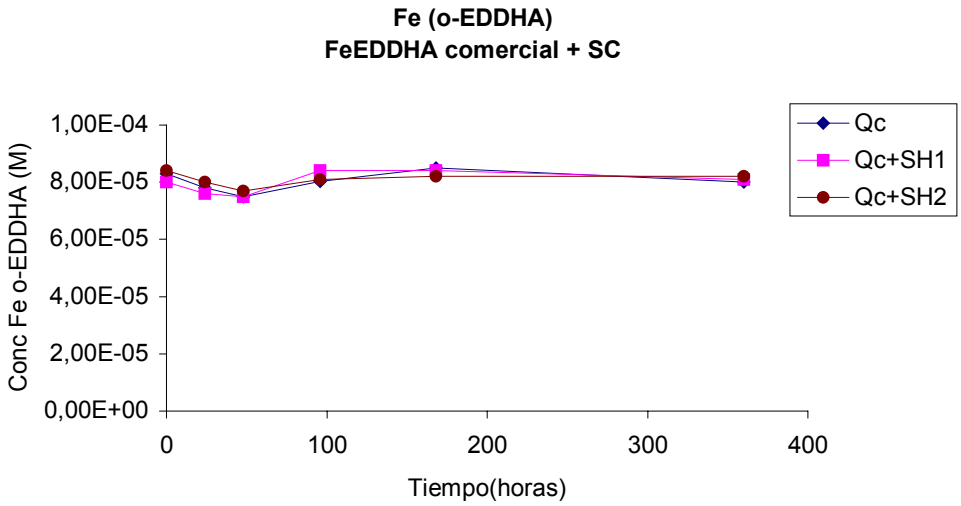


Fig.VI.65. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SC.

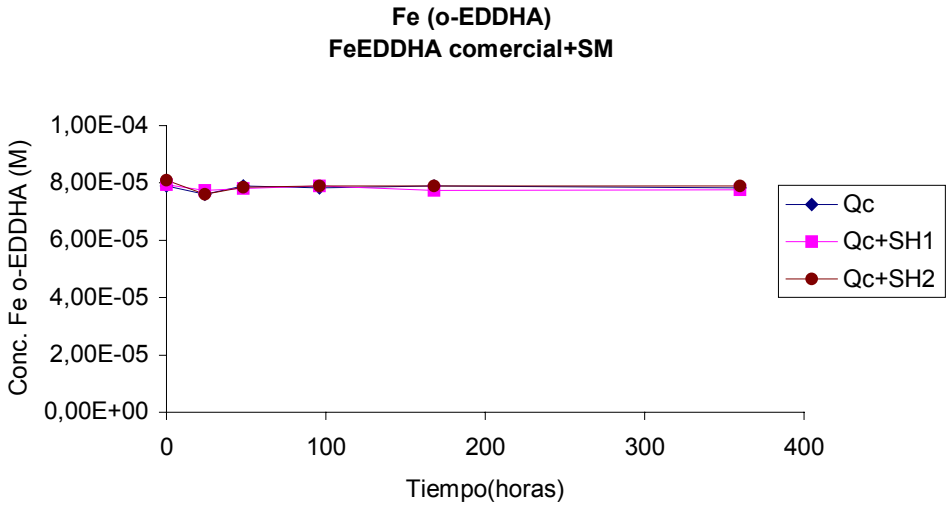


Fig.VI.66. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SM.

Con respecto al Fe no (o-EDDHA), en las Fig.VI.67, VI.68 y VI.69 se observa que la interacción de los suelos calizos con Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 ha originado una importante disminución en la concentración que permanece en disolución, la cual puede ser debida a que al valor de pH resultante del ensayo de agitación (pH 7'5), este Fe no sea estable y precipite.

El ajuste de los datos experimentales recogidos en las Fig.VI.67, VI.68 y VI.69 a la ecuación (VI.4) (Apartado.VI.2.1.1) ha permitido calcular los parámetros cinéticos que describen el proceso por el cual el Fe no (o-EDDHA) desaparece de la disolución (Tabla.VI.50, VI.51 y VI.52).

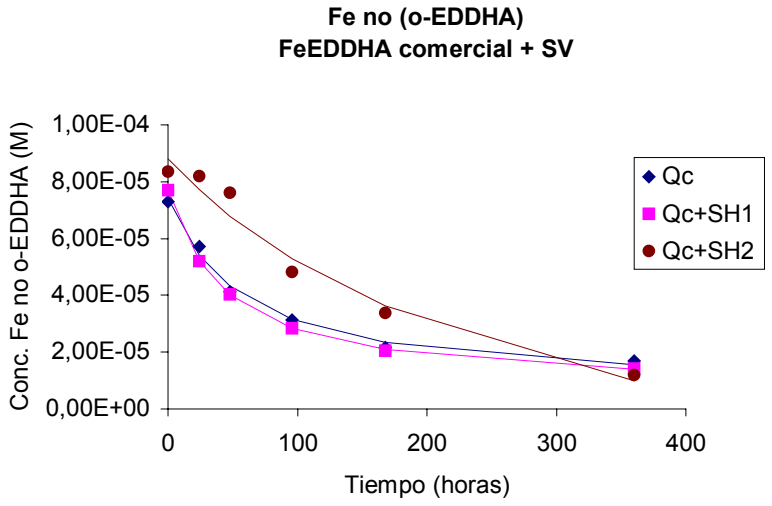


Fig.VI.67. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SV.

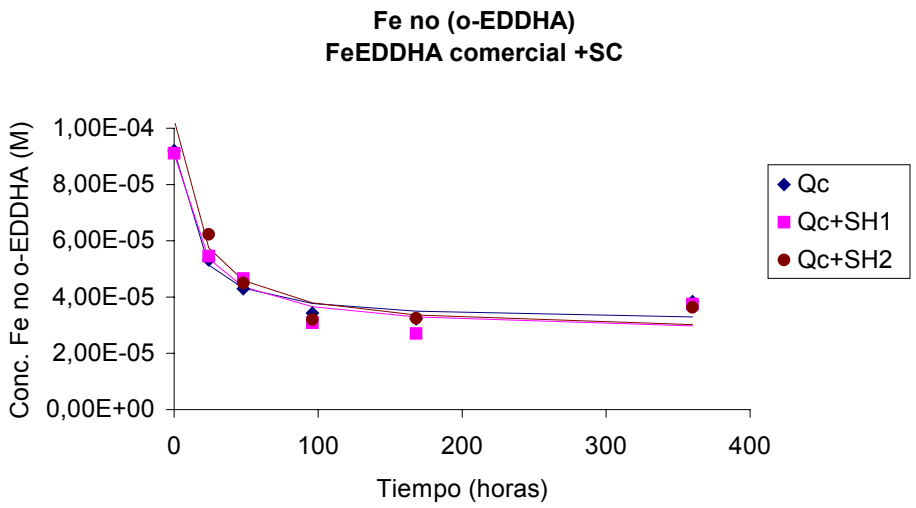


Fig.VI.68. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SC.

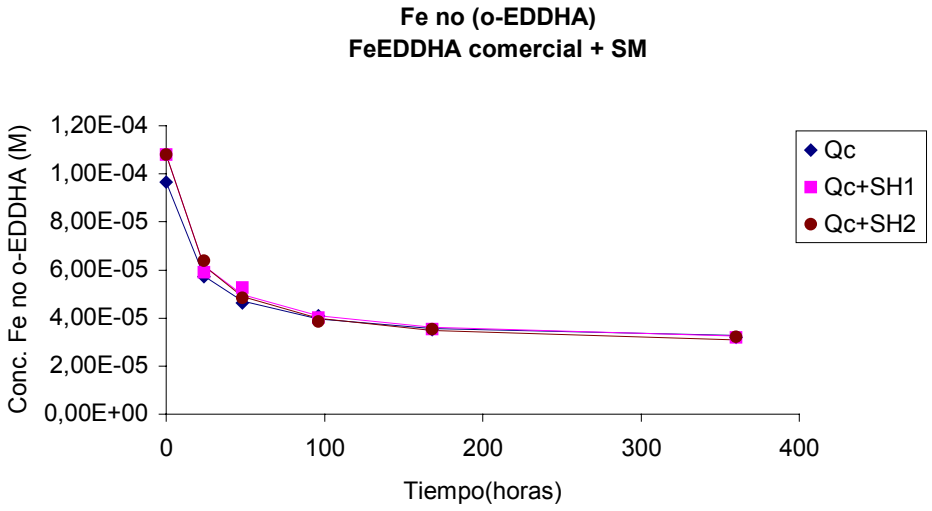


Fig.VI.69. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interaccionado con SM.

Tabla.VI.50. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con SV

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc	7'4 ± 0'1	6'8 ± 0'4	0'6 ± 0'5	58 ± 12	1'2 ± 0'3	0'9913
Qc+SH1	7'71 ± 0'04	7'09 ± 0'06	0'6 ± 0'1	44 ± 1	1'61 ± 0'05	0'9998
Qc+SH2	8'8 ± 0'6	14 ± 5	-5 ± 5	286 ± 112	0'5 ± 0'3	0'9677

Tabla.VI.51. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con SC

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc	9'2 ± 0'4	6'1 ± 0'5	3'1 ± 0'9	12 ± 5	5 ± 2	0'9786
Qc+SH1	9'1 ± 0'7	6'4 ± 0'9	3 ± 1	17 ± 9	4 ± 2	0'9517
Qc+SH2	10'3 ± 0'6	7'6 ± 0'7	3 ± 1	16 ± 6	5 ± 2	0'9750

Tabla.VI.52. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con SM

Muestra	$[Fe]_0$ (M) x10^5	$[Fe]_{desc}$ (M) x10^5	$[Fe]_{eq}$ (M) x10^5	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) x10^6	R^2
Qc	9'66 ± 0'09	6'7 ± 0'1	3'0 ± 0'2	17 ± 1	3'9 ± 0'3	0'9990
Qc+SH1	10'8 ± 0'2	7'9 ± 0'3	2'9 ± 0'5	17 ± 3	5 ± 1	0'9955
Qc+SH2	10'8 ± 0'2	8'1 ± 0'2	2'7 ± 0'4	18 ± 2	4'5 ± 0'6	0'9981

Como se observa en la Tabla.VI.50, la interacción con el suelo de vid ha provocado una reducción en la concentración de Fe no (o-EDDHA) superior al 90%. Es de destacar que la presencia de sustancias húmicas en la disolución no han reducido estas perdidas (Tabla.VI.50 y Fig.VI.67). Por el contrario, en la mezcla Qc+SH2 el valor de $[Fe]_{des}$ se ha incrementado con respecto al de Qc (Tabla.VI.50).

En relación con el valor de $\tau_{1/2,}$ en Qc+SH1 es estadísticamente igual al del quelato sin embargo, en la mezcla Qc+SH2 este valor aumenta considerablemente, lo que provoca que la velocidad de la reacción entre el Fe no (o-EDDHA) y el suelo sea superior a la de Qc (Tabla.VI.50).

Tanto para el suelo de cítricos como para el suelo de melocotonero, el comportamiento desarrollado por el Fe no (o-EDDHA) en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 es similar al observado para el quelato. En consecuencia, la presencia de las sustancias húmicas SH1 y SH2 en disolución, no reduce las pérdidas este nutriente que se producen tras la interacción con suelos calizos (Tablas.VI.51 y VI.52)

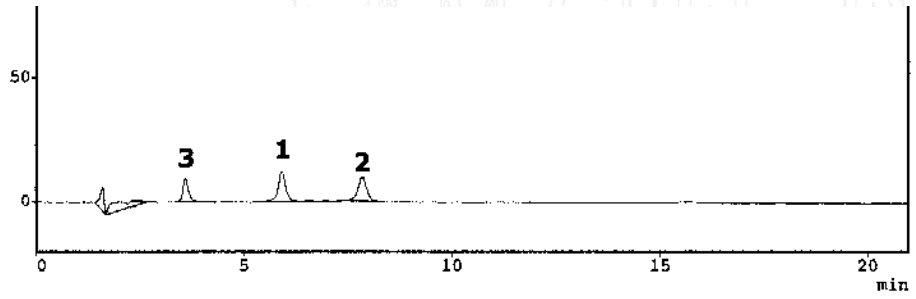
Cuando se comparan los valores de $[Fe]_{eq}$ que se han obtenido para los tres suelos en estudio, se encuentra que en SV es inferior al que presentan SC y SM. Del mismo modo, los valores de $\tau_{1/2}$ en el suelo de vid son superiores a los de los otros dos suelos calizos. En consecuencia, la interacción de las disoluciones Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con SV, provocará mayores pérdidas de Fe no (o-EDDHA) que el resto de suelos en estudio si bien, la velocidad a la que se produce este proceso será inferior a la encontrada para SC y SM (Tabla.VI.50, VI.51 y VI.52).

Como los valores de pH que las disoluciones alcanzan tras los ensayos de agitación son prácticamente iguales, las diferencias observadas entre el suelo de vid y el de cítricos y melocotonero, pueden ser atribuidas a las diferentes características físico-químicas de los suelos que harán que las perdidas de Fe, además de ser provocadas por el efecto del pH, también se deban a procesos de retención superficial y/o a reacciones de competencias con entre nutrientes, que como ya hemos visto anteriormente, pueden producirse con los diferentes materiales edáficos.

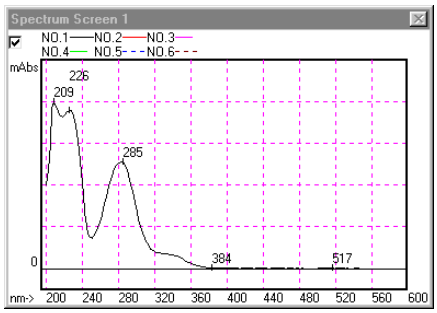
En relación al comportamiento de los quelantes no (o-EDDHA) que contiene este producto comercial destacar que a partir del estudio cromatográfico de las muestras Qc y Qc+SH2 que habían interaccionado

con los suelos SV, SC y SM, se obtuvieron unos cromatogramas de HPLC (Fig.VI.70) en los que el área de los picos correspondientes a estos compuestos (pico 3) se mantiene constante a lo largo de los 360 horas del ensayo (no se ha incluido la muestra Qs+SH1 porque como se ha mencionado anteriormente, SH1 reacciona con estos agentes quelante). En consecuencia, su reactividad frente a los suelos calizos es muy baja. Estos resultados confirman de nuevo el hecho de que el Fe no (o-EDDHA) no está unido a los agentes quelantes que dan lugar a dichos picos, aunque no se descarta la posiblidad de que este hierro sí puedan encontrarse formando complejos con otros ligandos que no produzcan señal en el cromatograma de HPLC.

BIBLIOTECA VIRTUAL



Picos	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	158292	$3'9 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	143237	$3'6 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**301529**	$\mathbf{7'5 \cdot 10^{-5}}$
3	--	3'6	83514	--



Pico 3

Fig.VI.70. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes correspondientes a la disolución Qc que ha interaccionado durante 48 horas con SC. Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.

Conclusiones.

A partir de los datos expuestos hasta el momento se llega a las siguientes conclusiones:

- La interacción de los quelatos FeEDDHA estándar y comercial con diferentes suelos calizos no afecta a la concentración de Fe (o-EDDHA) que permance en disolución.

- La concentración del Fe no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial disminuye a medida que aumenta el tiempo de contacto con los suelos en estudio.

- Las sustancias humicas no reducen las pérdidas de Fe no (o-EDDHA) que se producen tras la interacción con los suelos, aunque en SV, la presencia de SH2 disminuye la velocidad a la que tiene lugar el proceso.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

VII. CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES.

VII.1. CONCLUSIONES EXPERIENCIA I.

Tras analizar los resultados obtenidos en los ensayos que constituyen la Experiencia I se llega a las siguientes conclusiones:

- En general se puede decir que el porcentaje de quelato que permanece en una disolución no depende únicamente de la proporción entre nutrientes (NQ) y del valor de pH, si no también de la fuerza iónica de la disolución. Esto hace pensar que si las disoluciones madres empleadas en fertirrigación son muy concentradas, generarán unas perdidas de FeEDDHA y FeEDDHMA que podrían provocar que su aplicación como correctores de la clorosis férrica no resultase eficaz.

- El isómero que se descompone es siempre el menos estable (el meso para los quelatos FeEDDHA y el d,l-racémico para los FeEDDHMA).

- El comportamiento de los quelatos FeEDDHA estándar y comercial no es del todo igual, debido a que el exceso de Fe no (o-EDDHA) y/o los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el producto comercial en su formulación, hacen que los efectos de los iones competidores se vean reducidos.

- El hecho de que los cationes metálicos que componen una disolución nutritiva se adicionen en forma de cloruros o de sulfatos y nitratos no afecta a la estabilidad de los dos quelatos comerciales en estudio. Sin embargo, sí incrementa las pérdidas de Fe (o-EDDHA) en las disoluciones nutritivas que contienen quelato estándar y que se han sometido a un proceso de descomposición-recomposición del quelato.

- A pesar de que los dos valores de pH con los que se ha trabajado en esta experiencia están dentro de intervalo de estabilidad de los quelatos FeEDDHA y FeEDDHMA, las pérdidas a pH 6'0 son superiores que a pH 4'5.

VII.2. CONCLUSIONES EXPERIENCIA II.

De todo lo expuesto en la experiencia II se llega a las siguientes conclusiones:

- Ante situaciones de estrés férrico, la toma del Fe procedente de los isómeros que componen el quelato FeEDDHA (d,l-racémico y meso) es diferente dependiendo del tipo de estrategia que desarrolle el vegetal.

- Las plantas de estrategia I (tomate y pimiento) consumen preferentemente el Fe que está en forma de isómero meso. Este comportamiento puede ser atribuido a que por el tipo de respuesta que desarrollan estas plantas ante situaciones de deficiencia de Fe, a la enzima Fe(III) quelato-reductasa turbo le suponga un menor gasto energético reducir el Fe que está asociado al isómero de menor estabilidad.

- En las plantas de estrategia II (trigo y avena) la toma de Fe se produce indistintamente del isómero que esté presente en la disolución, lo que es indicativo de que la competencia entre los fitosideróforos y el agente quelante por el Fe (III) es muy similar tanto cuando el ión metálico se encuentra unido al isómero meso como cuando lo está al d,l-racémico.

Para finalizar decir, que no es habitual la adición de FeEDDHA a plantas de estrategia II aunque sí es muy usual a plantas de estrategia I. Esto hace pensar si los quelatos FeEDDHA con un mayor porcentaje de

meso en su formulación, podrían ser más eficaces como correctores de la clorosis férrica que los productos empleados en la actualidad en los que ambos isómeros se encuentran al 50%.

VI.3. CONCLUSIONES EXPERIENCIA III.

De los resultados expuestos a lo largo de la Experiencia III se concluye:

- En general las mezclas quelato+sustancia húmicas no evitan ni reducen las pérdidas de Fe (o-EDDHA) ni las de Fe no (o-EDDHA) que se producen como consecuencia de la interacción de los quelatos con suelos calizos o con los diferentes materiales edáficos que los componen, sin embargo, sí pueden alterar la velocidad a la que tiene lugar este proceso.

- La concentración de nutrientes solubilizados por las mezclas quelato+sustancia húmica es siempre inferior a la suma de lo que moviliza el quelato y la sustancia húmica por separado. En consecuencia, debe generarse una competencia entre estos dos productos de forma que sólo aquel que forme complejos más estables será el que controle el proceso de solubilización de estos iones metálicos.

- Los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el FeEDDHA comercial reaccionan con el $CaCO_3$ y CuO incrementado la concentración de Ca y Cu en disolución con respecto a las muestras que sólo contienen sustancias húmicas y a las preparadas con FeEDDHA estándar.

- La elevada reactividad del Fe no (o-EDDHA) del FeEDDHA comercial frente a los diferentes materiales edáficos así como frente a los

suelos calizos, cuestiona considerablemente que pueda tener alguna acción fertilizante.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

VIII. BIBLIOGRAFÍA

VIII. BIBLIOGRAFÍA.

- ABADÍA, A; POC, A. y ABADÍA, J. 1991. Could iron nutrition status be evaluated through photosynthetic pigment changes?. J. Plant Nutr. 14:978-999.

- ADAMS, F. 1980. Interactions of phosphorus with other elements in soils and in plants. In: The role of phosphorus in agriculture. F. E. Khasawueh (Ed.) American Society of Agronomy, Inc. Crop Science Society of America, Inc. Soil Science Society of America Inc. pp:655-680.

- ADANI, F.; GENEVINI, P.; ZACCHEO, P. y ZOCCHI, G. 1998. The effect of commercial humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition. J. Plant Nutr. 21(3):561-575.

- AHRLAND, S.; DAHLGRN, S. y PERSSON, I. 1990. Stabilities and hydrolysis of some iron (III) and manganese (III) complexes with chelanting ligands. Acta Agric. Scand. 10:101-111.

- AKL, A.M.; AHMED, F.F.; EL-MORSY, F.M. y RAGAB, M.A. 1997. Behaviour of Red Roomy grapevines to application of urea formaldehyde, sulfur and some iron compounds. En: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:121-126.

- AKINREMI, O.O.; JANZEN, H.H.; LEMKE, R.L. Y LARNEY, F.J. 2000. Response of canola, wheat and green beans to leornadite additions. Can. J. soil Sci. 80:437-443.

- ALBOULROOS, S.A. 1981. Reactions of EDTA, DTPA and EDDHA complexes of zinc, copper, and manganese with a calcareous soil. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 144:164-173.

- ALBOULROOS, S.A.; EL-BEISSARY, E.A. y EL-FALAKY, A.A. 1983. Reactions of the iron chelates and the sodium salts of EDTA, DTPA and EDDHA with two alkaline soils, and their effectiveness during growth of barley. Agron. Ecosytems. 8:203-214.

- ALBUZIO, A.; CONCHERI, G.; NARDI, S. y DELL'AGNOLA, G. 1994. Effect of humic fractions of different molecular size on the development of oat seedlings grown in varied nutritional conditions. En: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi, T.M. Miano (Eds.) Elsevier Science B.V. Amsterdam, Holanda. pp:199-204.

- ALCÁNTARA, E.; ROMERA, F.J.; CAÑETE, M. y DE LA GUARDIA, M.D. 1994. Effect of heavy metals on both induction and funtion of root Fe(III) reductase in Fe-deficient cucumber (*Cucumis sativus* L.) plant. J. Experimental Botany. 45(281):893-1898.

- ALCÁNTARA, E.; ROMERA, F.J.; CAÑETE, M. y DE LA GUARDIA, M.D. 2000. Effects of bicarbonate and iron supply on Fe(III) reducting capacity of roots and leaf chlorosis of the susceptible peach rootstock "Nemaguard". J. Plant. Nutr. 23(11&12):1607-1617.

- ALCÁNTARA, E.; ROMERA, F.J.; DE LA GUARDIA, M.D. 1988. Genotypic differences in bicarbonate-induced iron chlorosis in sunflower. J. Plant Nutr. 11:67-75.

- ALEXANDER, A. 1985. Optimum timing of foliar nutrient sprays. En: Fertilización. 105:23-30.

- ALMALIOTIS, D.D.; MANGANARIS, A.G.; SIMONIS, A.D. y BLADENOPOULOU, S.B. 1995. Rootstock effect on yield and mineral nutrition of "Maycrest" peach trees under conditions of lime-induced

chlorosis. En: Iron Nutrition in Soils and Plants, (J. Abadía (Ed)., Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp:301-306.

- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A. 1995. Interacción de quelatos férricos con componentes del suelo. Aplicación al cultivo del tomate (*Lycopersicon esculentum Mill.*). Memoria de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid.

- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A.; GÁRATE, A.; JUÁREZ, M. y LUCENA, J.J. 1996. Tomato adquisition of iron chelate in a calcareous sandy sustrate. J. Plant Nutr. 19 (8&9):1279-1293.

- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A.; GÁRATE, A. y LUCENA, J.J. 1997. Interaction of iron chelates with several soil material and with soil standard. J. Plant Nutr. 20(4&5):559-572.

- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A.; SIERRA, M.A. y LUCENA, J.J. 2002. Reactivity of synthetic Fe chelates with soils and soil components. Plant and Soil. 241:129-137.

- ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A.M. 2000. Calidad y eficacia de los quelatos férricos (FeEDDHA, FeEDDHMA, FeEDDHSA y FeEDDHCA) como fertilizantes. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- ANDREWS, S.C.; AROSIO, P.; BOTTKE, W.; BRIAT, J.F.; VON DARL, M.; HARRISON, P.M.; LAULHÈRE, P.; LEVI, S.; LOBREAUX, S. y YEWDALL, S. 1992. Structure, function and evolution of ferritins. J. Inorg. Biochem. 47:161-174.

- ARULANATHAN, A.R.; RAO, I.M. y TERRY, N. 1990. Limiting factors in photosynthesis. VI. Regeneration of ribulose 1,5-bisphosphate limits photosynthesis at low photochemical capacity. Plant Physiol. 93:1466-1475.

- ASO, S. y SAKAI, I. 1963. Studies on the physiological effects of humic acid. Parti I. Soil Sci. Plant Nutr. 9(3):1-7.

- ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. 1967. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. J. Phys. Chem. 71:550-557.

- AYUSO, L.M. 1995. Utilización de residuos urbanos como enmiendas orgánicas sólidas y líquidas: Valoración agronómica y efectividad frente a enmiendas orgánicas tradicionales. Tesis Doctoral. CEBAS-CSIC. Murcia.

- BAILEY, N.A.; CUMMINS, D.; MCKENZIE, E.D. y WORTHINGTON, J.M. 1981. Iron (III) compounds of phenolic ligands. The crystal and molecular structure of iron (III) compounds of the sexadentate ligand N,N'-ethylene-bis-(o-hydroxyphenylglycine). Inorg. Chem. Acta. 50:111-120.

- BANNOCHIE, J. y MARTELL, A.E. 1989. Affinities of racemic and meso forms of N,N'-ethylenebis[2-(o-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine] for divalent and trivalent metal ions. J. Am. Chem. Soc. 111:4735-4742.

- BANNOICHE, J. y MARTELL, A.E. 1991. Synthesis, separation and equilibrium characterization of racemic and meso forms of a new multidentate ligand: N,N'-trimethylenebis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine]. TMHPG. Inorg. Chem. 30:1385-1392.

- BARAK, P y CHEN, Y. 1987. Determination of Fe-EDDHA in soils and fertilizers by anion exchange chromatography. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:893-896.

- BAR-AKIVA, A.; MAYNARD, D. y ENGLISH, J. 1978. A rapid tissue test for diagnosing iron deficiencies in vegetable crops. HortScience. 13:284-285.

- BAR-NESS, E.; CHEN, Y.; HADAR, Y.; MARSCHNER, H. y RÖMHELD, V. 1991. Siderophores of *Pseudomonas putida* as an iron source for dicot and monocot plants. Plant Soil. 130:231-241.

- BARÓN, R. ; BENÍTEZ, I.C. y GONZÁLEZ, J.L. 1995. Influencia de la dosis creciente de un abono orgánico en un cultivo de trigo. Agrochimica XXXIX, 5-6:280-289.

- BELKHODJA, R.; MORALES, F.; SANZ, M.; ABADÍA, A. Y ABADÍA, J. 1998. Iron deficiency in peach trees: efects on leaf chlorophyll and nutrient concentrations in flowers and leaves. Plant and Soil. 203: 257-268.

- BERMÚDEZ, D.; JUÁREZ, M.; SÁNCHEZ-ANDREU, J. y JORDÁ, J. 1993. Role of EDDHA and humic acids on the solubility of soil phosphorous. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 24(7&8):673-683.

- BERMÚDEZ, M.D.; JUÁREZ, M.; JORDÁ, J.; SÁNCHEZ-ANDRÉU, J. y LUCENA, J.J. 1999. Kinetics of reactions of chelates FeEDDHA and FeEDDHMA as affected by pH and competing ions. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 30(19&20):2769-2784.

- BIDDULPH, O. 1953. The translocation of minerals in plants. En Mineral nutrition of plants. E. Truog (Ed.). Univ. of Wisconsin Press, Madison, U.S.A. pp:261-272.

- BIENFAIT, H.F. 1985. Regulated redox processes at the plasmalema of plant root cell and their function in iron uptake. J. Bioenerg. Biomembr. 17:73-83.

- BIENFAIT, H. F. 1988. Mechanism in Fe-efficiency reactions of higher plant. J. Plant Nutr. 11:605-629.

- BIINO, U.; ZOCCHI, G. y RÖMHELD, V. 1997. Effect of bicarbonate in root medium pH of xylem and leaf apoplasmic fluid and iron nutrition of various plant species. En: Proc. 9th Inter. Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Stuttgart Hohenheim. Alemania. pp: 18-22.

- BITIUTSKY, N.P.; KUZNETSOVA, N.N.; PEROV, N.N. y LLIIN, V.I. 1992. Lignin derivatives in the optimisation of plant nutrition with trace elements. Agrokhimiya. 4:80-84.

- BLAYLOCK, M.; JOLLEY, V. y BROWN, J. 1989. Gallium (III) does not actively substitute for iron (III) in iron/gallium competition studies. J. Plant Nutr. 12:465-484.

- BLOOM, P. R. y INSKEEP, P. W. 1986. Factors affecting bicarbonate chemistry and iron chlorosis in soils. J. Plant Nutr. 9(3-7):215-228.

- BREEUWSMA, A. 1973. Adsorption of ions on hematite (α-Fe_2O_3). Med. Landbouwhogeschool, Wageningen. Holanda. 73(1):124.

- BROWN, J.C. y JOLLEY, V.D. 1988. Strategy II mechanism affecting iron availability to plants may be established too narrow or limited. J. Plant Nutr. 11:1077-1098.

- BROWN, J.C. 1969. Agriculture use of synthetic metal chelates. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33:59-61.

- BRUN, G.; SAYAG, D.R. y ANDRE, L. 1994. The potenciometric and conductimetric characterization of the complexing power of humic substances. En: Humic Substances in the global environment and

implications on human health. Senesi, T.M. Miano (Eds.) Elservier Science B.V. Ámsterdam, Holanda. pp:193-198.

- BUCKHOUT, T.J.; BELL, P,F,; LUSTER, D.G. Y CHANEY R.L. 1989. Iron stress-induced redox activity in tomate (Lycopersicum esculentum Mill.) is localized on plasma membrane. Plant Physiol. 90:151-158.

- CADAHÍA, C. 1998a. Fertirrigación. Aspectos básicos. En: Fertirrigación. Cultivos hortícolas y ornamentales. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. pp:63-79.

- CADAHÍA, C. 1998b. Materiales fertilizantes utilizados en fertirrigación. En: Fertirrigación. Cultivos hortícolas y ornamentales. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. pp:81-121.

- CAKMAK, I.; GÜLÜT, K.Y.; MARSCHNER, H. y GRAHAM, R.D. 1994. Effect of zinc and iron deficiency on phytosiderophore release in wheat genotypes differing in zinc efficiency. J. Plant Nutr. 17:1-17.

- CALACE, N.; FURLANI, G.; PETRONIO, B.M. Y PIETROLTTI, M. 2000. Sedimentary humic and fulvic acids: structure, molecular weight distribution and complexing capacity. Annaly di Chimica. 90:25-34.

- CAMBELL, W.H. y REDINBAUGH, M.G. 1984. Ferric-citrate reductase activity of nitrate reductase and its role in iron assimilation by plants. J. Plant Nutr. 7:799-806.

- CANARUTTO, S.; PERA, A.; LA MARCA, M. y VALLINI, G. 1996. Effects of humic acids from compost-stabilized green waste or leonardite on soil shrinkage and microaggregation. Compost Science and Utilization 4(4):40-46.

- CANTERA, R.G.; ZAMARREÑO, A.M. y GARCIA-MINA, J.M. 2002. Characterization of commercial Iron chelates and their behavior in a alkaline and calcareous soil. J. Agric Food Chem. 50:7609-7615.

- CARPENA, O. 1957. La clorosis férrica del limonero I. Anal. Edaf. 16:259-272.

- CESCO, S; RÖMHELD, V.; VARANINI, Z. y PINTON, R. 2000. Solubilization of iron by water-extractable humic substances. J. Plant. Nutr. Soil Sci. 163:285-290.

- CHANEY , R.L. y BELL, P.F. 1987. Complexity of iron nutrition: Lesson for plant-soil interaction research. J Plant Nutr. 10:963-994.

- CHANEY, R.L. 1984. Diagnostic practises to identify iron deficiency in higher plants. J. Plant Nutr. 7:47-67.

- CHANEY, R.L. 1989. Kinetics of ferric chelate reduction by roots of iron deficient peanut (*Arachis hypogea*). Acta Bot. Neerl. 38(2):155-163.

- CHANEY, R.L.;BROWN, J. C. y TIFFIN, L. O. 1972. Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans. Plant Physiol 50:208-213.

- CHANG, H.C.; HEALY, T.W. y MATIJEVIC, E. 1983. Interactions of metals hydrous oxides with chelating agents. III. Adsorption on spherical colloidal hematite particles. J. Colloid Interface Sci. 92:469-478.

- CHEN, Y. 1996. Organic matter reactions involving micronutrients in soils and their effect on plants. En: Humic substances in terrestrial

ecosystems. Piccolo, A. (Ed.). Elsevier Science B.V., Amsterdam, Holanda. pp:507-529.

- CHEN, Y. 1997. Remedy of iron deficiency-present and future. En: Abstracts 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp: 111.

- CHEN, Y. y AVIAD, T. 1990. Effects of humic substances on plant growth. En: Humic substances in soil and crop science, Selected readings. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America (Eds), Madison, Wisconsin, EE.UU. pp:161-186.

- CHEN, Y.; MAGEN, H. y RIOV, J. 1994. Humic substances originating from rapidly descomposing organic matter: properties and effects on plant growth. En: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi, T.M. Miano (Eds.) Elsevier Science B.V. Ámsterdam, Holanda. pp:427-443.

- CIANZO, S.R. 1995. Strategies for the genetic improvement of Fe efficiency in plants. En: Iron Nutrition in Soils and Plants. Abadía, J. (Eds). Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp:119-126.

- CINELLI, F.R.; VITI, R.; BYRNE, D.H. y REED, D.W. 1995. Physiological characterization of two peach seedling in bicarbonate nutrient solution. I. Root iron reduction and iron uptake. En: Iron Nutrition in Soils and Plants. Abadía, J. (Ed). Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp:323-328.

- CLARKSON, D. y HANSON, J. 1980. The Mineral Nutrition of Higher Plants. Ann Rev. Plant Physiol. 31:239-298.

- COULOMBE, B. A.; CHANEY, R. L. y WIEBOLD, W. J. 1984. Use of bicarbonate in screening soybeans for resistance to iron chlorosis. J. Plant Nutr. 7(1-5):411-425.

- CREMONINI, M.A.; ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A.; LUCENA, J.J., ROMBOLA, A.; MARANGONI, B. y PLACUCCI, G. 2001. NMR Análisis of the iron ligand ethylenediaminedi(o-hydroxyphenyl)acetic acid (EDDHA) employed in fertilizers. J. Agric. Food. Chem. 2001. 49:3527-3532.

- CROSS, S.A. 1983. Manual de suelos, vegetales y aguas de riego. Servicio Agronómico.

- CROWLEY, D.E.; RÖMHELD, V.; MARSCHNER, H. y SZANISZLO, P.J. 1992. Root-microbial effects on plant iron uptake from siderophores and phytosiderophores. Plant Soil. 130:179-198.

- DAVENPORT, T.L. 1973. Importance of iron to plants grown in alkaline soils. Proc. Fla. State. Hort. Soc. 96:188-172.

- DE KREIJ, C. y BASAR, H. 1995. Effect of humic substances in nutrient film technique on nutrient uptake. J. Plant Nutr. 18(4):793-802.

- DEACON, M.; SMYTH, M.R. y TUINSTRA, L. 1994. Chromatographic separations of metal chelates present in commercial fertilizers. II. Development of an ion-pair chromatographic separation for the simultaneous determination of the Fe (III) chelates of EDTA, DTPA, HEEDTA, EDDHA and EDDHMA and the Cu (II), Zn (II) and Mn (II) chetales of EDTA. J. Chromatogr. A. 657:69-76.

- DE LIÑÁN, C. 2003. Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Agrotécnicas, S.L. Madrid.

- DICK, W.A.; CHEN, L. 1997. Iron nutrition of oat and soybean using chelators from compost. En: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:114.

- DIX, D.R.; GRIDGHAM, J.T.; BRODERIUS, M.A.; BYERDORFER, C.A. y EIDE, D.J. 1994. The FET4 gene encodes the low affinity Fe(II) transport protein of *Saccharomyces cerevisiae*. J. Biol. Chem. 269:26092-26099.

- DOCKENDORF, H. Y HÖFNER, W. 1990. Einfluss von bikarconat auf die subzellulcïre verteilung von blatt- und wurzelapplizierten eisen bei scnnenblumen (*Helianthus annus L.*). Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 153:313-317.

- DYANAD, S. y SINHA, M.K.; 1979. Kinetics of FeEDTA reactions in calcareous soils. Soil Sci. 127(4):202-210.

- EDIE, D.; BRODERIUS, M.; FETT, J. y GUERINOT, M.L. 1996. A novel iron-regulated metal transporters form plants identifed by functional expression in yeast. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 93:5624-5628.

- EIDE, D.; DAVIS-KAPLAN, S.; JORDAN, I.; SIPE, D. y KAPLAN, J. 1992. Regulation of iron uptake in *Saccharomyces cerevisiae*. The ferrireductase and Fe(II) transporter are regulated independently. J. Biol. Chem. 267:20774-20781.

- EL-FOURLY M.; MOBARAK, A.M. y SHAABAN, M.M. 1997. effect to of different foliar iron chelates on growth and nutrient contents of cotton plants. In: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:124-132.

- ELGALA, A.M.; MAIER, R.H. y FULLER, W.H. 1971. A method for the isolation and determination of ferric ethylenedyamine di(o-hydroxyphenylacetic acid) in soils studies. Plant Soil. 34:241-247.

- EL-GHARABY, G.A. y EL-RAZEK, M. 1982. Responses of snapbeans to applications of P and Fe in calcareous soils. J. Plant Nutr. 5(4&7):721-728.

- ERENOGLU, B.; EKER, S.; CAKMAK, I.; DERICI, R. y RÖMHELD, V. 2000. Effect of iron and zinc deficiency on release of phytosiderophores in barley cultivars differing in zinc efficiency. J. Plant Nutr. 23(11&12):1645-1656.

- FAIRBANKS, D.J. 1997. Progress in development of genetic resistance to iron-deficiency chlorosis in soybean. En: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart. Alemania. pp:103-109.

- FORTÚN, A.C. y ORTEGA, C. 1989. Effect of farmyard manure and its humic fraction on the aggregate stability of a sandy-loam soil. J. Soil Sci. 40:293-298.

- FOX, T.C. y GUERINOT, M.L. 1998. Molecular biology of cation transport in plants. Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 49:669-696.

- FOX, T.C.; SHAFF, J.E.; GRUSAK, M.A..; NORVELL, W.A.; CHEN, Y.; CHANEY, R.L. y KOCHIAN, L.V. 1996. Direct measurement of ^{59}Fe-labeled Fe^{2+} influx in roots of pea using a chelator buffer system to control free Fe^{2+} in solution. Plant Physiol. 111:93-100.

- FRANCO, J.A. y BAÑÓN, S. 1998. Posibilidades agrícolas de los ácidos húmicos comerciales. Horticultura, 69.

- GÁRATE, A. y LUCENA, J.J. 1991. Eficacia de los quelatos de Fe en un sistema de riego por goteo. Suelo y Planta. 1:439-451.

- GARCÍA, C. 1990. Estudio del compostaje de residuos orgánicos. Valoración agrícola. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

- GENEVINI, P.L.; SACCHI, G.A. AND DORIO, D. 1994. Herbicide effect of atrazine, diuron, linuron and prometon after interaction with humic acids from coal. En: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi, T.M. Miano (Eds.). Elsevier, Amsterdam. pp:1291-1296.

- GUERINOT, M. L. y YI, Y. 1994. Iron: nutritious, noxious and not readily available. Plant Physiol. 104:815-820.

- HALVORSON, A. y LINDSAY, W. 1972. Equilibrium relationships of metal-chelation in hidroponic solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 36:755-761.

- HAN, Z. H.; SHEN, T.; KORCAK, R.F. y BALIGAR, V.C. 1998. Iron Absorption by iron-efficient and –inefficient species of apples. J. Plant Nutr. 21(1):181-190.

- HAN, Z.H.; SHEN, T.; KORCAK, R.F. y BALIGAR, V.C. 1994. Screening for iron-efficient species in the genus *Malus*. J. Plant Nutr. 14(4):579-592.

- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. 1997. Determinación de quelatos férricos de uso agrícola. Aplicación al estudio de su adsorción por materiales edáficos. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L.; ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A. y LUCENA, J.J. 2000. Cromatographic determination of Commercial Fe(III)-chelates. J. Plant. Nutr. 23(11&12):2035-2045.

- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L.; BARAK, P. y LUCENA, J.J. 1996. Chromatographic determination of commercial Fe(III) chelates of ethylenediaminetetraacetic acid, ethylendiaminedi(o-hydroxyphenileacetic) acid and ethylenediaminedi(o-hydroxy-p-methyl-phenylacetic) acid. J. Chromatogr. 789:453-460.

- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L.; GÁRATE, A. y LUCENA, J.J. 1995. Efficacy of commercial Fe (III)-EDDHA and Fe (III)-EDDHMA chelates to supply iron to sunflowers and corn seedling. J. Plant Nutr. 18(6):1209-1210.

- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. y LUCENA, J.J. 2001. Fe(III)-EDDHA and –EDDHMA sorption on Ca-montmorillonite, ferrihydrite and peat. J. Agric. Food Chem. 49:5258-5264.

- HEWITT, E. J. 1983. Essential and functional methods in plants. In: Metals and Micronutrients: Uptake and Utilization by Plants. (D.A. Robb and W. S. Pierpoint, Eds.) Academic Press. New York. Pp:313-315.

- HILL-COTTINGHAM, D.G. 1962. The paper chromatography of some complexones and their iron chelates. J. Chromatogr. 8:261-264.

- HILL-COTTINGHAM, D.G. y LLOYS-JONES, C.P. 1957. Behaviour of iron chelates in calcareous soils. I. Laboratory experiments with FeEDTA and Fe-HEDTA. Plant Soil. 8:263-274.

- HILL-COTTINGHAM, D.G. y LLOYS-JONES, C.P. 1958. Behaviour of iron chelates in calcareous soils. II. Laboratory experiments with some further chelating agents. Plant Soil. 9:189-201.

- HJELTE, V.; AMINKE, S. 1989. The relative stability of Fe-EDDHMA and Fe-EDDHA in a pH range of 4 to 9. Comm. 5th Inter. Symp. Iron Nutr. Interac. Plants. Ramat-Rachel. Israel.

- HOLDEN, M. C.; LUSTER, D. G.; CHANEY, R. L.; BUCKHOUT, T. J. y ROBINSON, C. 1991. Fe^{3+}-chelate reductase activity of plasma membrane isolated from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) roots. Plam Physiol. 97:537-544.

- HOPKINS, B.G.; JOLLEY, V.D. y BROWN, J.C. 1992. Plant utilization of iron solubilized by oat phytosiderophore. J. Plant Nutr. 15:1599-1612.

- HOPKINS, B.G.; WHITNEY, D.A.; LAMOND, R.E. y JOLLEY,V.D. 1997. Phytosiderophore release by sorghum, wheat and corn under zinc deficiency. J. Plant Nutr. 21:2623-2637.

- IBARRA, J.V.; JUAN, R. y GAVILÁN, J.M. 1979. Estudio de los ácidos húmicos del carbón y de su asociación con minerales de la arcilla y cationes metálicos por microscopía electrónica de transmisión. Anales de Química. 50:385-395.

- INOUE, K.; HIRADATE, S. y TAKAGI, S. 1993. Interaction of mugineic acid with synthetically produced iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J. 57:1254-1260.

- JAFFE, H.H. y ORCHIN, M. 1962. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. John Wiley and sons, Inc. N.Y.

- JOLLEY, V.D. y BROWN, J.C. 1989. Iron efficient and inefficient oats. I. Differences in phytosiderophore release. J. Plant Nutr. 12:423-135.

- JOLLEY, V.D.; BROWN, J.C.; BLAYLOCK, M.; CAMP, S. 1988. A role for potassium in the use of iron in plants. J. Plant Nutr. 11: 1159-1175.

- JORDÁ, J.; SÁNDEZ-ANDREU, J.; JUÁREZ, M. y MATAIX, M. 1987. Optimization of the addition of FeEDDHA to calcareous soil. Commun. Soil. Sci. Plant Ana. 18:235-242.

- JORDÁ, J.D. 1990. Dinámica de los quelatos FeEDDHA y FeEDTA en suelos calizos. Consecuencias en su efectividad como correctores de la clorosis férrica. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

- JUÁREZ, M. 1983. Retención del quelante EDTA (ac. Etilendaminotetraacético) por distintos componentes del suelo. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- JUÁREZ, M Y SÁNCHEZ-ANDRÉU, J. 1996. Fósforo en Agricultura. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante.

- JURCSIK, I. 1994. Investigations in the mechanism of electron transmission and active oxygen generating humic acids supported by redoxindicator. En: Humic substances in the gobal environment and implications on human health. N. Senesi, T.M. Miano (Eds.). Elsevier, Amsterdam. pp:311-316.

- KANNAN, S. y RAMANI, S. 1988. Iron deficiency stress response in crop plants and examination in linseed cultivars. J. Plant Nutr. 11:755-762.

- KAWAI, S.; TAKAGI, S. y SATO, Y. 1988. Mugineic acid-family phytosiderophores in root-secretions barley, corn and sorghum varieties. J. Plant Nutr. 11:633-642.

- KINNINBURGH, D.C.; SYERS, J.K. y JACKSON, M.L. 1975 Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. 39:464-470.

- KOSEGARTEN, H. y ENGLISCH, G. 1997. Effect of various nitrogen forms on the pH in leaf apoplast and on iron chlorosis of *Glicine max* L. Z. Pflanzemernähr. Bodenk. 157:401-405.

- KROLL, H. 1957. The ferric chelate of ethylenediamine di(o-hydroxyphenylacetic) acid for treatment of lime-induced chlorosis. Soil Sci. 84:51-53.

- LAHAV, E. y TURNER, D. W. 1984. The effect of temperature on the iron content of banana suckers. J. Plant Nutr. 7(1-5):725-732.

- LAHAV, N. y HOCHEBERG, M. 1975. Kinetics of fixation of iron and zinc applied as FeEDTA, FeEDDHA and ZnEDTA in soil. Soil Sic. Soc. Am. Proc. 39:55-58.

- LEHMAN, D. 1963. Some principles of chelation chemistry. In: Proc. Symp. Chelates in Soils. Sci. Soc. pp:167-170.

- LIN, S.F.; CIANZIO, S.R. y SHOEMAKER, R.C. 1997. Molecular marker detection of to genetic mechanisms responsible for iron-deficiency chlorosis in soybean. En: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:104.

- LINDSAY, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. Ed. John Wiley and sons. N. Y.

- LINDSAY, W. L. 1984. Soil and plant relationships associated with emphasis of nutrient interaction. J. Plant Nutr. 7:489-500.

- LINDSAY, W. L. 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. En: Iron Nutrition and Interactions in Plants. Chen, Y. y Hadar, Y (Eds.). Kluwer Academic Publishers. Holanda.pp:29-36.

- LINDSAY, W.L. 1995. Chemical reactions in soils that affect iron availability to plants. A quantative approach. En: Iron Nutrition in Soils and Plants. Abadía, J. (Ed.). Kluwer Academic Publishers. Holanda.pp:7-14.

- LINDSAY, W. L. y SCHAWB, A. 1982. The chemistry of iron in soils and its availability to plants. J. Plant Nutr. 5:821-840.

- LINDSAY, W. L.; WATANABE, F. S. y OLSEN, S. R. 1963. Nutritional interrelationships of phosphorus, zinc and iron. Proc. 14th Reg. Fert. Conf. pp: 109-115.

- LINDSAY, W.L.; HODGSON, J.F. y NORVELL, W.A. 1966. The physico-chemical equilibrium of metal chelates in soils and their influence on availability of micronutrient cations. Int. Soc. Soil Trans. Comm II, IV. p:306-316.

- LINEHAN, D.J. 1985. Soil Organic Matter and Biological Activity. D. Vaughan y R.E. Malcolm (Eds.). Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publ., The Hague, Holanda. pp:403-421.

- LIZARAZO, L.M. 2001. Incidencia de sustancias húmicas comerciales sobre microorganismos del suelo. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.

- LOBARTINI, J y ORIOLI, G. 1988. Absorption of Fe-humate in nutrient solutions by plants. Plant and Soil. 106:153-157.

- LOEPPERT, R.H. 1986. Reactions of iron and carbonates in calcareous soils. J. Plant Nutr. 9(3&7):195-214.

- LOEPPERT, R.H.; WEI, L.C.; OCUWPAUGH, R. 1994. Soil factors influencing the mobilization in calcareous soils. En: Biochemistry of metal micronutrients in the rizosphere. J.A. Maethey, D.E. Crowley y D.G. Luster (Eds.). Lewis Publishers. Florida, USA. pp: 343-360.

- LOUPASSAKI, M.H.; LIONAKIS, S.M. y ANDROULAKIS, I.I. 1997. Iron deficiency in kiwi and is correction by different methods. Acta Hortic. 444:267-271.

- LOVELY, D.R.; FRAGA, J.L.; BLUNT-HARRIS, E.L.; HAYES, L.A.; PHILIPS, E.J.P. Y COATES, J.D. 1998. Humic substances as mediator for microbially catalysed metal reduction. Acta hydrochim. Hydrobiol. 26: 152-157.

- LUCENA, J. J. 1990. La clorosis férrica. Agrícola Vergel. 4:296-301.

- LUCENA, J. J. 2000. Effects of bicarbonate, nitrate and other environmental factors on iron defiency chlorosis. A review. J. Plant. Nutr. 23(11&12):1591-1606.

- LUCENA, J.J. 1986. Contribución al conocimiento de la quelación en el sistema suelo-planta. Estabilidad de quelatos férricos en suelos calizos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- LUCENA, J.J.; BARAK, P. y HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. 1996. Isocratic ion-pair high-performance liquid chromatographic meted for the determination of various iron (III) chelates. J. Chromatogr. A. 727:253-264.

- LUCENA, J.J. y DE LA TORRE, F. 1994. Testing a new stadistical model for metal-fulvic acids complexation using a synthetic multi-ligand mixture. En: Humic substances in the global environment and implications on human health. N. Senesi, T.M. Miano (Eds.). Elsevier Science S.B. Ámsterdam, Holanda.pp:1149-1156.

- LUCENA, J.J.; GÁRATE, A. y CARPENA, O. 1987a. Effect of carbon dioxide on the stability of iron-chelates. J. Plant Nutr. 10:553-565.

- LUCENA, J.J.; GÁRATE, A. y CARPENA, O. 1987b. Iron-chelates evaluation in a calcareous soil. Plant Soil. 103:134-138.

- LUCENA, J.J.; GÁRATE, A. y CARPENA, O. 1988a. Theoretical and practical studies on chelate-Ca-pH system in solution. J. Plant Nutr. 11(6-11):1051-1061.

- LUCENA, J.J.; GÁRATE, A. y CARPENA, O. 1988b. *Lolium multilorum* uptake of iron supplied as different synthetic chelates. Plant and soil. 112:23-28.

- LUCENA, J.J.; JIMÉNEZ DE ABERASTURI, M.A. y GÁRATE, A. 1991[a]. Stability of chelates in nutrient solution for drip irrigation. En: Iron Nutrition and Interactions in Plants. Y. Chen and Y. Hadar (Eds.). Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp:63-67.

- LUCENA, J.J.;GARCÍA, P.; GÁRATE, A. y MANZANARES, M. 1991[b]. Accumulative effect of chelates addition to culture substrates used in commercial greenhouses. Acta Hortic. 287:197-205.

- LUNT, O.R.; HEMAIDAN, N. y WALLACE, A. 1956. Reactions of some polyamine polyacetate iron chelates in various soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20:172-175.

- LYTLE, C.M. y JOLLEY, V.D. 1991. Iron deficiency stress response of various C3 and C4 grain crop genotypes: strategy II mechanisms evaluated. J. Plant. Nutr. 14:314-362.

- M.A.P.A. 1994. Métodos Oficiales de Análisis. Tomo III.

- MAAS, F.M.; VAN DE WETERIN, D.A.M.; VAN BEUSICHEM, M.L. y BIENFAIT, H.F. 1988. Characterization of phloem iron and its possible role in the regulation of Fe-efficiency reactions. Plant Physiol. 87:167-171.

- MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; CLAPP, C.E. y BLOOM, P.R. 1990. An introduction to soil humic substances. En: Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected readings. P. MacCarthy, C.E. Clapp, R.L. Malcolm, P.R. Bloom (Eds.) Proceedings of a symposium by IHSS, Chicago, Illinois, U.S.A. pp:1-12.

- MAHIEU, N.; OLK, D.C. Y RANDALL, E.W. 2000. Accumulation of heterocyclic nitrogen in humified organic matter a ^{15}N-NMR study of lowland rice soils. European Journal of Soil Science. 51:379-389.

- MALAKOUTTI, M.J. y KALANTARI, I. 1997. Yield increase and fortification of wheat grains by application of compost, Fe-chelate and $ZnSO_4$ to the calcareous soils of Iran. En: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart. Alemania. pp:123.

- MALCOLM, R.L. y MACCARTHY, P. 1986. Limitations in the use of commercial humic acid in water and soil research. Environ. Science Technology. 20:904.

- MANZANARES, M. 1991. Evaluación de la eficacia de quelatos de hierro como correctores de la clorosis férrica. Aplicación al cultivo del fresón. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- MARSCHNER, H. 1991. Symposium summary and future research area.. En: Iron nutrition and interaction in plants. Chen, Y. and Hadar, Y. (Eds). Kluwer Academic Publishers, Holanda. pp.365-372

- MARSCHNER, H. 1995. Mineral Nutrition in Higher Plants. Academic Press. Londres.

- MARSCHNER, H. y RÖMHELD, V. 1995. Strategies of plants for adquisition of iron. Plant Soil. 165:261-274.

- MARSCHNER, H; OBERLE, H.; CAKMAK, I. y RÖMHELD, V. 1990. Growth enhancement by silicon in cucumber (Cucumis sativus) plants depends on imbalance on phosphorous and zinc supply. En: Plant Nutrition-Physiology and Applications. M.L. van Beusichem (Ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, Holanda. pp:214-249.

- MARSCHNER, H; RÖMHELD, V. y KISSEL, M. 1986. Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron. J. Plant Nutr. 9:695-713.

- MARTÍNEZ, E. y GARCÍA, M. 1993. Cultivos sin suelo: Hortalizas en clima mediterráneo. Ed. De Horticultura S.L.

- MARTÍNEZ, M.T.; ROMERO, C. y GAVILÁN, J.M. 1984. Solubilization of phosphorous by humic acids from lignite. Soil Sci. 138:257-261.

- MENGEL, K. 1995. Iron availability in plant tissues-iron chlorosis on calcareous soils. En Iron Nutrition in Soil and Plants. J. Abadía (Ed.) Kluwer Academic Publisher. Holanda. pp:389-397.

- MENGEL, K. y KIRKBY, E.A. 1982. En principles of plant nutrition. International Potash Institute. Berna. Suiza. pp. 493-511.

- MENGEL, K. y MALISSIOVAS, N. 1981. Bicarbonat als auslösender faktor der eisenchlorose bei der Weinrebe (Vitis vinifera). Vitis 20:235-243.

- MENGEL, K.; PLÄNKER, R. y HOFFMAN, B. 1994. Relationship between leaf apoplast pH and iron chlorosis of sunflower (*helianthus annuus* L.). J. Plant Nutr. 17:1053-1065.

- MIELE, S.; BENVENUTI, S. y PALMERINI, M. 1986. Risposta biológica di alcune piante allevate in mezo hidropónico in preseza di sostanze umiche. Agric. Ital. 3&4:145-169.

- MIKKELSEN, R.L.; JARRELL, W.M. 1987. Application of urea-phosphate and urea-sulphate to drip-irrigated tomatoes grown in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:464-468.

- MILLER, G.; PUSHNIK, J. y WELKIE, G. 1984. Iron chlorosis, a world wide problem. The relation of chlorophyll biosynthesis to iron. J. Plant. Nutr. 7:1-22.

- MODAIHSH, A.S. 1997. Foliar application of chelated and non chelated metals for supplying micronutrients to wheat grown on calcareous soil. Expl. Agric. 33:237-245.

- MONTEIL-RIVERA, F.; BROUWER, E.B.; MASSET, Y.D. Y DUMONCEAU, J. 2000. Combination of X-ray photoelectron and solid-

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy in the structural characterization of humic acid. En: Analytica Chimica Acta. Elsevier Sci. B.V. pp:243-255.

- MOOG, P.R. y BRÜGGEMAN, W. 1994. Iron reductase system on the plant plasma membrane-A review. Plant Soil. 165:241-260.

- MOOG, P.R. y GRÜNEWALD, S. 1997. Ferric chelate reduction by intact mesophyll cells. En: Abstracts 9thInternational Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:67.

- MORALES, F; ABADÍA, A. y ABADÍA, J. 1990. Characterization of the xanthophyll cycle and other photosynthetic pigment changes induced by iron deficiency in sugar beet (*Beta vulgaris* L.). Plant Physiol. 94:607-613.

- MORI, S.; NISHIZAWA, N.; HAYASHI, H.; CHINO, M.; YOSHIMURA, E. y ISHIHAR, J. 1991. Why are young rice plants highly susceptible to iron deficiency?. Plant Soil. 130:143-156.

- MORTENSEN, L.M. 1989. Effect of ethylene on growth of greenhouse lettuce at different light and temperature levels. Scientia Horticulturae. 39:97-103.

- MORTVEDT, J.J. 1991. Correcting iron deficiencies in annual and perennial plants: Present technologies and future prospects. En: Iron nutrition and interactions in plants. Y. Chen y Y. Hadar (Eds.). Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp: 315-321.

- MORTVEDT, J.J. 1986. Grain sorghum response to banded acid-type fertilizers in iron-deficient soil. J. Plant. Nutr. 11:1297-1310.

- MORTVEDT, J.J.; MIKKELSEN, R.L. y KELSOE, J.J. 1992. Crop response to ferrous sulfate in banded gels of hydrophilic polymers. Soil Sci. Soc. Am. J. 56:1319-1324.

- MURAKAMI, T.; ISE, K.; HAYAKAWA, M.; KAMEI, S. y TAKAGI, S. 1989. Stabilities of metal complexes of mugineic acid and their specific affinities for iron (III).Chem. Lett. pp:2137-2140.

- MURZAKOW, B.G. 1988. Breakdown of humic substances by the soil microflora. Microbiology N.Y. 57:237-241.

- NABAHN, H.M.; VANDERDEELEN, J. y COTTENIE, A. 1977. Chelate behaviour in saline alkaline conditions. Plant Soil. 46:603-618.

- NATT, C. 1992. Effect of slow release iron fertilizers on chlorosis in grape. J. Plant. Nutr. 15(10):1891-1912.

- NEILANDS, J. y LEONG, S. 1996. Siderophores in relation to plant growth and disease. Ann. Rev. Plant Physiol. 31:187-208.

- NIKOLIC, M. y KASTORI, R. 2000. Effect of bicarbonate and Fe supply on Fe nutrition of Grapevine. J. Plant Nutr. 23(11&12):1619-1627.

- NIKOLI, M. y RÖMHELD, V. 1999. Mechanism of Fe take by the leaf symplast: Is Fe inactivation in leaf a cause of Fe deficiency chlorosis?. Plant and Soil. 215:229-237.

- NORWELL, W.A. y LINDSAY, W.L. 1969. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn Mn and Cu with soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33:86-91.

- NORWELL, W.A. 1991. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. En: Micronutrients in Agriculture. Ed. Mortvedt,

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Cox, Shuman and Welch. SSSA Book Series nº 4. Madison, Winsconsin, USA. pp:187-227.

- O'NAN, A.; BARTON, L.L. y JONSON, G.V. 1997. Inhibition of ferric-chelate reductasa in alfalfa roots by cobalt. En: Abstracts 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim. Stuttgart. Alemania.pp:82

- OLMOS, S.; ESTEBAN, E. y LUCENA, J.J. 1998. Micronutrient extraction in calcareous soils treated with humic concentrates. J. Plant Nutr. 21(4):687-697.

- PANDEYA, S.B.; SING., A.K. Y DHAR, P. 1998. Influence of fulvic acid on transport of iron in soils and uptake cy paddy seedlings. Plant and soil. 198: 117-125.

- PERRET, P. y KOBLET, W. 1984. Soil compactation induced iron-chlorosis in grape vineyards. Presumed involvement of exogenous soil ethylene. J. Plant Nutr. 7(1-5):533-539.

- PERUR, N.G.; SMITH, R.L. y WIEBE, H.H. 1961. Effect of iron chlorosis on protein fraction on corn leaf tissue. Plant Physiol. 36:736-739.

- PICCOLO, A.; CELANO, G. Y De SIMONE, c. 1992. Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant system. Soil Biol. Biochem. 24:373-380.

- PICCOLO, A.; CONTE, P. y SCHEUNERT, I.; PACI, M. 1998. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. J. Environ. Qual. 27:1324-1333.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

- PICCOLO, A. y MIRABELLA, A. 1997. Molecular weight distribution of peat humic substances extracted with different inorganic and organic solutions. Sci. Total Environ. 62:39-46.

- PINTON, R.; CESCO, S.; SANTI, DE NOBILI, M.; SANTI, S. Y VARANINI, Z. 1998. Water and pyrophosphate-extractable humic substances as a source of iron for Fe-deficient cucumber plants. Biol.. fert. Soils. 26: 23-27.

- PINTON, R.; CESCO, S.; AGNOLON, F. AND VARANINI, S. 1999. Water extractable humic substances enhanced iron deficiency responses by Fe-deficient cucumber plants. Plant and soil. 210(2): 145-147.

- PLA, L. 1986. Quelación por EDDHA de micronutrientes en suelos calizos. Modelos cinéticos. Memoria de licenciatura. Universidad de Alicante.

- POKORNÁ, V.; LUSTINEC, J. y PETRU, E. 1963. The influence of Na-Humate on the respiration of wheat roots and leaves. Biol. Plant. (Praga) 5:265-570.

- POTDAR, M.V. y ANDERS, M.M. 1995. On-farm performance of groundnut genotypes under different land configurations and foliar iron sprays for the correction of iron chlorosis on calcareous soils in India. En: Iron Nutrition in soils and Plants. J. Abadía (Eds). Kluwer Academic Publishers, Holanda. pp:111-118.

- PRIMO E. 1981. Análisis de Suelos. En: Química Agrícola. Vol.I. Ed. Alambra. pp:233-379.

- PUSHNIK, J.C. y MILLER, G.W. 1989. Iron regulation of chloroplast photosynthetic function: mediation of PS I development. J. Plant. Nutr. 12:407-421.

- QUILEZ, R.; ABADÍA, A. y ABADÍA, J. 1992. Characteristics of thylakoids and photosystem II membrane preparations from iron deficient and iron sufficient sugar beet (*Beta vulgaris* L.) J. Plant Nutr. 15:1809-1819.

- RABOTTI, G. y ZOCCHI, G. 1994. Plasma membrane-bound H^+-ATPase and reductase activities in Fe-deficient cucumber roots. Physiol. Plant. 90:779-785.

- RAMOS, R. 2000. Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulante. Efectos frente al estrés salino. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

- RASHID, A.; RAFIQUE, E.; DIN, J.; MALIK, S.N. y ARAIN, M.Y. 1997. Micronutrient deficiencies in rainfed calcareous soils of Pakistan. I. Iron chlorosis in the peanut plant. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 28(1&2):135-148.

- REED, D.W.; LYONS, C.G. Jr. AND McEACHERN, G.R. 1988. Field evaluation of inorganic and chelated iron fertilizers as foliar sprays and soil application. J. Plant Nutr. 11:1369-1378.

- REDISKI, J. H. y BIDDULPH, D. 1953. The absorption and translocation of iron. Plant Physiol. 28:576-593.

- REID, C. y CROWLEY, D. 1984. Utilization of iron by oat when supplied as ferrated synthetic chelate or as ferrated hydroxamate siderophore. J. Plant Nutr. 7:437-477.

- ROBINSON, N.C.; PROCTER, C.M.; CONNOLLY, E.L. y GUERINOT, M. L. 1999. A ferric-chelate reductase for iron uptake from soils. Nature. 397:695-697.

- ROMBOLA, A.D.; BRÜGGEMANN, W.; TAGLIAVINI, M. y MOOG, P.R. 1997. Iron deficiency in kiwifruit (Actinidia deliciosa): Responses of roots and leaves. En: Abstracts 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:66.

- ROMERA, F. J.; ALCÁNTARA, E. y DE LA GUARDIA, M. D. 1992. Role of roots and shoots in the regulation of the Fe efficiency response in sunflower and cucumber. Physiol. Plant. 85:141-146.

- RÖMHELD, V. 1997. The chlorosis paradox: Fe inactivation in leaves as a secondary event in Fe deficiency chlorosis. En: Abstract 9Th international symposium on iron nutrition and interactions on plants. Hohenheim. Stturgart. Alemania. p:10.

- RÖMHELD, V. 1991. The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: An ecological approach. Plant Soil. 130:127-134.

- RÖMHELD, V. y MARSCHNER, H. 1986. Mobilization of iron in the rhizosphere of different plant species. En: Advances in Plant Nutrition. Vol. 2. B. Tinker; A. Läuchli, (Ed.). Praeger Scientific. U.S.A. pp. 155-204.

- RÖMHELD, V. y MARSCHNER, H. 1990. Genotypical differences among graminaceous species in release of phytosiderophores and uptake of iron phytosiderophores. Plant Soil. 123:147-153.

- RÖMHELD, V. y MARSCHNER, H. 1991. Functions of micronutrients in plants. En: Micronutrients in Agriculture, 2º ed. J.J. Mordvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman and R. M. Welch, (Eds.). SSSA Book Series, Nº4, Madison, WI. USA. pp:297-328.

- RÖMHELD, V. 1987a. Different strategies for iron acquisition in higher plants. Physiol. Plant. 70:231-234.

- RÖMHELD, V. 1987b. Existence of two different strategies for the acquisition of iron in higher plants. En: Iron Transport in Microbes, Plant and Animals. G. Winkelman, D. van der Helm, and J. B. Neiland (Eds.). VCH Verlang Weinheim, Alemania. pp. 353-374

- RON, V. y MARSCHNER, H. 1983. Mechanism of iron uptake by peanut plants. Plant Physiol. 71:949-954.

- RUTLAND, R. B. y BUKOVAC, M. J. 1971. The effect of calcium bicarbonate on iron absorption and distribution by *Chrysanthemum norifolium* (RAM). Plant Soil. 35:225-236.

- RYSKIEWICH, D.P. y BOKA, G. 1962. Separation and characterization of the stereoisomers of N,N'-ethylenebis[2-(o-hydroxy-phenyl)glycine]. Nature. 193:472-473.

- SADANA, S.K. y NAYYAR, V.K. 1997. Iron deficiency in rice: causes, amelioration and transformation in coarse textured soils of Punjab, India. In: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart. Alemania. pp:1119.

- SÁNCHEZ-ANDRÉU, J.; JORDÁ, J. y JUÁREZ, M. 1991. Reactions of FeEDTA and FeEDDHA applied to calcareous soils. En: Iron Nutrition and Interactions in Plants. Y. Chen and Y. Hadar, (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda. pp:57-62.

- SÁNCHEZ-ANDRÉU, J.J.; JUÁREZ, M Y SÁNCHEZ, A. 2000. Incedencia de las sustancias húmicas y aminoácidos en la calidad del fruto del limón cv. Fino. VIII Simposium Nacional, IV Ibérico sobre nutrición mineral de las plantas.

- SÁNCHEZ, A. 2002. Mejora en la eficacia de los quelatos sintéticos a través de sustancias húmicas y aminoácidos. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.

- SANZ, M.; CAVERO, J. y ABADÍA, J. 1992. Iron chlorosis in the Ebro river basin, Spain. J. Plant Nutr. 15(10):1971-1981.

- SCHMIDT, W. ; BARTELS, M.; TIFFEL, J. y FÜHNER, C. 1997. Physiological effects of copper on iron acquisition processes in Plantago. New Phytol. 135:659-666.

- SCHNITZER, M. 1990. Selected method for the characterization of soil humic substances. En: Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected readings. P. McCarthy, C.E. Clapp, R.L. Malcom, P.R. Bloom (Eds.). Proceedings of a symposium by IHSS, Chicago, Illinois, December, 1985. pp:65-89.

- SCHRÖDER, K.H. 1964. Complex formation with trivalent iron and N,N' ethylenebis[2(o-hydroxy-phenyl)]glycine. Nature. 202:1622-1625.

- SCHULTEN, H.R. 1996. A new approach to the structural analysis of humic substances in water and soils: Humic acid oligomers. En: Humic and fulvic acids. Isolation, structure and environmental role. J.S. Gaffney, N. A. Marley y S.B. Clark (Eds.). Developed from a symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, Inc. American Chemical Society, Wasington, USA. pp:42-56.

- SCHWERTMANN, U. y TAYLOR, R.R. 1989. Iron oxides. Minerals in soil environments. J.B. Dixon and S.B. Weed (Eds.). Soil Sci. Soc. Am. Book. 1:379-438.

- SENESI, N. Y LOFFREDO, E. 1999. The chemistry of soils organic matter. En: Soil Physical Chemistry. D.L. Sparks (Ed). Newark, Delaware. pp:239-370.

- SENESI, n. Y LOFREDO, E. 1994. Influence of soil humic substances and herbicides on the growth of pea (*Pisum sativum* L.) in nutrient solution. J. Plant Nutr. 17,2&3: 493-500.

- SHARMA, P.N. y SANWAL, G.G. 1992. Effect of Fe deficiency on the photosynthetic system of maize. J. Plant Physiol. 140:524-530.

- SHETTY, A.S. y MILLER, G.W. 1966. Influence of iron chlorosis on pigment and protein metabolism in leaves of *Nicotiana tabacum* L. Plant Physiol. 41:415-421.

- SHOJIMA, S.; NISHIZAWA, N.K.; FUSHIYA, S. NOZOE, S.; IRIFUNE, T. y MORI, S. 1990. Biosynthesis of phytosiderophores. *In vitro* biosynthesis of 2'-deoxymugineic acid form L-methionine and nicotianamine. Plant Physiol. 93:1497-1503.

- SIJMONS, P,C,; KALATTUKUDY, P.E. Y BIENFAIT, H.F. 1985. Iron deficiency decreases suberization in bean roots through a decrease in suberin-specific peroxidase activity. Plant Physiol. 75:219-223.

- SIMS, J. y BINGHAM, F. 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. II. Sesquioxides. Soil Sci. Soc. Amer. 32:364-369.

- SINGH, A.L. y CHAUDHARI, V. 1997. Sulfur and micronutrient nutrition of groundnut in calcareous in a calcareous soil. J. Agron. Crop Sci. 179(2):107-114.

- SMOLDERS, A.; HENDRIKS, L.P.; CAMPSCHREUR R.J.J y ROELOFS, J.G.M. 1997. Nitrate induced iron deficiency chlorosis in *Juncus acutiflorus*. Plant and Soil. 196:37-45.

- SPILLER, S.C.; KAUFMAN, L.S.; THOMPSON, W.F. y BRIGGS, W.R. 1987. Specific mRNA and rRNA level in greening pea leaves during recovery from iron stress. Plant Physiol. 84:409-414.

- STEELINK, C. 1985. Elemental characteristics of humic substances. En: Humic substances in soil, Sediment, and Water, G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.). John Wiley, New York. pp:457-476.

- STEPHAN, W. y SCHOLZ,G. 1993. Nicotianamine: mediator of transport of iron and heavy metals in the phloem?. Plant Physiol. 88:522-529.

- STEVENSON, F.J. 1994. Humus chemistry. Genesis, composition, reaction. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.

- STEWARD, I.; LEONARD, C.D. 1954. Chelated metals for growing plants. En: N.F. Childers (ed.) Mineral nutrition of fruit crops. Horticultural Publ., New Bruswick, NJ. Pp:775-809.

- SUNDA, W.G. Y KIEBER, J.D. 1994. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substances. Nature. 367:62-64.

- SUSÍN, S.; ABADÍA, A.; GONZÁLEZ-REYES, J.A.; GELPI, E. y ABADÍA J. 1996. The pH requirement for in vivo activity of iron-deficiency-induced "Turbo" ferric chelate reductase. Plant Physiol. (110):111-123.

- TAGLIAVINI, M.; ABADÍA, J.; ABADÍA, A.; TSIPOURIDIS, C.; MARANGONI, B. 1997. Alternatives to Fe-chelate for overcoming fruit tree iron chlorosis in Mediterranean countries. en: Abstract of 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. Pp:112.

- TAGLIAVINI, M.; ABADÍA, J.; RÓMBOLA, A.D.; ABADÍA, A.; TSIPUORIDIS, C. Y MARANGONI, B. 2000. Agronomic means for the control of iron deficiency and chlorosis means for the control of iron deficiency and chlorosis in deciduous fruit plant. J. Plant Nutr. En prensa.

- TAGLIAVINI, M.; SCUDELLARI, D.; MARANGONI, B. y TOSELLI, M. 1995. Acid-spray regreening of kiwifruit leaves affected by lime-induced iron chlorosis. In: J. Abadía, Eds. Iron Nutrition in soils and Plants. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands. pp:191-195.

- TAKAGI, S. 1976. Naturally occurring iron-chelating compounds in oat- and rice-root washings. Activity measurement and preliminary characterization. Soil Sci. Plant Nutr. 22:423-433.

- TAKAGI, S. 1993. Production of phytosiderophores. En: Iron Chelation in Plants and Soil microorganisms, L. L. Barton and B.C. Hemming (Eds.). Academic Press, CA (USA). pp:111-131.

- TAKAGI, S.; NOMOTO, K. y TAKEMOTO, T. 1984. Physiological aspects of mugineic acid, a possible phytosiderophore of graminaceous plants. J. Plant Nutr. 7:469-477.

- TERRY, N. y ABADÍA, J. 1986. Function of iron in chloroplasts. J. Plant. Nutr. 9:609-646.

- TERRY, N. y ZAYED, A.M. 1995. Physiology and biochemistry of leaves under iron deficiency. En: Iron Nutrition in Soils and Plants. J. Abadía, (Ed.). Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp:283-294.

- TIFFIN, L. O. 1970. Translocation of iron citrate and phosphorus in xylem exudates of soybean. Plant Physiol. 45:280-283.

- TONG, Y.A.; FAN, F.; KORCAK, R.F.; CHANEY, R.L. y FAUST, M. 1986. Effect of micronutrients, phosphorous and chelator to iron ratio on growth, chlorosis and nutrition of apple seedlings. J. Plant Nutr. 9(1):23-41.

- TOSELLI, M.; MARANGONI,B. Y TAGLIAVINI, M. 2000. Iron content in vegetative and reproductive organs of nectarin trees in calcareous soils during the development of chlorosis. Europ. J. Agronomy. 13:279-286.

- TOULON, V.; SENTENAC, H.; THIBAUD, J.B.;DAVIDIAN, J.C.; MOULINEAU, C. y GRIGNON, C. 1992. Role of apoplast acidification by the H^+ pump. Effect on the sensitivity of pH and CO_2 of iron reduction by roots of *Brassica napus* L. Planta 186:212-218.

- TYLER, G. Y STRÖM, L. 1995. Differing organic acid exudation pattern explains calcifuge and acidifuge behaviour of plants. Ann. Bot. 75:75-78.

- UREN, N. 1984. Forms, reactions and availability of iron in soils. J. Plant Nutr. 7:165-176.

- VARANINI, Z Y PINTON, R. 1995. Humic substances and plant nutrition. Progress in Botany. 56:97-116.

- VARANINI, Z. Y PINTON, R. 2000. Direct versus indirect effects of soil humic substances in plan growth and nutrition. En: The Rhizosphere. Biochemistry and Organic Substances at the Soil-Plant Interface. R. Pinton, Z. Varanini y P. Nannipieri (Eds). Marcel Dekker Inc. pp:141-157.

- VISSER, S.A. 1986. Effectto delle sostanze umiche sulla crescita della piante. En: Sostanze umiche. Effectti sul terreno e sulle piante. R.G. Burns, G. Dell'Agnola, S. Miele, S. Nardi, G. Savoini, M. Schnitzer, P. Seguii, D. Vaughan and S.A. Visser (Eds), REDA, Bolonia, Italia.

- VITI, R. y CINELLI, F. 1993. Lime-induced chlorosis in quince rootstocks: methodological and physiological aspects. J. Plant Nutr. 16(4):631-641.

- VIVAS, M.J. 2001. Mejora del desarrollo y la producción vegetal por bioestimuladores. Sustancias húmicas comerciales y alcoholes. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

- VON WIRÉN, N. 1994. Iron efficiency in graminaceous plant species and the role of microbial degradation of phytosiderophores in iron acquisition. Plant Physiol. 106:71-77.

- VON WIRÉN, N.; KHODR, H. y HIDER, R.C. 2000. Hydroxilated phytosiderophore species possess an enhanced chelate stability and affinity for Fe (III). Plant Physiol. 124 (3):1149-1158.

- VON WIRÉN, N; RÖMHELD, V.; SHIOIRI, T. y MARSCHNER, H. 1995. Competition between microorganisms and roots of barley and sorghu for iron accumulated in the root apoplasm. New Phytol. 130:511-521.

- WAGNER, V. y MOOG, P.R. 1997. Biochemical characterization of plasma membrane-bound ferric chelate reductase activity isolated from spinach leaves. En: Abstracts 9^{tH} Internacional Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants. Hohenheim, Stuttgart, Alemania. pp:68.

- WALLACE, A. 1971. Regulation of micronutrient status of plant by chelanting agents and other factors. A. Wallace (Ed.). Los Ángeles. USA. pp: 587-590.

- WALLACE, A. 1983. General conclusions concerning chelanting agents in plant nutrition. J. Plant Nutr. 6:425-428.

- WALLACE, A. 1988. acid and acid-iron fertilizers for iron deficiency control in plants. J. Plant Nutr. 11:1311-1319.

- WALLACE, A. y ABOU-ZAMZAM, A. M. 1984. Nitrogen and bicarbonate relationship with iron nutrition in plants. J. Plant Nutr. 7:587-594.

- WALLACE, A. y LUNT, O.R. 1956. Reactions of some iron, zinc and manganese chelates in various soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20:479-482.

- WALLACE, A.; MUELLER, R.T.; LUNT, O.R.; ASHCROFT, R.T. y SHANNON, L.M. 1955. Comparisons of five chelanting agents in soils, in nutrient solutions and in plant responses. Soil Sci. 80:101-108.

- WALLACE, A. y WALLACE, G.A. 1983. DTPA as a source of An, Mn, Cu and Fe in calcareous soil. J. Plant Nutr. 6:451-455.

- WALLACE, A. y WALLACE, G.A. 1992. Some of the problems concerning iron nutrition of plants after four decades of synthetic chelanting agents. J. Plant. Nutr. 15(10):1487-1508.

- WALLACE, A.; WOOD, R. y SOUFI, S. 1976. Cation-anion balance in lime-induced chlorosis. Commun. in Soil Sci. and Plant Anal. 7:15-27.

- WALTER, A.; RÖMHELD, V.;, MARSCHNER, H. y MORI, S. 1994. Is the release of phytosiderophores in zinc-deficient wheat plant a response to impaired iron utilization? Plant Physiol. 92:499-500.

- WANG, D.Y.; QING, C.L.; GUO, T.Y. y GUO, T.J. 1997. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant system. Water, Air and Soil Pollution. 95:35-43.

- WEI, L.; OCUMPAUGH, W.R. y LOEPPERT, R. H. 1997. In vitro cultures subclover root can developed Fe-deficiency stress response. Physiol. Plantarum. 100:975-981.

- WELKIE, G.W. y MILLER, G.W. 1993. Plant iron uptake physiology by nonsiderophore system. En: Iron chelation in plants and soil microorganisms. L.L. Barton and B.C. Hemming, (Eds).Academic Press, San Diego, CA (EE.UU.). pp:345-369.

- WHITE. M.C.; DECKER, A.M. y CHANEY, R.L. 1981. Metal complexation in xylem fluid. II. Theoretical equilibrium model and computational computer program. Plant Physiol. 67:301-310.

- YANG, X.; RÖMHELD, R. y MARSCHNER, H. 1994. Effect of bicarbonate on root growth and accumulation of organic acids in Zn-inefficient and Zn-efficient rice cultivars *Oryza sativa* L. Plant Soil. 164:1-7.

- YEN, P.; INSKEEP, W. y WESTERMAN, R. 1988. Effects of soil moisture and phosphorus fertilization on iron chlorosis of sorghum. J. Plant Nutr. 11:1517-1531.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

- YEOMANS, J.C. y BREMER, J.M. 1989. A rapid and precise method for rutine determination of organic carbon in soil. Communications in Soil Sci. and Plant Analysis. 19:1467-1476.

- YOUNG, T.F. y TERRY, N. 1982. Transport of iron into leaves following iron resupply to iron-stressed sugar beet plants. J. Plant Nutr. 5:1273-1283.

- ZAHARIEVA, T. y RÖMHELD, V. 2000. Specific Fe^{2+} uptake system in Strategy I plant inducible under Fe deficiency J. Plant Nutr. 23(11&12):1733-1744.

- ZHANG, F.; RÖMHEL, V. y MARSCHNER, H. 1991. Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing root exudates. Z. Pflanzenernähr. Bodenk, 152:205-210.

- ZHOLEN, A. Y TYLER, G. 2000. Transport of iron into leaves following iron resupply to iron-stressed sugar beet plants. J. Plant Nutr. 5:1273-1283.

- ZOCCHI, G. Y COCUCCI, S. 1990. Fe uptake mechanism in Fe-efficient cucumber roots. Plant Physiol. 92:908-911.

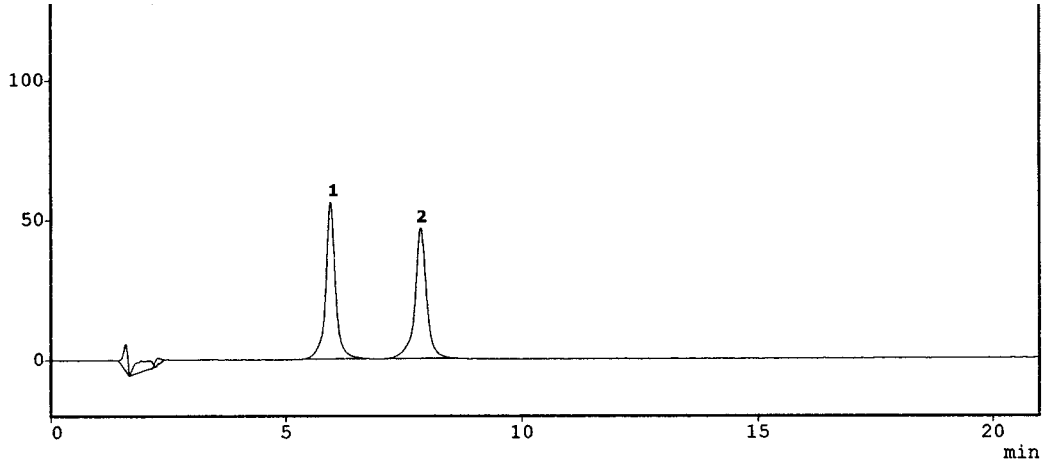
BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

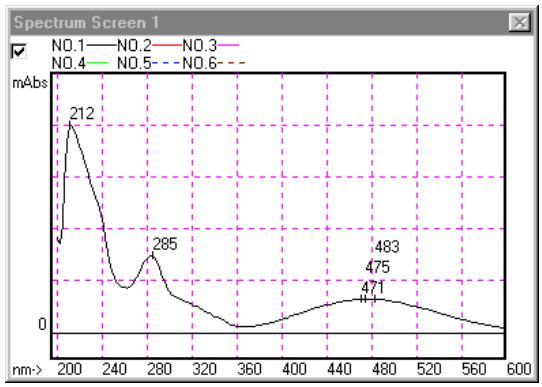
IX. ANEXOS

IX.ANEXOS.

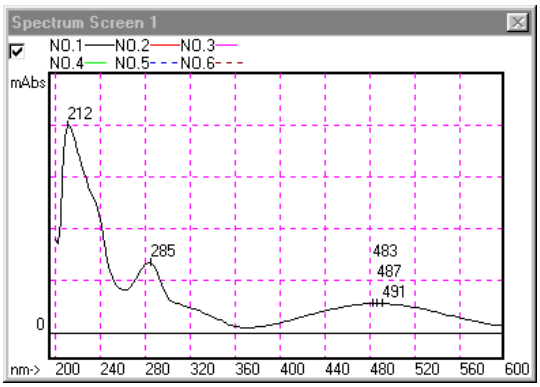
IX.1. EXPERIENCIA I.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5,9	802532	$2'00 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7,8	802587	$1'58 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1605119**	**$3'58 \cdot 10^{-4}$**

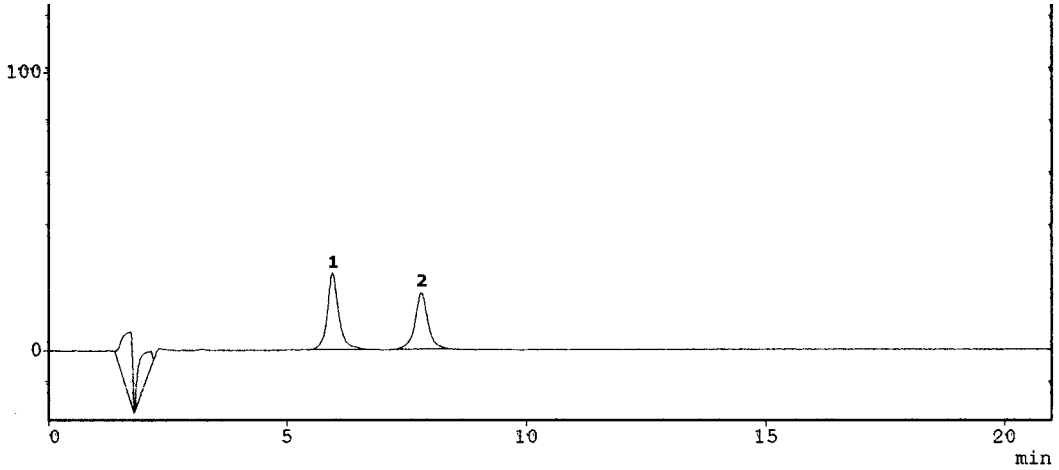


Pico 1



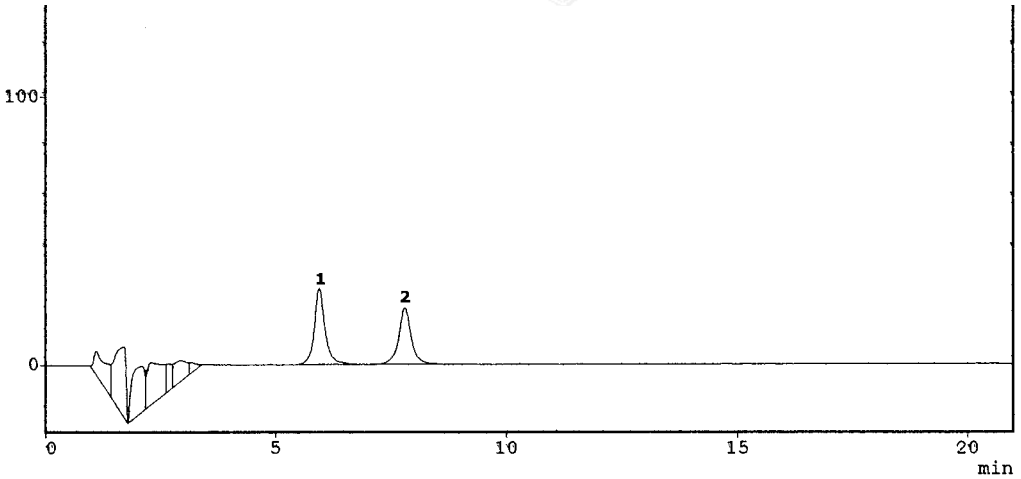
Pico 2

Fig.IX.1. Cromatograma HPLC y Espectros UV-Vis correspondientes al quelato FeEDDHA estándar a pH 6'0 ($3'58 \cdot 10^{-4}$M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



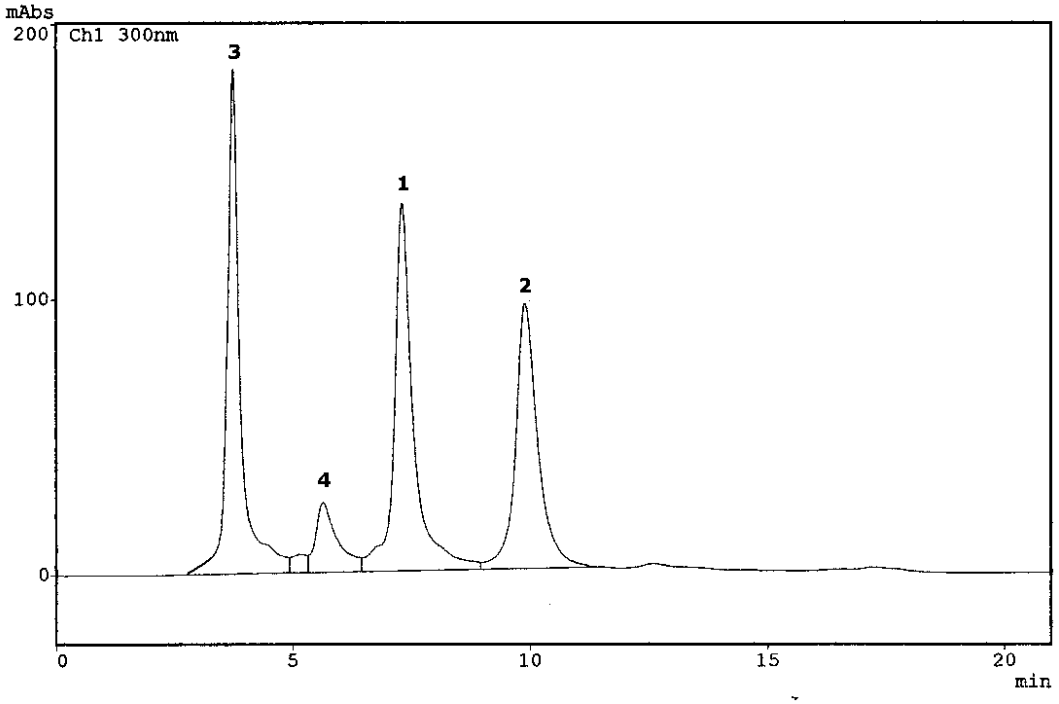
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	377846	$2'91 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	317797	$2'44 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**695643**	**$5'35 \cdot 10^{-5}$**

Fig.IX.2. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA estándar a pH 6'0 ($5'35 \cdot 10^{-5}$M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



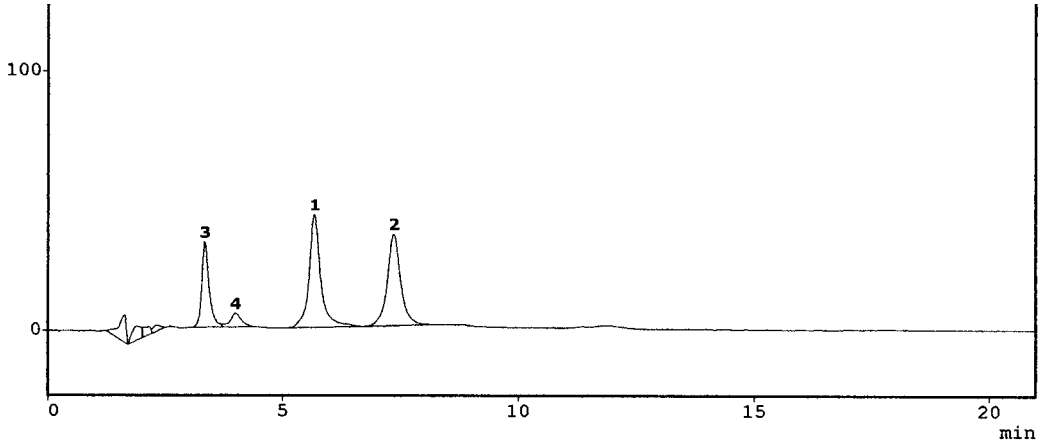
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	343507	$2'65 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	297734	$2'30 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**641241**	**$4'95 \cdot 10^{-5}$**

Fig.IX.3. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C a pH 6'0 (FeEDDHA estándar). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



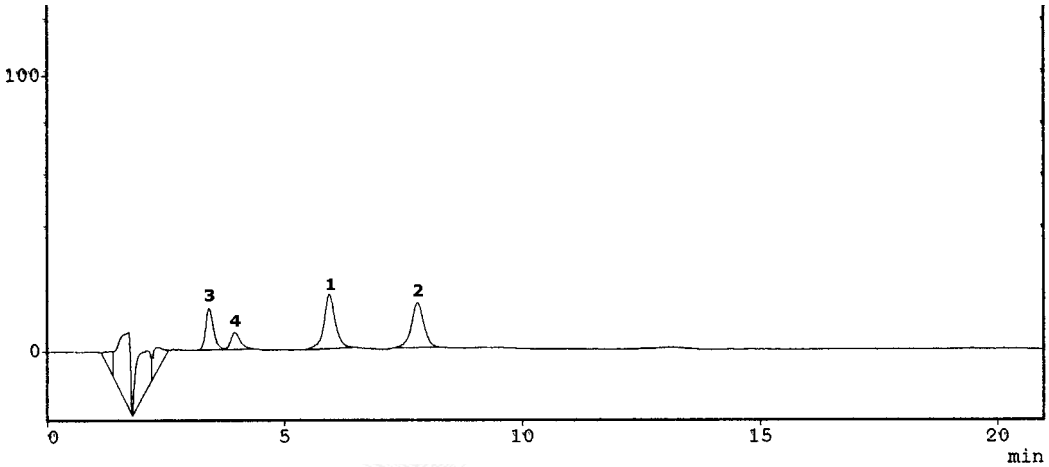
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	7'2	3738524	$9'73 \cdot 10^{-4}$
2	meso	9'8	3142492	$8'17 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**6881016**	**$1'79 \cdot 10^{-3}$**
3	--	3'7	3581318	--
4	--	5'1	827049	--

Fig.IX.4. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA comercial a pH 6'0 ($1'79 \cdot 10^{-3}$M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



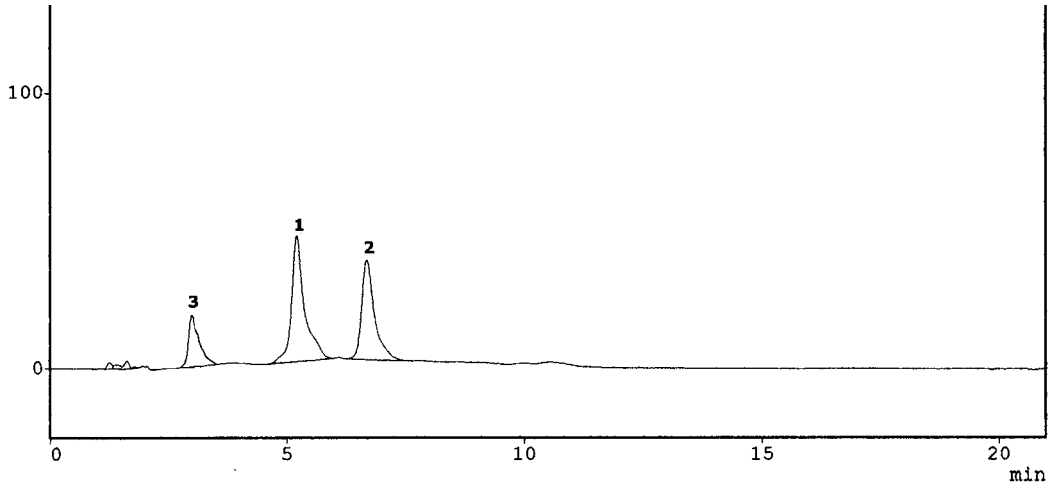
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5’1	2999454	$1'78 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6’6	3017255	$1'80 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**6016709**	**$3'58 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3’3	1428066	--
4	--	4’0	358343	--

Fig.IX.5. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA comercial a pH 6’0 ($3'58 \cdot 10^{-4}$ M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



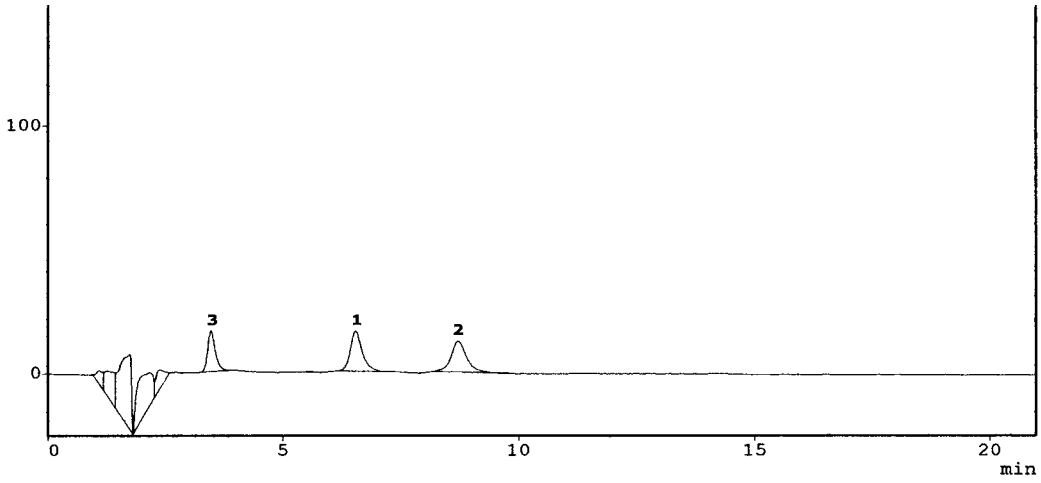
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	321969	$2'76 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	302283	$2'59 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**624252**	$\mathbf{5'35 \cdot 10^{-5}}$
3	--	3'4	171566	--
4	--	3'9	85791	--

Fig.IX.6. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHA comercial pH 6'0 ($5'35 \cdot 10^{-5}$M). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



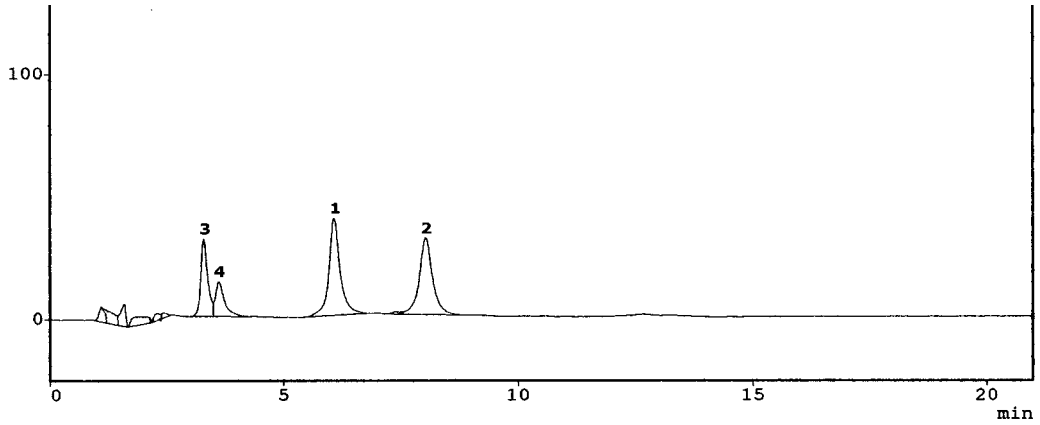
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'1	2682819	$1'60 \cdot 10^{-4}$
2	meso	6'6	2682032	$1'60 \cdot 10^{-4}$
	Total	**--**	**5364851**	**$3'20 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'2	580365	--

Fig.IX.7. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B a pH 6'0 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



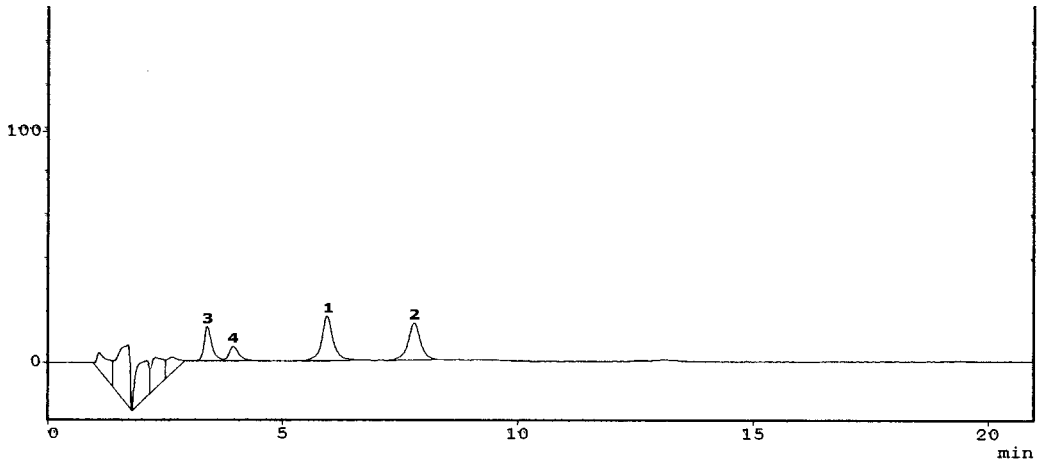
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	320912	$2'75 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'9	293927	$2'53 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**614846**	**$5'28 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'4	171177	--

Fig.IX.8. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C a pH 6'0 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



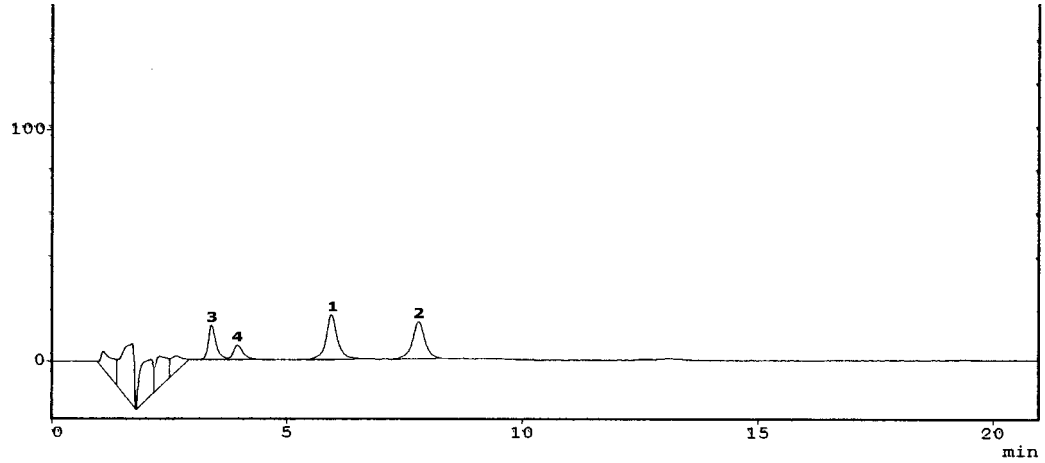
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6’0	682143	$1'85 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7’4	618801	$1'68 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1300944**	$\mathbf{3'53 \cdot 10^{-4}}$
3	--	3’4	327885	--
4	--	4’0	191694	--

Fig.IX.9. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B a pH 4’5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



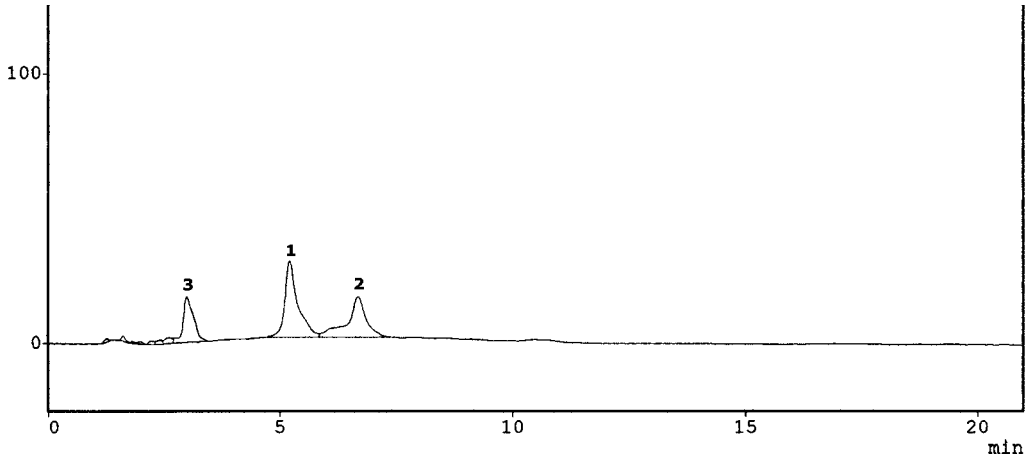
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	281048	$2'61 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	278618	$2'59 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**559666**	**$5'20 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'4	165727	--
4	--	3'9	85968	--

Fig.IX.10. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C a pH 4'5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



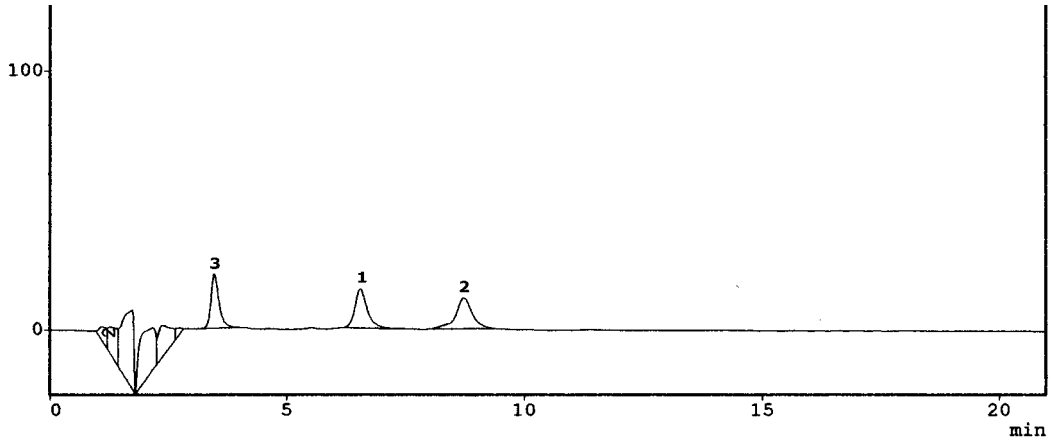
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	281048	$2'61 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	278618	$2'59 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**559666**	**$5'20 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'4	165727	--
4	--	3'9	85968	--

Fig.IX.11. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C a pH 4'5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



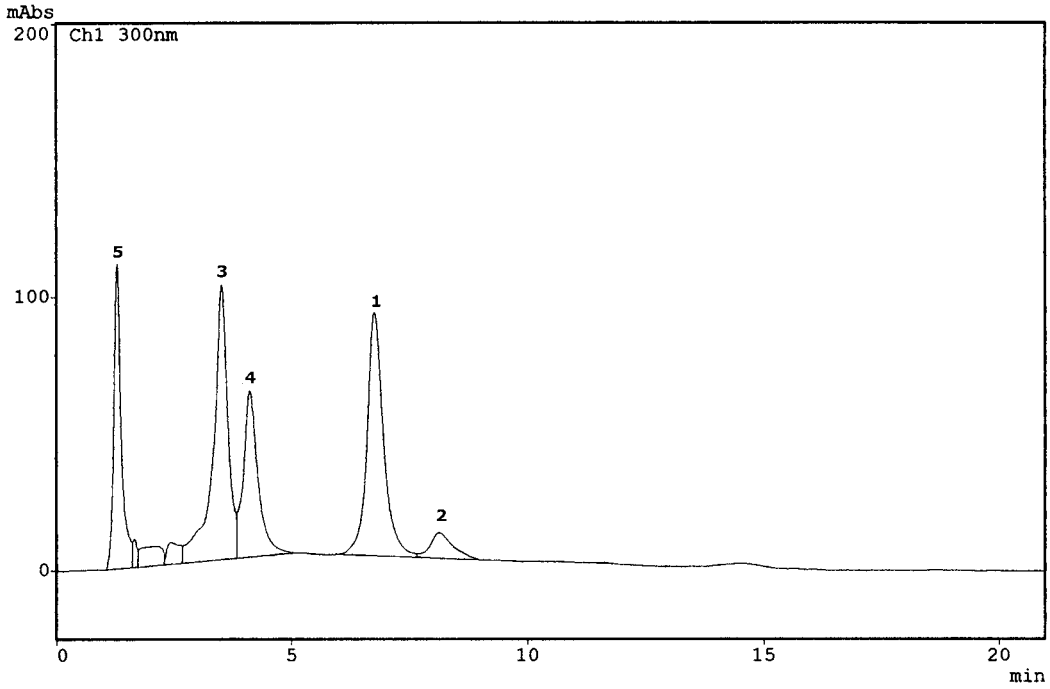
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	2049689	$1'30 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'8	1771297	$1'12 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**3820986**	**$2'42 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'1	360334	--

Fig.IX.12. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B recompuesta a pH 6'0 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



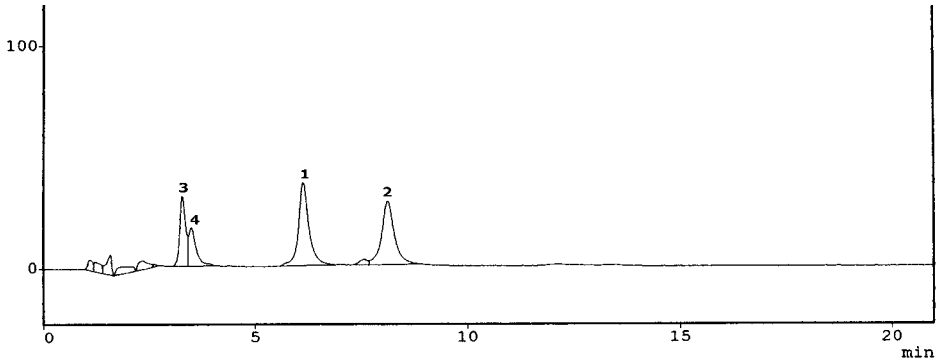
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6’5	302163	$2'59 \cdot 10^{-5}$
2	meso	8’7	278865	$2'39 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**581028**	$\mathbf{4'98 \cdot 10^{-5}}$
3	--	3’5	247455	--

Fig.IX.13. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C recompuesta a pH 6’0 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



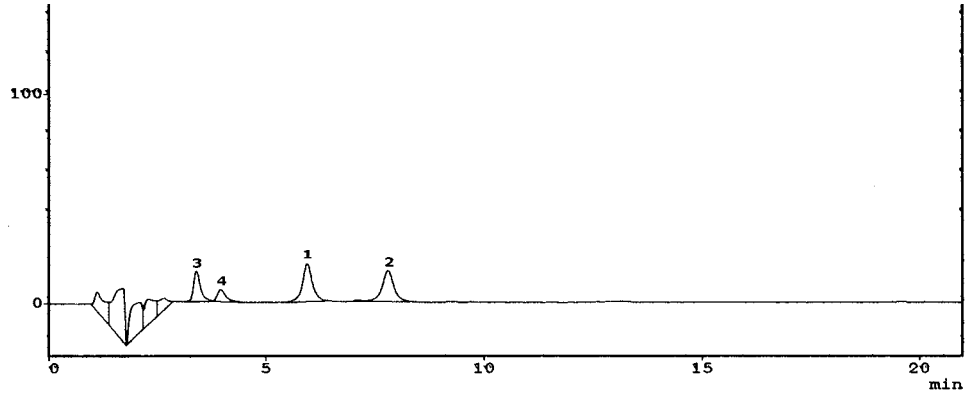
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6’7	2227165	$7'69 \cdot 10^{-4}$
2	meso	8’1	458463	$1'30 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**2685628**	$\mathbf{8'99 \cdot 10^{-4}}$
3	--	3’5	2210318	--
4	--	4’1	1315065	--
5	--	1’3	1237457	--

Fig.IX.14. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva A recompuesta a pH 4’5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



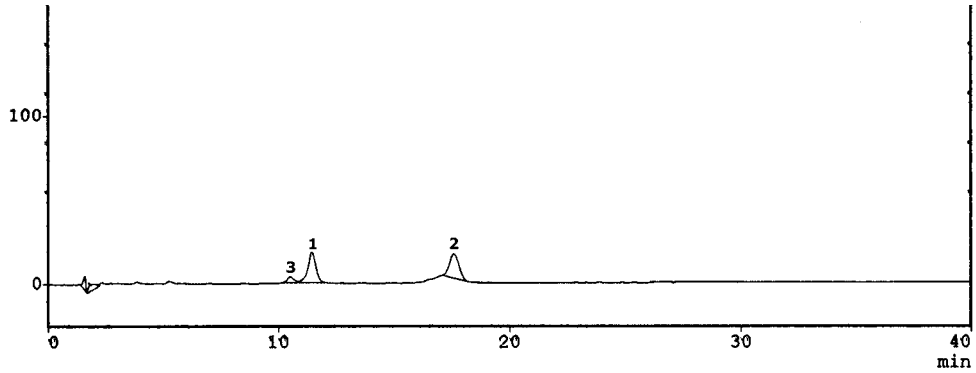
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	6'1	641511	$1'74 \cdot 10^{-4}$
2	meso	7'5	589986	$1'60 \cdot 10^{-4}$
	Total	--	**1231497**	**$3'34 \cdot 10^{-4}$**
3	--	3'3	307940	--
4	--	3'6	206102	--

Fig.IX.15. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva B recompuesta a pH 4'5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso.



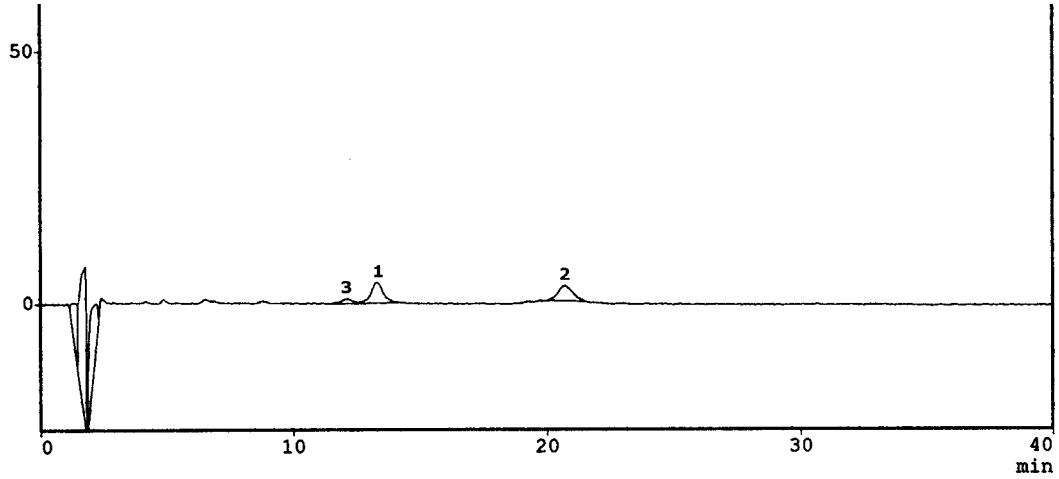
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	5'9	281481	$2'65 \cdot 10^{-5}$
2	meso	7'8	295647	$2'52 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	**577128**	**$5'17 \cdot 10^{-5}$**
3	--	3'4	160253	--
4	--	3'9	82753	--

Fig.IX.16. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva C recompuesta a pH 4'5 (FeEDDHA comercial). Pico 1: isómero d,l-racémico; Pico 2: isómero meso



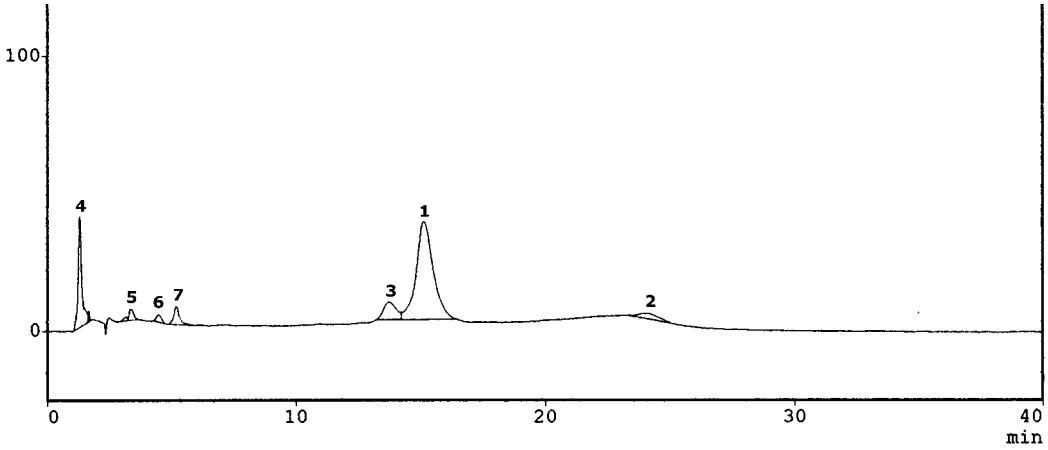
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	11'4	442623
2	d,l-racémico	17'6	418287
	Total	**--**	**860910**
3	--	10'5	75822

Fig.IX.17. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHMA comercial a pH 6'0 ($3'58 \cdot 10^{-4}$M). Pico 1 y 3: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.



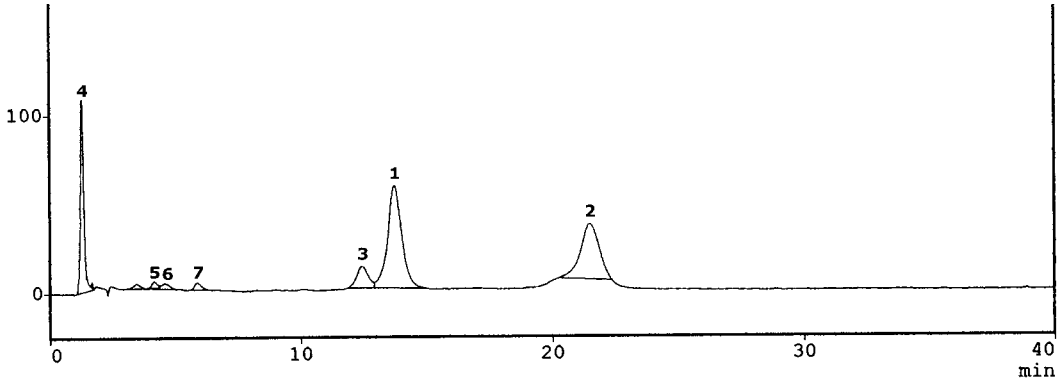
Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13’2	135180
2	d,l-racémico	20’7	122575
	Total	--	**257755**
3	--	12’1	27726

Fig.IX.18. Cromatograma HPLC correspondiente al quelato FeEDDHMA comercial a pH 4’5 (5’35·10^{-5}M). Pico 1 y 3: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	15’1	1832143
2	d,l-racémico	24’0	170681
	Total	**--**	**2002824**
3	--	13’7	247974
4	--	1’3	410328
5	--	3’4	39509
6	--	4’4	37336
7	--	5’1	88627

Fig.IX.19. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva A recompuesta a pH 6’0 (FeEDDHMA comercial). Pico 1 y 3: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico



Picos	Isómeros	Tiempo (min)	Área
1	meso	13’7	2130839
2	d,l-racémico	21’5	157552
	Total	--	**2288391**
3	--	12’4	375153’7
4	--	1’3	1035591
5	--	3’4	49058
6	--	4’1	69893
7	--	5’5	70981

Fig.IX.20. Cromatograma HPLC correspondiente a la disolución nutritiva A a pH 4’5 (FeEDDHMA comercial). Pico 1 y 3: isómero meso; Pico 2: isómero d,l-racémico.

Tabla.IX.1. Concentración de FeEDDHA estándar en la disolución nutritiva A (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$9'24 \cdot 10^{-4}$	$9'25 \cdot 10^{-4}$	$9'22 \cdot 10^{-4}$	$9'24 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$3'03 \cdot 10^{-4}$	$3'00 \cdot 10^{-4}$	$3'06 \cdot 10^{-4}$	$3'03 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
4'5	$1'43 \cdot 10^{-3}$	$1'36 \cdot 10^{-3}$	$1'40 \cdot 10^{-3}$	$1'40 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-3}$
4'5R	$3'28 \cdot 10^{-4}$	$3'26 \cdot 10^{-4}$	$3'17 \cdot 10^{-4}$	$3'24 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.2. Concentración de FeEDDHA estándar en la disolución nutritiva B (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$3'38 \cdot 10^{-4}$	$3'35 \cdot 10^{-4}$	$3'31 \cdot 10^{-4}$	$3'35 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$2'14 \cdot 10^{-4}$	$2'01 \cdot 10^{-4}$	$2'10 \cdot 10^{-4}$	$2'08 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
4'5	$3'46 \cdot 10^{-4}$	$3'37 \cdot 10^{-4}$	$3'43 \cdot 10^{-4}$	$3'42 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
4'5R	$2'98 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$0,03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.3. Concentración de FeEDDHA estándar en la disolución nutritiva C (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$5'00 \cdot 10^{-5}$	$4'95 \cdot 10^{-5}$	$4'89 \cdot 10^{-5}$	$4'95 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
6'0R	$4'54 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
4'5	$5'0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$6'4 \cdot 10^{-5}$	$5'5 \cdot 10^{-5}$	$0'8 \cdot 10^{-5}$
4'5R	$4'945 \cdot 10^{-5}$	$4,932 \cdot 10^{-5}$	$4,934 \cdot 10^{-5}$	$4,937 \cdot 10^{-5}$	$0'006 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.4. Concentración de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva A (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$1'71 \cdot 10^{-3}$	$1'73 \cdot 10^{-3}$	$1'80 \cdot 10^{-3}$	$1'75 \cdot 10^{-3}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
4'5	$1'7 \cdot 10^{-3}$	$1'8 \cdot 10^{-3}$	$1'6 \cdot 10^{-3}$	$1'7 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
4'5R	$8'7 \cdot 10^{-4}$	$8'7 \cdot 10^{-4}$	$9'5 \cdot 10^{-4}$	$9'0 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-4}$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Tabla.IX.5. Concentración de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva B (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$3'4 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$2'35 \cdot 10^{-4}$	$2'41 \cdot 10^{-4}$	$2'50 \cdot 10^{-4}$	$2'42 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
4'5	$3'51 \cdot 10^{-4}$	$3'54 \cdot 10^{-4}$	$3'54 \cdot 10^{-4}$	$3'53 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
4'5R	$3'32 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$0,02 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.6. Concentración de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva C (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$5'4 \cdot 10^{-5}$	$5'3 \cdot 10^{-5}$	$5'1 \cdot 10^{-5}$	$5'3 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
6'0R	$4'9 \cdot 10^{-5}$	$5'1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5'0 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
4'5	$5'3 \cdot 10^{-5}$	$5'2 \cdot 10^{-5}$	$5'1 \cdot 10^{-5}$	$5'2 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
4'5R	$5'21 \cdot 10^{-5}$	$5'14 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$5'17 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.7. Concentración de FeEDDHMA comercial en la disolución nutritiva A (Ensayo 2).

pH	% FeQ en disolución			$(\%\ FeQ)_{media}$	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	95	88	86	90	5
6'0R	35	35	37	36	1
4'5	91	100	100	97	5
4'5R	49	48	51	49	2

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla.IX.8. Concentración de FeEDDHMA comercial en la disolución nutritiva B (Ensayo 2).

pH	% FeQ en disolución			$(\%\ FeQ)_{media}$	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	92	88	94	91	3
6'0R	50	50	53	51	2
4'5	98	84	89	90	7
4'5R	65'6	66'9	66'8	66'4	0'8

Tabla.IX.9. Concentración de FeEDDHMA comercial en la disolución nutritiva C (Ensayo 2).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	107	122	116	115	8
6'0R	61	63	62	62	1
4'5	93	100	98	97	4
4'5R	69	78	86	78	8

Tabla.IX.10. Concentración de FeEDDHA estándar en la disolución nutritiva B' (Ensayo 3).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$3'29 \cdot 10^{-4}$	$3'33 \cdot 10^{-4}$	$3'32 \cdot 10^{-4}$	$3'31 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$1'90 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'80 \cdot 10^{-4}$	$1'80 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
4'5	$3'44 \cdot 10^{-4}$	$3'46 \cdot 10^{-4}$	$3'46 \cdot 10^{-4}$	$3'45 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \cdot 10^{-4}$
4'5R	$2'68 \cdot 10^{-4}$	$2'68 \cdot 10^{-4}$	$2'69 \cdot 10^{-4}$	$2'68 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Tabla.IX.11. Concentración de FeEDDHA estándar en la disolución nutritiva C' (Ensayo 3).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$5'00 \cdot 10^{-5}$	$5'35 \cdot 10^{-5}$	$5'45 \cdot 10^{-5}$	$5'27 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
6'0R	$3'63 \cdot 10^{-5}$	$3'59 \cdot 10^{-5}$	$3'58 \cdot 10^{-5}$	$3'60 \cdot 10^{-5}$	$0'003 \cdot 10^{-5}$
4'5	$5'15 \cdot 10^{-5}$	$5'23 \cdot 10^{-5}$	$4'98 \cdot 10^{-5}$	$5'12 \cdot 10^{-5}$	$0'01 \cdot 10^{-5}$
4'5R	$3'60 \cdot 10^{-5}$	$3'69 \cdot 10^{-5}$	$3'77 \cdot 10^{-5}$	$3'69 \cdot 10^{-5}$	$0'01 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.12. Concentración de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva B' (Ensayo 3).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$3'41 \cdot 10^{-4}$	$3'49 \cdot 10^{-4}$	$3'21 \cdot 10^{-4}$	$3'37 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
6'0R	$2'91 \cdot 10^{-4}$	$2'68 \cdot 10^{-4}$	$2'76 \cdot 10^{-4}$	$2'78 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
4'5	$3'39 \cdot 10^{-4}$	$3'42 \cdot 10^{-4}$	$3'30 \cdot 10^{-4}$	$3'37 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-4}$
4'5R	$3'30 \cdot 10^{-4}$	$3'25 \cdot 10^{-4}$	$3'28 \cdot 10^{-4}$	$3'28 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.13. Concentración de FeEDDHA comercial en la disolución nutritiva C' (Ensayo 3).

pH	Concentración de FeQ (M)			$(Conc\ FeQ)_{media}$ (M)	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	$5'15 \cdot 10^{-5}$	$5'02 \cdot 10^{-5}$	$5'28 \cdot 10^{-5}$	$5'15 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
6'0R	$5'10 \cdot 10^{-5}$	$4'99 \cdot 10^{-5}$	$5'04 \cdot 10^{-5}$	$5'04 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
4'5	$5'30 \cdot 10^{-5}$	$5'42 \cdot 10^{-5}$	$4'98 \cdot 10^{-5}$	$5'23 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
4'5R	$4'79 \cdot 10^{-5}$	$5'32 \cdot 10^{-5}$	$5'04 \cdot 10^{-5}$	$5'05 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Tabla.IX.14. Porcentajes de FeEDDHMA comercial en la disolución nutritiva B' (Ensayo 3).

pH	% FeQ en disolución			$(\%\ FeQ)_{media}$	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	97'2	95'3	96'6	96'4	0'9
6'0R	53'1	50'7	51'9	51'9	1
4'5	91'9	92'5	100'0	94'8	4
4'5R	74'8	75'5	67'5	72'6	4

Tabla.IX.15. Porcentajes de FeEDDHMA comercial en la disolución nutritiva C' (Ensayo 3).

pH	% FeQ en disolución			$(\%\ FeQ)_{media}$	Desv. estándar
	1	2	3		
6'0	106'0	102'6	103'7	104'7	2
6'0R	59'2	48'0	44'9	50'7	7
4'5	96'6	92'4	86'6	91'9	5
4'5R	87'3	82'3	83'3	84'3	3

IX.2. EXPERIENCIA II.

Tabla.IX.16. Moles de Fe tomados por las plantas de tomate y de pimiento

Días	Moles de Fe tomados por las plantas					
	Tomate			Pimiento		
	Isómero racémico	Isómero meso	FeQ total	Isómero racémico	Isómero meso	FeQ total
0	$-4'29\cdot10^{-7}$	$2'31\cdot10^{-7}$	$-1'98\cdot10^{-7}$	$-3'89\cdot10^{-7}$	$6'45\cdot10^{-7}$	$2'56\cdot10^{-7}$
11	$1'38\cdot10^{-6}$	$2'98\cdot10^{-6}$	$3'36\cdot10^{-6}$	$-4'91\cdot10^{-7}$	$9'33\cdot10^{-7}$	$4'42\cdot10^{-7}$
18	$3'40\cdot10^{-6}$	$5'57\cdot10^{-6}$	$8'97\cdot10^{-6}$	$5'26\cdot10^{-6}$	$2'03\cdot10^{-6}$	$7'29\cdot10^{-6}$
21	$5'82\cdot10^{-6}$	$8'27\cdot10^{-6}$	$1'41\cdot10^{-5}$	$2'53\cdot10^{-6}$	$3'48\cdot10^{-6}$	$6'01\cdot10^{-6}$
25	$5'53\cdot10^{-6}$	$9'15\cdot10^{-6}$	$1'47\cdot10^{-5}$	$2'94\cdot10^{-6}$	$4'37\cdot10^{-6}$	$7'31\cdot10^{-6}$
28	$5'48\cdot10^{-6}$	$8'79\cdot10^{-6}$	$1'43\cdot10^{-5}$	$1'70\cdot10^{-6}$	$5'39\cdot10^{-6}$	$7'09\cdot10^{-6}$
32	$5'08\cdot10^{-6}$	$9'54\cdot10^{-6}$	$1'46\cdot10^{-5}$	--	--	--
35	$6'25\cdot10^{-6}$	$1'01\cdot10^{-5}$	$1'63\cdot10^{-5}$	$-7'87\cdot10^{-7}$	$5'82\cdot10^{-6}$	$5'03\cdot10^{-6}$
39	$5'54\cdot10^{-6}$	$1'25\cdot10^{-5}$	$1'80\cdot10^{-5}$	--	--	--
42	$5'68\cdot10^{-6}$	$1'24\cdot10^{-5}$	$1'81\cdot10^{-5}$	$-1'52\cdot10^{-6}$	$5'97\cdot10^{-6}$	$4'45\cdot10^{-6}$
46	$5'17\cdot10^{-6}$	$1'16\cdot10^{-5}$	$1'68\cdot10^{-5}$	$-1'40\cdot10^{-6}$	$6'33\cdot10^{-6}$	$4'93\cdot10^{-6}$
49	$5'59\cdot10^{-6}$	$1'04\cdot10^{-5}$	$1'60\cdot10^{-5}$	$-1'03\cdot10^{-6}$	$7'93\cdot10^{-6}$	$6'90\cdot10^{-6}$
53	$5'57\cdot10^{-6}$	$1'03\cdot10^{-5}$	$1'59\cdot10^{-5}$	$-9'47\cdot10^{-7}$	$1'24\cdot10^{-5}$	$1'14\cdot10^{-5}$
57	$5'05\cdot10^{-6}$	$9'52\cdot10^{-6}$	$1'46\cdot10^{-5}$	$2'67\cdot10^{-7}$	$1'62\cdot10^{-5}$	$1'65\cdot10^{-5}$
63	$5'04\cdot10^{-6}$	$9'28\cdot10^{-6}$	$1'43\cdot10^{-5}$	--	--	--
68	--	--	--	$1'41\cdot10^{-6}$	$1'70\cdot10^{-5}$	$1'84\cdot10^{-5}$
74	--	--	--	$2'84\cdot10^{-6}$	$1'65\cdot10^{-5}$	$1'93\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.17. Moles de Fe tomados por las plantas de trigo y avena

Días	Moles de Fe tomados por las plantas					
	Trigo			Avena		
	Isómero racémico	Isómero meso	FeQ total	Isómero racémico	Isómero meso	FeQ total
0	$-1'00\cdot10^{-7}$	$9'90\cdot10^{-7}$	$8'90\cdot10^{-7}$	$-3'48\cdot10^{-7}$	$7'30\cdot10^{-7}$	$3'82\cdot10^{-7}$
18	$1'38\cdot10^{-6}$	$1'27\cdot10^{-6}$	$2'65\cdot10^{-6}$	$5'48\cdot10^{-7}$	$7'06\cdot10^{-7}$	$1'25\cdot10^{-6}$
21	$3'11\cdot10^{-6}$	$2'73\cdot10^{-6}$	$5'84\cdot10^{-6}$	$1'72\cdot10^{-6}$	$1'68\cdot10^{-6}$	$3'40\cdot10^{-6}$
25	$4'81\cdot10^{-6}$	$3'82\cdot10^{-6}$	$8'63\cdot10^{-6}$	$3'73\cdot10^{-6}$	$2'70\cdot10^{-6}$	$6'43\cdot10^{-6}$
28	$5'47\cdot10^{-6}$	$5'28\cdot10^{-6}$	$1'07\cdot10^{-7}$	$5'12\cdot10^{-6}$	$5'17\cdot10^{-6}$	$1'03\cdot10^{-5}$
32	$4'83\cdot10^{-6}$	$5'03\cdot10^{-6}$	$9'86\cdot10^{-6}$	$4'93\cdot10^{-6}$	$5'53\cdot10^{-6}$	$1'05\cdot10^{-5}$
35	$4'92\cdot10^{-6}$	$5'51\cdot10^{-6}$	$1'04\cdot10^{-5}$	$5'83\cdot10^{-6}$	$6'18\cdot10^{-6}$	$1'20\cdot10^{-5}$
39	--	--	--	$5'13\cdot10^{-6}$	$5'55\cdot10^{-6}$	$1'07\cdot10^{-5}$
42	$5'36\cdot10^{-6}$	$4'19\cdot10^{-6}$	$9'55\cdot10^{-6}$	$6'33\cdot10^{-6}$	$5'54\cdot10^{-6}$	$1'19\cdot10^{-5}$
46	$6'79\cdot10^{-6}$	$5'27\cdot10^{-6}$	$1'21\cdot10^{-5}$	$5'15\cdot10^{-6}$	$5'95\cdot10^{-6}$	$1'11\cdot10^{-5}$
53	$7'47\cdot10^{-6}$	$5'36\cdot10^{-6}$	$1'28\cdot10^{-5}$	$5'04\cdot10^{-6}$	$6'06\cdot10^{-6}$	$1'11\cdot10^{-5}$
57	$7'99\cdot10^{-6}$	$7'06\cdot10^{-6}$	$1'50\cdot10^{-5}$	$5'52\cdot10^{-6}$	$7'66\cdot10^{-6}$	$1'32\cdot10^{-5}$
60	$8'81\cdot10^{-6}$	$7'54\cdot10^{-6}$	$1'63\cdot10^{-5}$	$8'02\cdot10^{-6}$	$8'76\cdot10^{-6}$	$1'68\cdot10^{-5}$
63	$1'03\cdot10^{-5}$	$8'18\cdot10^{-6}$	$1'85\cdot10^{-5}$	$1'03\cdot10^{-5}$	$1'03\cdot10^{-5}$	$2'06\cdot10^{-5}$
68	$1'08\cdot10^{-5}$	$8'60\cdot10^{-6}$	$9'68\cdot10^{-6}$	$1'28\cdot10^{-5}$	$1'14\cdot10^{-5}$	$2'42\cdot10^{-5}$
74	--	--	--	$1'33\cdot10^{-5}$	$1'14\cdot10^{-5}$	$2'47\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.18. Variación del pH y la C.E. (mS/cm) en la disolución nutritiva

Días	Tomate		Pimiento		Trigo		Avena	
	pH	C.E.	pH	C.E.	pH	C.E.	pH	C.E.
0	6’4	2’2	6’4	2’2	6’45	2’2	6’4	2’2
11	6’3	2’3	6’3	2’5	--	--	--	--
18	6’8	2’3	6’3	2’4	6’5	2’6	6’4	2’2
21	7’2	1’9	6’4	2’2	6’5	2’4	6’6	2’4
25	7’2	0’9	6’4	2’0	6’7	2’2	6’6	2’3
28	7’0	0’8	6’5	1’8	6’7	2’1	6’7	2’1
32	6’8	0’6	6’6	1’7	6’8	2’0	6’7	2’1
35	6’7	0’6	6’7	1’8	6’8	2’1	6’9	2’1
39	6’5	0’5	6’8	1’6	7’1	2’0	7’1	2’1
42	6’6	0’4	6’8	1’5	7’1	1’9	6’9	1’9
46	6’5	0’5	6’9	1’0	7’0	1’7	6’9	1’8
49	6’4	0’6	7’0	1’0	6’9	1’6	7’0	1’7
53	6’4	0’7	7’0	1’0	7’2	1’5	7’2	1’6
57	6’2	0’8	6’8	1’1	7’0	1’7	7’0	1’8
60	6’5	0’8	6’6	1’1	6’9	1’5	6’8	1’6
63	6’5	0’8	6’6	0’9	7’0	1’2	6’9	1’4
68	6’4	0’9	6’5	1’0	6’9	1’4	6’9	1’3
74	6’4	0’8	6’4	0’7	7’1	1’2	7’0	1’2

IX.3.EXPERIENCIA III.

Tabla.IX.19. Datos de difracción de RX del óxido de Cu sintetizado en el laboratorio.

K-α	Ángulo	D (A)	I. max.	I. rel.	mineral
1	16'596	5'3373	43'3	9'0	--
2	34'600	2'5903	55'3	11'5	CuO
3	35'504	2'5264	437'3	91'4	CuO
4	38'598	2'3307	479'3	100'0	CuO
5	48'829	1'8636	99'7	20'8	CuO
6	57'956	1'5900	50'7	10'6	CuO
7	61'458	1'5075	78'8	16'4	CuO
8	66'201	1'4105	67'1	14'0	CuO
9	68'049	1'3767	57'1	11'9	CuO

Tabla.IX.20. Datos de difracción de RX del óxido de Zn sintetizado en el laboratorio

K-α	Ángulo	D (A)	I. max.	I. rel.	mineral
1	8'757	10'0898	44'9	6'5	--
2	31'762	2'8150	435'7	63'0	ZnO
3	32'845	2'7246	67'1	9'7	$Zn_4SO_4(OH)_6$
4	34'423	2'6033	433'6	62'7	ZnO
5	36'236	2'4770	691'5	100	ZnO
6	47'548	1'9108	144'4	20'9	ZnO
7	56'576	1'6254	200'8	29'0	ZnO
8	62'847	1'4775	177'8	25'7	ZnO
9	67'938	1'3786	146'6	21'2	ZnO
10	69'053	1'3591	72'7	10'5	ZnO

Tabla.IX.21. Datos de difracción de RX del hidróxido de Al sintetizado en el laboratorio

K-α	Ángulo	D (A)	I. max.	I. rel.	mineral
1	17’692	5’0092	34’5	2’7	--
2	18’272	4’8514	1272’7	100	$Al(OH)_3$
3	20’273	4’3769	384’4	30’2	$Al(OH)_3$
4	26’828	3’3204	71’1	5’6	$Al(OH)_3$
5	27’881	3’1974	77’3	6’1	$Al(OH)_3$
6	28’614	3’1172	24’4	1’9	$Al(OH)_3$
7	36’490	2’4604	97’7	7’7	$Al(OH)_3$
8	37’617	2’3892	136’2	10’7	$Al(OH)_3$
9	39’259	2’2930	33’2	2’6	$Al(OH)_3$
10	40’482	2’2265	76’1	6’0	$Al(OH)_3$
11	41’637	2’1674	66’8	5’2	$Al(OH)_3$
12	44’101	2’0518	95’2	7’5	$Al(OH)_3$
13	45’389	1’9965	66’8	5’2	$Al(OH)_3$
14	47’308	1’9199	48’5	3’8	$Al(OH)_3$
15	50’504	1’8057	72’0	5’7	$Al(OH)_3$
16	52’153	1’7524	78’4	6’2	$Al(OH)_3$
17	54’370	1’6860	67’1	5’3	$Al(OH)_3$
18	55’342	1’6587	21’6	1’7	$Al(OH)_3$
19	57’886	1’5917	24’0	1’9	$Al(OH)_3$
20	63’738	1’4590	68’8	5’4	$Al(OH)_3$
21	64’573	1’4421	32’6	2’6	$Al(OH)_3$
22	66’121	1’4120	37’2	2’9	$Al(OH)_3$
23	68’854	1’3625	21’2	1’7	$Al(OH)_3$

Tabla.IX.22. Datos de difracción de RX de la hematita sintética (Panreac).

K-α	Ángulo	D (A)	I. max.	I. rel.	mineral
1	18’393	4’8197	89’0	32’4	--
2	24’127	3’6857	120’1	43’8	Fe_2O_3
3	33’140	2’7011	274’6	100	Fe_2O_3
4	35’627	2’5180	192’9	70’3	Fe_2O_3
5	40’864	2’2065	64’7	23’5	Fe_2O_3
6	49’455	1’8415	87’0	31’7	Fe_2O_3
7	54’056	1’6951	108’9	39’7	Fe_2O_3
8	62’441	1’4861	68’4	24’9	Fe_2O_3

Tabla.IX.23. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con $CaCO_3$.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'7395 \cdot 10^{-4}$	$1'7413 \cdot 10^{-4}$	$1'7404 \cdot 10^{-4}$	$0'0001 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'79 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'720 \cdot 10^{-4}$	$1'729 \cdot 10^{-4}$	$1'724 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'77 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'79 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'712 \cdot 10^{-4}$	$1'725 \cdot 10^{-4}$	$1'719 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'739 \cdot 10^{-4}$	$1'750 \cdot 10^{-4}$	$1'745 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'720 \cdot 10^{-4}$	$1'723 \cdot 10^{-4}$	$1'722 \cdot 10^{-4}$	$0'002 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'77 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.24. Concentración de Ca total que solubilizada en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con $CaCO_3$.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Ca (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'31 \cdot 10^{-4}$	$0'33 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'5 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'336 \cdot 10^{-4}$	$0'340 \cdot 10^{-4}$	$0'342 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'390 \cdot 10^{-4}$	$0'374 \cdot 10^{-4}$	$0'385 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'7 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$3'3 \cdot 10^{-4}$	$2'8 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	agua	$1'1 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$2'8 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$2'6 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$2'8 \cdot 10^{-4}$	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'5 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$3'3 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	agua	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'6 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'26 \cdot 10^{-4}$	$3'34 \cdot 10^{-4}$	$3'30 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$3'21 \cdot 10^{-4}$	$3'26 \cdot 10^{-4}$	$3'23 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'3 \cdot 10^{-4}$	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	agua	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'7 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	2'7	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'87 \cdot 10^{-4}$	$3'97 \cdot 10^{-4}$	$3'92 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	agua	$2'6 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$2'7 \cdot 10^{-4}$	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'81 \cdot 10^{-4}$	$2'86 \cdot 10^{-4}$	$2'84 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'5 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$3'3 \cdot 10^{-4}$	0'2
	SH2	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'37 \cdot 10^{-4}$	$3'48 \cdot 10^{-4}$	$3'42 \cdot 10^{-4}$	0'08
	agua	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.25. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con $CaCO_3$.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$7'56 \cdot 10^{-5}$	$7'60 \cdot 10^{-5}$	$7'58 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'50 \cdot 10^{-5}$	$7'47 \cdot 10^{-5}$	$7'49 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$7'65 \cdot 10^{-5}$	$7'68 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'40 \cdot 10^{-5}$	$7'53 \cdot 10^{-5}$	$7'47 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'40 \cdot 10^{-5}$	$7'50 \cdot 10^{-5}$	$7'45 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'68 \cdot 10^{-5}$	$7'64 \cdot 10^{-5}$	$7'66 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$7'41 \cdot 10^{-5}$	$7'35 \cdot 10^{-5}$	$7'38 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'30 \cdot 10^{-5}$	$7'39 \cdot 10^{-5}$	$7'35 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'02 \cdot 10^{-5}$	$7'12 \cdot 10^{-5}$	$7'07 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'45 \cdot 10^{-5}$	$7'50 \cdot 10^{-5}$	$7'48 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'63 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$7'67 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$7'56 \cdot 10^{-5}$	$7'58 \cdot 10^{-5}$	$7'57 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'53 \cdot 10^{-5}$	$7'45 \cdot 10^{-5}$	$7'49 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.26. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con $CaCO_3$.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'90 \cdot 10^{-4}$	$1'83 \cdot 10^{-4}$	$1'85 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'38 \cdot 10^{-4}$	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'441 \cdot 10^{-4}$	$1'433 \cdot 10^{-4}$	$1'437 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'50 \cdot 10^{-4}$	$1'58 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'42 \cdot 10^{-4}$	$1'37 \cdot 10^{-4}$	$1'39 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$1'38 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'49 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$1'50 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$1'30 \cdot 10^{-4}$	$1'36 \cdot 10^{-4}$	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$1'41 \cdot 10^{-4}$	$1'37 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$1'48 \cdot 10^{-4}$	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$1'334 \cdot 10^{-4}$	$1'342 \cdot 10^{-4}$	$1'338 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'23 \cdot 10^{-4}$	$1'28 \cdot 10^{-4}$	$1'26 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'28 \cdot 10^{-4}$	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$1'30 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$1'210 \cdot 10^{-4}$	$1'201 \cdot 10^{-4}$	$1'206 \cdot 10^{-4}$	0'006
	Qc+SH1	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'27 \cdot 10^{-4}$	$1'21 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'24 \cdot 10^{-4}$	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.27. Concentración de Ca total que solubilizada en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con $CaCO_3$.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Ca (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$0'530 \cdot 10^{-4}$	$0'542 \cdot 10^{-4}$	$0'536 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'31 \cdot 10^{-4}$	$0'33 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'45 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'336 \cdot 10^{-4}$	$0'340 \cdot 10^{-4}$	$0'342 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'52 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'54 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	agua	0'0	0'0	0'0	0'0
24	Qs	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'7 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$3'607 \cdot 10^{-4}$	$3'595 \cdot 10^{-4}$	$3'601 \cdot 10^{-4}$	0'009
	SH2	$3'3 \cdot 10^{-4}$	$2'8 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$3'4 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$3'2 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	agua	$1'1 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$4'00 \cdot 10^{-4}$	$3'95 \cdot 10^{-4}$	$3'97 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$3'7 \cdot 10^{-4}$	$3'4 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$3'1 \cdot 10^{-4}$	$2'8 \cdot 10^{-4}$	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$4'1 \cdot 10^{-4}$	$4'5 \cdot 10^{-4}$	$4'3 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	agua	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$3'96 \cdot 10^{-4}$	$3'82 \cdot 10^{-4}$	$3'89 \cdot 10^{-4}$	$0'09 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'6 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'8 \cdot 10^{-4}$	4'2	$4'0 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$3'21 \cdot 10^{-4}$	$3'26 \cdot 10^{-4}$	$3'23 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$4'3 \cdot 10^{-4}$	$4'1 \cdot 10^{-4}$	$4'2 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	agua	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$4'2 \cdot 10^{-4}$	$4'4 \cdot 10^{-4}$	$4'3 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$2'7 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$4'714 \cdot 10^{-4}$	$4'727 \cdot 10^{-4}$	$4'721 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$2'9 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$3'0 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$3'5 \cdot 10^{-4}$	$3'9 \cdot 10^{-4}$	$3'7 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	agua	$2'6 \cdot 10^{-4}$	$2'4 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$3'7 \cdot 10^{-4}$	$4'1 \cdot 10^{-4}$	$3'9 \cdot 10^{-4}$	0'3
	SH1	$2'81 \cdot 10^{-4}$	$2'86 \cdot 10^{-4}$	$2'84 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$4'78 \cdot 10^{-4}$	$4'65 \cdot 10^{-4}$	$4'71 \cdot 10^{-4}$	$0'09 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$2'3 \cdot 10^{-4}$	$2'1 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$4'2 \cdot 10^{-4}$	$4'7 \cdot 10^{-4}$	$4'4 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
	agua	$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-4}$	$2'2 \cdot 10^{-4}$	$0'4 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.28. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Fe amorfo.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			(Conc.) media (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
24	Qs	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'51\cdot10^{-4}$	$1'61\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	--	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'607\cdot10^{-4}$	$1'620\cdot10^{-4}$	--	$1'613\cdot10^{-4}$	$0'009\cdot10^{-4}$
48	Qs	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'57\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'58\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'58\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	--	$1'59\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	--	$1'6\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
96	Qs	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'54\cdot10^{-4}$	$1'58\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'5802\cdot10^{-4}$	$1'5811\cdot10^{-4}$	--	$1'5806\cdot10^{-4}$	$0'0006\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'5771\cdot10^{-4}$	$1'5784\cdot10^{-4}$	--	$1'5777\cdot10^{-4}$	$0'0009\cdot10^{-4}$
168	Qs	$1'58\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	--	$1'6\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	--	$1'61\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qs	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'54\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	--	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	--	$1'61\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.29. Concentración de Fe total que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Fe amorfo.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH1	$8\cdot10^{-8}$	$7\cdot10^{-8}$	$7\cdot10^{-8}$	$7\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-8}$
	Qs+SH1	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'14\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$0,04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$
24	Qs	$1'625\cdot10^{-4}$	$1'609\cdot10^{-4}$	$1'617\cdot10^{-4}$	$1'617\cdot10^{-4}$	$0'008\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'79\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'10\cdot10^{-4}$	$0'13\cdot10^{-4}$	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'8\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	$0'012\cdot10^{-4}$	$0'023\cdot10^{-4}$	$0'019\cdot10^{-4}$	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'006\cdot10^{-4}$
48	Qs	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'10\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'15\cdot10^{-4}$	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'12\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'77\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	agua	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'012\cdot10^{-4}$	$0'024\cdot10^{-4}$	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'006\cdot10^{-4}$
96	Qs	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'10\cdot10^{-4}$	$0'13\cdot10^{-4}$	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'113\cdot10^{-4}$	$0'118\cdot10^{-4}$	$0'127\cdot10^{-4}$	$0'119\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'015\cdot10^{-4}$	$0'017\cdot10^{-4}$	$0'022\cdot10^{-4}$	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'003\cdot10^{-4}$
168	Qs	$1'54\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'61\cdot10^{-4}$	$1'61\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'14\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'14\cdot10^{-4}$	$0'12\cdot10^{-4}$	$0'12\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'77\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'015\cdot10^{-4}$	$0'011\cdot10^{-4}$	$0'028\cdot10^{-4}$	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'009\cdot10^{-4}$
360	Qs	$1'56\cdot10^{-4}$	$1'58\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'61\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'12\cdot10^{-4}$	$0'14\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'11\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'75\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'118\cdot10^{-4}$	$0'118\cdot10^{-4}$	$0'135\cdot10^{-4}$	$0'124\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	agua	$0'011\cdot10^{-4}$	$0'019\cdot10^{-4}$	$0'024\cdot10^{-4}$	$0'018\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.30. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Fe amorfo.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'0 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
48	Qs	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'0 \cdot 10^{-5}$	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'0 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$7'54 \cdot 10^{-5}$	$7'52 \cdot 10^{-5}$	$7'53 \cdot 10^{-5}$	$0'01 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'14 \cdot 10^{-5}$	$7'20 \cdot 10^{-5}$	$7'17 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'38 \cdot 10^{-5}$	$7'33 \cdot 10^{-5}$	$7'35 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$7'64 \cdot 10^{-5}$	$7'78 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.31. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Fe amorfo.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'50 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'58 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'48 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'54 \cdot 10^{-4}$	$1'53 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'82 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'58 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'78 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'76 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'54 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.32. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	1'64 10^{-4}	1'65 10^{-4}	1'65 10^{-4}	0'03 10^{-4}
	Qs+SH1	1'59 10^{-4}	1'69 10^{-4}	1'64 10^{-4}	0'06 10^{-4}
	Qs+SH2	1'67 10^{-4}	1'66 10^{-4}	1'67 10^{-4}	0'07 10^{-4}
24	Qs	1'576 10^{-4}	1'565 10^{-4}	1'571 10^{-4}	0'008 10^{-4}
	Qs+SH1	1'506 10^{-4}	1'510 10^{-4}	1'508 10^{-4}	0'003 10^{-4}
	Qs+SH2	1'57 10^{-4}	1'50 10^{-4}	1'53 10^{-4}	0'04 10^{-4}
48	Qs	1'562 10^{-4}	1'551 10^{-4}	1'556 10^{-4}	0'008 10^{-4}
	Qs+SH1	1'58 10^{-4}	1'56 10^{-4}	1'57 10^{-4}	0'01 10^{-4}
	Qs+SH2	1'49 10^{-4}	1'56 10^{-4}	1'53 10^{-4}	0'05 10^{-4}
96	Qs	1'4 10^{-4}	1'6 10^{-4}	1'5 10^{-4}	0'1 10^{-4}
	Qs+SH1	1'50 10^{-4}	1'46 10^{-4}	1'48 10^{-4}	0'03 10^{-4}
	Qs+SH2	1'4727 10^{-4}	1'4718 10^{-4}	1'4723 10^{-4}	0'0006 10^{-4}
168	Qs	1'389 10^{-4}	1'392 10^{-4}	1'390 10^{-4}	0'002 10^{-4}
	Qs+SH1	1'46 10^{-4}	1'36 10^{-4}	1'41 10^{-4}	0'07 10^{-4}
	Qs+SH2	1'40 10^{-4}	1'32 10^{-4}	1'36 10^{-4}	0'06 10^{-4}
360	Qs	1'46 10^{-4}	1'35 10^{-4}	1'40 10^{-4}	0'08 10^{-4}
	Qs+SH1	1'4 10^{-4}	1'3 10^{-4}	1'4 10^{-4}	0'1 10^{-4}
	Qs+SH2	1'412 10^{-4}	1'410 10^{-4}	1'412 10^{-4}	0'002 10^{-4}

Tabla.IX.33. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
			1	2		
0	Qs	Racémico	$8'31\cdot10^{-5}$	$8'39\cdot10^{-5}$	$8'35\cdot10^{-5}$	0'06
		Meso	$8'05\cdot10^{-5}$	$8'17\cdot10^{-5}$	$8'11\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
		Meso	$8'0\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'5\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$8'07\cdot10^{-5}$	$8'15\cdot10^{-5}$	$8'11\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
24	Qs	Racémico	$8'4\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$7'38\cdot10^{-5}$	$7'44\cdot10^{-5}$	$7'41\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$7'934\cdot10^{-5}$	$7'940\cdot10^{-5}$	$7'937\cdot10^{-5}$	$0'004\cdot10^{-5}$
		Meso	$7'127\cdot10^{-5}$	$7'125\cdot10^{-5}$	$7'126\cdot10^{-5}$	$0'001\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$7'4\cdot10^{-5}$	$6'9\cdot10^{-5}$	$7'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
48	Qs	Racémico	$8'59\cdot10^{-5}$	$8'55\cdot10^{-5}$	$8'57\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
		Meso	$7'03\cdot10^{-5}$	$6'96\cdot10^{-5}$	$7'00\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$8'5\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$7'29\cdot10^{-5}$	$7'27\cdot10^{-5}$	$7'28\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'2\cdot10^{-5}$	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$6'8\cdot10^{-5}$	$7'0\cdot10^{-5}$	$6'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
96	Qs	Racémico	$8'34\cdot10^{-5}$	$8'42\cdot10^{-5}$	$8'38\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
		Meso	$6\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$8'12\cdot10^{-5}$	$8'21\cdot10^{-5}$	$8'17\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
		Meso	$6'9\cdot10^{-5}$	$6'4\cdot10^{-5}$	$6'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'37\cdot10^{-5}$	$8'40\cdot10^{-5}$	$8'39\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$6'36\cdot10^{-5}$	$6'32\cdot10^{-5}$	$6'34\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
168	Qs	Racémico	$8'5\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$5'4\cdot10^{-5}$	$5'7\cdot10^{-5}$	$5'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$8'7\cdot10^{-5}$	$8'5\cdot10^{-5}$	$8'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$5'9\cdot10^{-5}$	$5'1\cdot10^{-5}$	$5'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'4\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$5'6\cdot10^{-5}$	$5'0\cdot10^{-5}$	$5'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
360	Qs	Racémico	$8'66\cdot10^{-5}$	$8'57\cdot10^{-5}$	$8'61\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
		Meso	$5'9\cdot10^{-5}$	$4'9\cdot10^{-5}$	$5'4\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	Racémico	$8'50\cdot10^{-5}$	$8'32\cdot10^{-5}$	$8'41\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$6'2\cdot10^{-5}$	$4'9\cdot10^{-5}$	$5'6\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	Racémico	$8'476\cdot10^{-5}$	$8'490\cdot10^{-5}$	$8'476\cdot10^{-5}$	$0'009\cdot10^{-5}$
		Meso	$5'6\cdot10^{-5}$	$5'9\cdot10^{-5}$	$5'7\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.34. Concentración de Fe que permanece en Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'649 \cdot 10^{-4}$	$1'649 \cdot 10^{-4}$	$1'637 \cdot 10^{-4}$	$1'645 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'77 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'79 \cdot 10^{-4}$	$1'76 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'023 \cdot 10^{-4}$	$0'021 \cdot 10^{-4}$	$0'025 \cdot 10^{-4}$	$0'023 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'77 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'77 \cdot 10^{-4}$	$1'76 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	--	$1'60 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$1'4 \cdot 10^{-4}$	--	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'599 \cdot 10^{-4}$	$1'587 \cdot 10^{-4}$	--	$1'593 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$1'54 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	--	$1'56 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'587 \cdot 10^{-4}$	$1'575 \cdot 10^{-4}$	--	$1'581 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	--	$1'60 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'525 \cdot 10^{-4}$	$1'513 \cdot 10^{-4}$	--	$1'519 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'41 \cdot 10^{-4}$	--	$1'48 \cdot 10^{-4}$	$0'09 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	--	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'0000 \cdot 10^{-4}$	$0'0000 \cdot 10^{-4}$	$0'0000 \cdot 10^{-4}$	$0'0000 \cdot 10^{-4}$	$0'0008 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4}$	--	$1'4 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'01 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'426 \cdot 10^{-4}$	$1'438 \cdot 10^{-4}$	--	$1'432 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'38 \cdot 10^{-4}$	$1'35 \cdot 10^{-4}$	--	$1'36 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'414 \cdot 10^{-4}$	$1'426 \cdot 10^{-4}$	--	$1'420 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH1	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$	$0'001 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'414 \cdot 10^{-4}$	$1'401 \cdot 10^{-4}$	--	$1'407 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
	SH2	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'00 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'41 \cdot 10^{-4}$	$1'49 \cdot 10^{-4}$	--	$1'45 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	agua	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'000 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.35. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$7'96 \cdot 10^{-5}$	$7'87 \cdot 10^{-5}$	$7'91 \cdot 10^{-5}$	$0'06 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'54 \cdot 10^{-5}$	$7'50 \cdot 10^{-5}$	$7'52 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$6'9 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'95 \cdot 10^{-5}$	$7'81 \cdot 10^{-5}$	$7'88 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$6'8 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'0 \cdot 10^{-5}$	$6'6 \cdot 10^{-5}$	$6'8 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$6'5 \cdot 10^{-5}$	$6'8 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$5'7 \cdot 10^{-5}$	$6'6 \cdot 10^{-5}$	$6'2 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$6'3 \cdot 10^{-5}$	$5'9 \cdot 10^{-5}$	$6'1 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$5'8 \cdot 10^{-5}$	$6'4 \cdot 10^{-5}$	$6'1 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$5'53 \cdot 10^{-5}$	$5'57 \cdot 10^{-5}$	$5'55 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$5'4 \cdot 10^{-5}$	$5'3 \cdot 10^{-5}$	$5'4 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$5'5 \cdot 10^{-5}$	$6'0 \cdot 10^{-5}$	$5'7 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$5'0 \cdot 10^{-5}$	$4'7 \cdot 10^{-5}$	$4'8 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.36. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
			1	2		
0	Qc	Racémico	$4'04\cdot10^{-5}$	$4'00\cdot10^{-5}$	$4'02\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'91\cdot10^{-5}$	$3'87\cdot10^{-5}$	$3'80\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$4'3\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$4'0\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$4'2\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
24	Qc	Racémico	$4'11\cdot10^{-5}$	$4'09\cdot10^{-5}$	$4'10\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'43\cdot10^{-5}$	$3'41\cdot10^{-5}$	$3'42\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'2\cdot10^{-5}$	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$4'13\cdot10^{-5}$	$4'10\cdot10^{-5}$	$4'12\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'81\cdot10^{-5}$	$3'71\cdot10^{-5}$	$3'76\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
48	Qc	Racémico	$3'81\cdot10^{-5}$	$3'89\cdot10^{-5}$	$3'85\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'8\cdot10^{-5}$	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'7\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'1\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$3'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$4'0\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'0\cdot10^{-5}$	$2'8\cdot10^{-5}$	$2'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
96	Qc	Racémico	$4'2\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'9\cdot10^{-5}$	$2'7\cdot10^{-5}$	$2'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'9\cdot10^{-5}$	$2'6\cdot10^{-5}$	$2'3\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'4\cdot10^{-5}$	$4'4\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'2\cdot10^{-5}$	$2'9\cdot10^{-5}$	$2'6\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
168	Qc	Racémico	$4'0\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'4\cdot10^{-5}$	$2'2\cdot10^{-5}$	$2'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'2\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'0\cdot10^{-5}$	$2'2\cdot10^{-5}$	$2'1\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'99\cdot10^{-5}$	$4'02\cdot10^{-5}$	$4'00\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'542\cdot10^{-5}$	$1'554\cdot10^{-5}$	$1'548\cdot10^{-5}$	$0'008\cdot10^{-5}$
360	Qc	Racémico	$3'95\cdot10^{-5}$	$3'84\cdot10^{-5}$	$3'89\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'49\cdot10^{-5}$	$1'45\cdot10^{-5}$	$1'47\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'2\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'8\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'96\cdot10^{-5}$	$0'91\cdot10^{-5}$	$0'93\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.37. Concentración de Fe que permanece en Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con hematita.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'61\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'023\cdot10^{-4}$	$0'021\cdot10^{-4}$	$0'025\cdot10^{-4}$	$0'023\cdot10^{-4}$	$0'003\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
24	Qc	$0'94\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'94\cdot10^{-4}$	$0'95\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'93\cdot10^{-4}$	$0'98\cdot10^{-4}$	$0'99\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'107\cdot10^{-4}$	$1'094\cdot10^{-4}$	$1'094\cdot10^{-4}$	$1'099\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
48	Qc	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'90\cdot10^{-4}$	$0'94\cdot10^{-4}$	$0'91\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'93\cdot10^{-4}$	$0'98\cdot10^{-4}$	$0'99\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'98\cdot10^{-4}$	$1'07\cdot10^{-4}$	$0'95\cdot10^{-4}$	$1'00\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
96	Qc	$0'86\cdot10^{-4}$	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'98\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'83\cdot10^{-4}$	$0'81\cdot10^{-4}$	$0'84\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'03\cdot10^{-4}$	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'98\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	agua	$0'0000\cdot10^{-4}$	$0'0000\cdot10^{-4}$	$0'0000\cdot10^{-4}$	$0'0000\cdot10^{-4}$	$0'0008\cdot10^{-4}$
168	Qc	$0'778\cdot10^{-4}$	$0'763\cdot10^{-4}$	$0'775\cdot10^{-4}$	$0'771\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'83\cdot10^{-4}$	$0'81\cdot10^{-4}$	$0'84\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'83\cdot10^{-4}$	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'81\cdot10^{-4}$	$0'84\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qc	$0'70\cdot10^{-4}$	$0'66\cdot10^{-4}$	$0'69\cdot10^{-4}$	$0'68\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$	$0'001\cdot10^{-4}$	$0'003\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'74\cdot10^{-4}$	$0'75\cdot10^{-4}$	$0'78\cdot10^{-4}$	$0'75\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'78\cdot10^{-4}$	$0'75\cdot10^{-4}$	$0'79\cdot10^{-4}$	$0'77\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.38. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			Conc. media (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'680 \cdot 10^{-4}$	$1'680 \cdot 10^{-4}$	$1'668 \cdot 10^{-4}$	$1'676 \cdot 10^{-4}$	0'007
	Qs+SH1	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'02 \cdot 10^{-4}$	$1'01 \cdot 10^{-4}$	$0'99 \cdot 10^{-4}$	$1'01 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'98 \cdot 10^{-4}$	$0'96 \cdot 10^{-4}$	--	$0'97 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'02 \cdot 10^{-4}$	$1'06 \cdot 10^{-4}$	--	$1'04 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$0'92 \cdot 10^{-4}$	$0'91 \cdot 10^{-4}$	$0'87 \cdot 10^{-4}$	$0'90 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'85 \cdot 10^{-4}$	--	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'87 \cdot 10^{-4}$	$0'92 \cdot 10^{-4}$	--	$0'89 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'82 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'819 \cdot 10^{-4}$	$0'829 \cdot 10^{-4}$	--	$0'824 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'85 \cdot 10^{-4}$	$0'93 \cdot 10^{-4}$	--	$0'89 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	--	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'76 \cdot 10^{-4}$	$0'78 \cdot 10^{-4}$	--	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$0'685 \cdot 10^{-4}$	$0'682 \cdot 10^{-4}$	0'682	$0'680 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'739 \cdot 10^{-4}$	$0'729 \cdot 10^{-4}$	--	$0'734 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'715 \cdot 10^{-4}$	$0'717 \cdot 10^{-4}$	--	$0'716 \cdot 10^{-4}$	$0'005 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.39. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M) x10^5			$(Conc)_{media}$ (M) x10^5	Desv. Estándar X10^5
			1	2	3		
0	Qs	Racémico	8'46	8'48	8'50	8'48	0'02
		Meso	8'35	8'35	8'17	8'28	0'09
	Qs+SH1	Racémico	8'4	8'5	9'4	8'7	0'1
		Meso	8'7	8'2	8'1	8'3	0'3
	Qs+SH2	Racémico	8'59	8'69	8'61	8'63	0'05
		Meso	8'5	8'4	8'1	8'3	0'2
24	Qs	Racémico	8'7	8'4	8'4	8'5	0'2
		Meso	1'6	1'7	1'5	1'6	0'1
	Qs+SH1	Racémico	8'2	8'0	--	8'1	0'1
		Meso	1'57	1'54	--	1'56	0'02
	Qs+SH2	Racémico	8'1	8'3	--	8'1	0'1
		Meso	2'1	2'4	--	2'3	0'2
48	Qs	Racémico	8'3	8'3	7'9	8'2	0'2
		Meso	0'9	0'7	0'7	0'8	0'1
	Qs+SH1	Racémico	7'59	7'71	--	7'65	0'08
		Meso	0'76	0'77	--	0'76	0'01
	Qs+SH2	Racémico	7'6	7'8	--	7'7	0'2
		Meso	1'2	1'4	--	1'3	0'1
96	Qs	Racémico	7'8	8'0	8'0	7'9	0'1
		Meso	0'32	0'28	0'29	0'30	0'02
	Qs+SH1	Racémico	7'92	8'02	--	7'97	0'07
		Meso	0'268	0'274	--	0'271	0'004
	Qs+SH2	Racémico	8'2	8'9	--	8'5	0'5
		Meso	0'40	0'43	--	0'42	0'02
168	Qs	Racémico	7'4	7'5	7'2	7'4	0'1
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH1	Racémico	7'2	7'1	--	7'2	0'1
		Meso	0'0	0'0	--	0'0	0'0
	Qs+SH2	Racémico	7'6	7'8	--	7'7	0'2
		Meso	0'0	0'0	--	0'0	0'0
360	Qs	Racémico	6'85	6'82	6'72	6'80	0'07
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH1	Racémico	7'39	7'29	--	7'34	0'07
		Meso	0'0	0'0	--	0'0	0'0
	Qs+SH2	Racémico	7'15	7'17	--	7'16	0'05
		Meso	0'0	0'0	--	0'0	0'0

Tabla.IX.40. Concentración de Fe total que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'82 \cdot 10^{-4}$	$1'86 \cdot 10^{-4}$	$1'81 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'9 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'8 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'78 \cdot 10^{-4}$	$1'78 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'11 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'07 \cdot 10^{-4}$	$1'06 \cdot 10^{-4}$	$1'01 \cdot 10^{-4}$	$1'04 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'13 \cdot 10^{-4}$	$1'11 \cdot 10^{-4}$	$1'11 \cdot 10^{-4}$	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$0'98 \cdot 10^{-4}$	$0'98 \cdot 10^{-4}$	$1'00 \cdot 10^{-4}$	$0'98 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'92 \cdot 10^{-4}$	$0'91 \cdot 10^{-4}$	$0'90 \cdot 10^{-4}$	$0'91 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'15 \cdot 10^{-4}$	$1'03 \cdot 10^{-4}$	$1'05 \cdot 10^{-4}$	$1'08 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$0'91 \cdot 10^{-4}$	$0'93 \cdot 10^{-4}$	$0'95 \cdot 10^{-4}$	$0'93 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'96 \cdot 10^{-4}$	$0'98 \cdot 10^{-4}$	$0'97 \cdot 10^{-4}$	$0'97 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'82 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$0'82 \cdot 10^{-4}$	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'82 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'83 \cdot 10^{-4}$	$0'80 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'78 \cdot 10^{-4}$	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'76 \cdot 10^{-4}$	$0'78 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'73 \cdot 10^{-4}$	$0'73 \cdot 10^{-4}$	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.41. Concentración de Cu total solubilizada por Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Cu (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	SH1	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH1	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	SH2	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH2	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	agua	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
24	Qs	$1'37\cdot10^{-5}$	$1'70\cdot10^{-5}$	$1'50\cdot10^{-5}$	$1'42\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'94\cdot10^{-5}$	$0'95\cdot10^{-5}$	$0'93\cdot10^{-5}$	$0'94\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH2	$1'14\cdot10^{-5}$	$1'14\cdot10^{-5}$	$1'02\cdot10^{-5}$	$1'10\cdot10^{-5}$	0'07
	Qs+SH2	$1'40\cdot10^{-5}$	$1'40\cdot10^{-5}$	$1'47\cdot10^{-5}$	$1'42\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'19\cdot10^{-5}$	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'16\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
48	Qs	$2'0\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'6\cdot10^{-5}$	$1'6\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'57\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'65\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'8\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH2	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$2'3\cdot10^{-5}$	$2'2\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$2'0\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	agua	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
96	Qs	$2'41\cdot10^{-5}$	$2'59\cdot10^{-5}$	$2'57\cdot10^{-5}$	$2'52\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'8\cdot10^{-5}$	$1'9\cdot10^{-5}$	$2'0\cdot10^{-5}$	$1'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'53\cdot10^{-5}$	$0'66\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$2'0\cdot10^{-5}$	$2'8\cdot10^{-5}$	$2'2\cdot10^{-5}$	$2'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	agua	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'69\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
168	Qs	$2'9\cdot10^{-5}$	$3'0\cdot10^{-5}$	$3'1\cdot10^{-5}$	$3'0\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$2'52\cdot10^{-5}$	$2'50\cdot10^{-5}$	$2'52\cdot10^{-5}$	$2'52\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$3'40\cdot10^{-5}$	$3'28\cdot10^{-5}$	$3'23\cdot10^{-5}$	$3'3\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	agua	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
360	Qs	$3'4\cdot10^{-5}$	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'3\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$3'25\cdot10^{-5}$	$3'17\cdot10^{-5}$	$3'35\cdot10^{-5}$	$3'25\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'56\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	agua	$0'81\cdot10^{-5}$	$0'75\cdot10^{-5}$	$0'81\cdot10^{-5}$	$0'79\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.42. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$8'8 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'7 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$0'610^{-5}$
	Qc+SH2	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$6'9 \cdot 10^{-5}$	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$4'1 \cdot 10^{-5}$	$4'4 \cdot 10^{-5}$	$4'3 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$4'29 \cdot 10^{-5}$	$4'25 \cdot 10^{-5}$	$4'27 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$4'1 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$4'2 \cdot 10^{-5}$	$4'0 \cdot 10^{-5}$	$4'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'91 \cdot 10^{-5}$	$3'97 \cdot 10^{-5}$	$3'94 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'6 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$3'57 \cdot 10^{-5}$	$3'59 \cdot 10^{-5}$	$3'58 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'6 \cdot 10^{-5}$	$4'3 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'57 \cdot 10^{-5}$	$3'59 \cdot 10^{-5}$	$3'58 \cdot 10^{-5}$	$0'01 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$3'939 \cdot 10^{-5}$	$3'938 \cdot 10^{-5}$	$3'939 \cdot 10^{-5}$	$0'001 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'939 \cdot 10^{-5}$	$3'941 \cdot 10^{-5}$	$3'940 \cdot 10^{-5}$	$0'001 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'53 \cdot 10^{-5}$	$3'63 \cdot 10^{-5}$	$3'58 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$3'78 \cdot 10^{-5}$	$3'76 \cdot 10^{-5}$	$3'77 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'760 \cdot 10^{-5}$	$3'752 \cdot 10^{-5}$	$3'756 \cdot 10^{-5}$	$0'006 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'1 \cdot 10^{-5}$	$3'4 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.43. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
			1	2		
0	Qc	Racémico	$4'9\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$4'5\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'90\cdot10^{-5}$	$4'02\cdot10^{-5}$	$3'96\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$4'2\cdot10^{-5}$	$5'0\cdot10^{-5}$	$4'6\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'767\cdot10^{-5}$	$3'777\cdot10^{-5}$	$3'772\cdot10^{-5}$	$0'007\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$4'3\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'43\cdot10^{-5}$	$3'30\cdot10^{-5}$	$3'36\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
24	Qc	Racémico	$4'1\cdot10^{-5}$	$4'4\cdot10^{-5}$	$4'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$4'29\cdot10^{-5}$	$4'25\cdot10^{-5}$	$4'27\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
48	Qc	Racémico	$4'2\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$4'1\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'91\cdot10^{-5}$	$3'97\cdot10^{-5}$	$3'94\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'6\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
96	Qc	Racémico	$3'57\cdot10^{-5}$	$3'59\cdot10^{-5}$	$3'58\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'6\cdot10^{-5}$	$4'3\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'57\cdot10^{-5}$	$3'59\cdot10^{-5}$	$3'58\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
168	Qc	Racémico	$3'939\cdot10^{-5}$	$3'938\cdot10^{-5}$	$3'939\cdot10^{-5}$	$0'001\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'939\cdot10^{-5}$	$3'941\cdot10^{-5}$	$3'940\cdot10^{-5}$	$0'001\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'53\cdot10^{-5}$	$3'63\cdot10^{-5}$	$3'58\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
360	Qc	Racémico	$3'78\cdot10^{-5}$	$3'76\cdot10^{-5}$	$3'77\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'760\cdot10^{-5}$	$3'752\cdot10^{-5}$	$3'756\cdot10^{-5}$	$0'006\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'1\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
		Meso	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.44. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'45 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'45 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'45 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'32 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'34 \cdot 10^{-4}$	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'40 \cdot 10^{-4}$	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'38 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.45. Concentración de Cu total solubilizada por Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Cu.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Cu (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	SH1	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH1	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	SH2	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH2	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	agua	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
24	Qc	$9'4\cdot10^{-5}$	$9'0\cdot10^{-5}$	$9'4\cdot10^{-5}$	$9'3\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'94\cdot10^{-5}$	$0'95\cdot10^{-5}$	$0'93\cdot10^{-5}$	$0'94\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$9'6\cdot10^{-5}$	$8'7\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$9'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$
	SH2	$1'14\cdot10^{-5}$	$1'14\cdot10^{-5}$	$1'02\cdot10^{-5}$	$1'10\cdot10^{-5}$	0'07
	Qc+SH2	$9'4\cdot10^{-5}$	$9'2\cdot10^{-5}$	$9'2\cdot10^{-5}$	$9'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	agua	$0'19\cdot10^{-5}$	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'16\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
48	Qc	$9'3\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$9'4\cdot10^{-5}$	$9'6\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'57\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'65\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$9'61\cdot10^{-5}$	$9'54\cdot10^{-5}$	$9'67\cdot10^{-5}$	$9'61\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	SH2	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$9'41\cdot10^{-5}$	$9'47\cdot10^{-5}$	$9'47\cdot10^{-5}$	$9'45\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
96	Qc	$10'3\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$9'4\cdot10^{-5}$	$9'9\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$9'6\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$10'1\cdot10^{-5}$	$9'9\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'53\cdot10^{-5}$	$0'66\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$9'7\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$9'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	agua	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'69\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
168	Qc	$10'4\cdot10^{-5}$	$10'4\cdot10^{-5}$	$10'8\cdot10^{-5}$	$10'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'59\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$10'2\cdot10^{-5}$	$10'3\cdot10^{-5}$	$10'8\cdot10^{-5}$	$10'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$9'9\cdot10^{-5}$	$9'8\cdot10^{-5}$	$10'4\cdot10^{-5}$	$10'0\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	agua	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
360	Qc	$10'8\cdot10^{-5}$	$10'2\cdot10^{-5}$	$10'5\cdot10^{-5}$	$10'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$11'0\cdot10^{-5}$	$10'8\cdot10^{-5}$	$11'1\cdot10^{-5}$	$11'0\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'56\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$12'3\cdot10^{-5}$	$10'5\cdot10^{-5}$	$11'7\cdot10^{-5}$	$11'5\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$
	agua	$0'81\cdot10^{-5}$	$0'75\cdot10^{-5}$	$0'81\cdot10^{-5}$	$0'79\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.46. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'3 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$0'3 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$9'4 \cdot 10^{-5}$	$9'1 \cdot 10^{-5}$	$9'0 \cdot 10^{-5}$	$9'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'05 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	--	$1'07 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$8'6 \cdot 10^{-5}$	$9'3 \cdot 10^{-5}$	--	$9'0 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
48	Qs	$9'1 \cdot 10^{-5}$	$8'5 \cdot 10^{-5}$	$8'8 \cdot 10^{-5}$	$8'8 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$9'28 \cdot 10^{-5}$	$9'32 \cdot 10^{-5}$	--	$9'30 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$8'7 \cdot 10^{-5}$	$8'9 \cdot 10^{-5}$	--	$8'8 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
96	Qs	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	--	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	--	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
168	Qs	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$7'12 \cdot 10^{-5}$	$7'06 \cdot 10^{-5}$	--	$7'09 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	--	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
360	Qs	$7'02 \cdot 10^{-5}$	$7'17 \cdot 10^{-5}$	$7'11 \cdot 10^{-5}$	$7'10 \cdot 10^{-5}$	$0'08 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$6'4 \cdot 10^{-5}$	$7'0 \cdot 10^{-5}$	--	$6'70 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$7'37 \cdot 10^{-5}$	$7'20 \cdot 10^{-5}$	--	$7'28 \cdot 10^{-5}$	$0'08 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.47. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M) x10^5			$(Conc)_{media}$ (M) x10^5	Desv. Estándar X10^5
			1	2	3		
0	Qs	Racémico	8’5	8’9	8’7	8’7	0’2
		Meso	8’3	8’5	7’9	8’2	0’3
	Qs+SH1	Racémico	8’6	8’7	8’9	8’7	0’1
		Meso	7’2	7’7	7’8	7’6	0’3
	Qs+SH2	Racémico	7’9	8’4	9’4	8’6	0’8
		Meso	6’0	7’6	6’5	6’7	0’8
24	Qs	Racémico	8’26	8’21	--	8’24	0’04
		Meso	8’63	8’18	8’40	--	0’03
	Qs+SH1	Racémico	8’3	8’6	--	8’5	0’3
		Meso	2’17	2’26	--	2’21	0’06
	Qs+SH2	Racémico	8’18	8’20	--	8’19	0’01
		Meso	4	11	--	6	2
48	Qs	Racémico	8’00	8’04	8’14	8’06	0’08
		Meso	5	7	9	8	2
	Qs+SH1	Racémico	8’13	8’16	--	8’14	0’03
		Meso	1’155	1’156	--	1’155	0’008
	Qs+SH2	Racémico	8’21	8’10	--	8’16	0’08
		Meso	5	8	--	6	2
96	Qs	Racémico	8’3	8’0	8’0	8’1	0’2
		Meso	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Qs+SH1	Racémico	8’00	8’40	--	8’20	0’03
		Meso	0’0	0’0	--	0’0	0’0
	Qs+SH2	Racémico	8’0	8’2	--	8’1	0’1
		Meso	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
168	Qs	Racémico	8’2	8’0	8’0	8’1	0’1
		Meso	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
	Qs+SH1	Racémico	7’12	7’06	--	7’09	0’04
		Meso	0’0	0’0	--	0’0	0’0
	Qs+SH2	Racémico	7’4	7’6	--	7’5	0’1
		Meso	0’0	0’0	--	0’0	0’0
360	Qs	Racémico	7’02	7’17	7’11	7’10	0’08
		Meso	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
	Qs+SH1	Racémico	6’4	7’0	--	6’7	0’4
		Meso	0’0	0’0	--	0’0	0’0
	Qs+SH2	Racémico	7’4	7’2	--	7’3	0’1
		Meso	0’0	0’0	--	0’0	0’0

Tabla.IX.48. Concentración de Fe total que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'721 \cdot 10^{-4}$	$1'734 \cdot 10^{-4}$	$1'734 \cdot 10^{-4}$	$1'729 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'759 \cdot 10^{-4}$	$1'769 \cdot 10^{-4}$	$1'769 \cdot 10^{-4}$	$1'765 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'78 \cdot 10^{-4}$	$1'78 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'76 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'06 \cdot 10^{-4}$	$1'04 \cdot 10^{-4}$	$1'03 \cdot 10^{-4}$	$1'04 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$1'17 \cdot 10^{-4}$	$1'18 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'03 \cdot 10^{-4}$	$9'6 \cdot 10^{-5}$	$9'7 \cdot 10^{-5}$	$9'9 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
48	Qs	$9'7 \cdot 10^{-5}$	$1'00 \cdot 10^{-4}$	$9'8 \cdot 10^{-5}$	$9'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$9'9 \cdot 10^{-5}$	$9'7 \cdot 10^{-5}$	$1'05 \cdot 10^{-4}$	$1'01 \cdot 10^{-4}$	$0'0410^{-4}$
	Qs+SH2	$9'3 \cdot 10^{-5}$	$8'9 \cdot 10^{-5}$	$9'2 \cdot 10^{-5}$	$9'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
96	Qs	$8'6 \cdot 10^{-5}$	$8'7 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'6 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'8 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'5 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
168	Qs	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
360	Qs	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH1	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qs+SH2	$7'80 \cdot 10^{-5}$	$7'67 \cdot 10^{-5}$	$7'67 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.49. Concentración de Zn total solubilizada por Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Zn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	SH1	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	Qs+SH1	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	SH2	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-16}$
	Qs+SH2	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$3'58\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-16}$
	agua	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
24	Qs	$1'7\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'8\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'6\cdot10^{-4}$	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'2\cdot10^{-4}$	$2'9\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$2'9\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	SH2	$2'59\cdot10^{-4}$	$2'71\cdot10^{-4}$	$2'78\cdot10^{-4}$	$2'69\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$2'9\cdot10^{-4}$	$2'9\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
48	Qs	$2'61\cdot10^{-4}$	$2'43\cdot10^{-4}$	$2'51\cdot10^{-4}$	$2'51\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$2'9\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$3'0\cdot10^{-4}$	$3'0\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'0\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$0'4\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$4'1\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$2'6\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$0'8\cdot10^{-4}$
	agua	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
96	Qs	$2'52\cdot10^{-4}$	$2'69\cdot10^{-4}$	$2'58\cdot10^{-4}$	$2'60\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'1\cdot10^{-4}$	$3'3\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'45\cdot10^{-4}$	$3'40\cdot10^{-4}$	$3'44\cdot10^{-4}$	$3'43\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'4\cdot10^{-4}$	$3'4\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$3'3\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	$2'37\cdot10^{-4}$	$2'41\cdot10^{-4}$	$2'51\cdot10^{-4}$	$2'43\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
168	Qs	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'0\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$2'8\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'8\cdot10^{-4}$	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'9\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$0'6\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$3'2\cdot10^{-4}$	$4'1\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$3'7\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	SH2	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'6\cdot10^{-4}$	$3'3\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$0'4\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$4'1\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$3'5\cdot10^{-4}$	$3'6\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	agua	$2'46\cdot10^{-4}$	$2'45\cdot10^{-4}$	$2'47\cdot10^{-4}$	$2'46\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qs	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'0\cdot10^{-4}$	$3'0\cdot10^{-4}$	$2'9\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH1	$3'3\cdot10^{-4}$	3'0	$3'1\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$4'1\cdot10^{-4}$	$4'2\cdot10^{-4}$	$3'3\cdot10^{-4}$	$3'8\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'59\cdot10^{-4}$	$3'57\cdot10^{-4}$	$3'54\cdot10^{-4}$	$3'57\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$3'7\cdot10^{-4}$	$3'9\cdot10^{-4}$	$3'9\cdot10^{-4}$	$3'9\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	$2'48\cdot10^{-4}$	$2'36\cdot10^{-4}$	$2'54\cdot10^{-4}$	$2'46\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.50. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$7'\cdot10^{-5}$	$7'3\cdot10^{-5}$	$7'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'7\cdot10^{-5}$	$7'4\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'1\cdot10^{-5}$	$7'4\cdot10^{-5}$	$7'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
24	Qc	$6'70\cdot10^{-5}$	$6'73\cdot10^{-5}$	$6'72\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'20\cdot10^{-5}$	$7'27\cdot10^{-5}$	$7'23\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'27\cdot10^{-5}$	$7'35\cdot10^{-5}$	$7'31\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
48	Qc	$6'65\cdot10^{-5}$	$6'69\cdot10^{-5}$	$6'67\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'2\cdot10^{-5}$	$6'9\cdot10^{-5}$	$7'1\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'39\cdot10^{-5}$	$7'46\cdot10^{-5}$	$7'42\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
96	Qc	$6'4\cdot10^{-5}$	$6'6\cdot10^{-5}$	$6'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'0\cdot10^{-5}$	$7'2\cdot10^{-5}$	$7'1\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'14\cdot10^{-5}$	$7'07\cdot10^{-5}$	$7'11\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
168	Qc	$6'28\cdot10^{-5}$	$6'30\cdot10^{-5}$	$6'29\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$5'0\cdot10^{-5}$	$5'4\cdot10^{-5}$	$5'2\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'03\cdot10^{-5}$	$7'14\cdot10^{-5}$	$7'08\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
360	Qc	$5'9\cdot10^{-5}$	$5'7\cdot10^{-5}$	$5'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$6'7\cdot10^{-5}$	$6'8\cdot10^{-5}$	$6'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$6\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.51. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe o-EDDHA (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
			1	2		
0	Qc	Racémico	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'6\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'5\cdot10^{-5}$	$4'3\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'65\cdot10^{-5}$	$3'72\cdot10^{-5}$	$3'69\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
24	Qc	Racémico	$3'87\cdot10^{-5}$	$3'85\cdot10^{-5}$	$3'86\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'83\cdot10^{-5}$	$2'88\cdot10^{-5}$	$2'86\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'91\cdot10^{-5}$	$3'86\cdot10^{-5}$	$3'89\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'35\cdot10^{-5}$	$3'33\cdot10^{-5}$	$3'34\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'85\cdot10^{-5}$	$3'91\cdot10^{-5}$	$3'88\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'419\cdot10^{-5}$	$3'432\cdot10^{-5}$	$3'425\cdot10^{-5}$	$0'009\cdot10^{-5}$
48	Qc	Racémico	$3'97\cdot10^{-5}$	$4'01\cdot10^{-5}$	$3'99\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'686\cdot10^{-5}$	$2'683\cdot10^{-5}$	$2'684\cdot10^{-5}$	$0'002\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'31\cdot10^{-5}$	$3'17\cdot10^{-5}$	$3'18\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'98\cdot10^{-5}$	$4'05\cdot10^{-5}$	$4'02\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'407\cdot10^{-5}$	$3'412\cdot10^{-5}$	$3'410\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
96	Qc	Racémico	$3'73\cdot10^{-5}$	$3'87\cdot10^{-5}$	$3'80\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'66\cdot10^{-5}$	$2'72\cdot10^{-5}$	$2'69\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'8\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'19\cdot10^{-5}$	$3'17\cdot10^{-5}$	$3'18\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'83\cdot10^{-5}$	$3'85\cdot10^{-5}$	$3'84\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'32\cdot10^{-5}$	$3'23\cdot10^{-5}$	$3'27\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
168	Qc	Racémico	$3'91\cdot10^{-5}$	$3'88\cdot10^{-5}$	$3'89\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'37\cdot10^{-5}$	$2'42\cdot10^{-5}$	$2'39\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'90\cdot10^{-5}$	$3'97\cdot10^{-5}$	$3'93\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'13\cdot10^{-5}$	$3'17\cdot10^{-5}$	$3'15\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
360	Qc	Racémico	$3'70\cdot10^{-5}$	$3'61\cdot10^{-5}$	$3'66\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'21\cdot10^{-5}$	$2'16\cdot10^{-5}$	$2'19\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'3\cdot10^{-5}$	$3'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'8\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'05\cdot10^{-5}$	$3'02\cdot10^{-5}$	$3'04\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.52. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'53 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'86 \cdot 10^{-4}$	$0'85 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'92 \cdot 10^{-4}$	$0'94 \cdot 10^{-4}$	$0'90 \cdot 10^{-4}$	$0'92 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$0'69 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	$0'70 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'86 \cdot 10^{-4}$	$0'84 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$0'69 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	$0'70 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'79 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'81 \cdot 10^{-4}$	$0'80 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$0'63 \cdot 10^{-4}$	$0'65 \cdot 10^{-4}$	$0'63 \cdot 10^{-4}$	$0'63 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'54 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'73 \cdot 10^{-4}$	$0'71 \cdot 10^{-4}$	$0'73 \cdot 10^{-4}$	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'65 \cdot 10^{-4}$	$0'67 \cdot 10^{-4}$	$0'64 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'52 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.53. Concentración de Zn total que permanece en Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Zn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Zn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	SH1	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	Qc+SH1	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
	SH2	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-16}$
	Qc+SH2	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$0'0358\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-16}$
	agua	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000	0'0000
24	Qc	$0'57\cdot10^{-4}$	$0'61\cdot10^{-4}$	$0'70\cdot10^{-4}$	$0'63\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'6\cdot10^{-4}$	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'05\cdot10^{-4}$	$0'91\cdot10^{-4}$	$0'89\cdot10^{-4}$	$0'95\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	SH2	$2'59\cdot10^{-4}$	$2'71\cdot10^{-4}$	$2'78\cdot10^{-4}$	$2'69\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'14\cdot10^{-4}$	$1'01\cdot10^{-4}$	$0'96\cdot10^{-4}$	$1'04\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	agua	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
48	Qc	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'26\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'21\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'4\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'0\cdot10^{-4}$	$1'1\cdot10^{-4}$	$1'3\cdot10^{-4}$	$1'1\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'0\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$0'4\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'19\cdot10^{-4}$	$1'23\cdot10^{-4}$	$1'30\cdot10^{-4}$	$1'24\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	agua	$2'5\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'3\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
96	Qc	$1'4\cdot10^{-4}$	$1'4\cdot10^{-4}$	$1'3\cdot10^{-4}$	$1'4\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$2'2\cdot10^{-4}$	$2'7\cdot10^{-4}$	$0'5\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'24\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'45\cdot10^{-4}$	$3'40\cdot10^{-4}$	$3'44\cdot10^{-4}$	$3'43\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'36\cdot10^{-4}$	$1'39\cdot10^{-4}$	$1'38\cdot10^{-4}$	$1'38\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	agua	$2'37\cdot10^{-4}$	$2'41\cdot10^{-4}$	$2'51\cdot10^{-4}$	$2'43\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
168	Qc	$1'46\cdot10^{-4}$	$1'44\cdot10^{-4}$	$1'45\cdot10^{-4}$	$1'45\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$2'8\cdot10^{-4}$	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'9\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$0'6\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'5\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'8\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	SH2	$2'8\cdot10^{-4}$	$3'6\cdot10^{-4}$	$3'3\cdot10^{-4}$	$3'2\cdot10^{-4}$	$0'4\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'41\cdot10^{-4}$	$1'39\cdot10^{-4}$	$1'55\cdot10^{-4}$	$1'45\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	agua	$2'46\cdot10^{-4}$	$2'45\cdot10^{-4}$	$2'47\cdot10^{-4}$	$2'46\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qc	$1'76\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'80\cdot10^{-4}$	$1'76\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$3'3\cdot10^{-4}$	3'0	$3'1\cdot10^{-4}$	$3'1\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$2'1\cdot10^{-4}$	$1'9\cdot10^{-4}$	$2'0\cdot10^{-4}$	$2'0\cdot10^{-4}$	$0'2\cdot10^{-4}$
	SH2	$3'59\cdot10^{-4}$	$3'57\cdot10^{-4}$	$3'54\cdot10^{-4}$	$3'57\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'77\cdot10^{-4}$	$1'93\cdot10^{-4}$	$1'79\cdot10^{-4}$	$1'83\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	agua	$2'48\cdot10^{-4}$	$2'36\cdot10^{-4}$	$2'54\cdot10^{-4}$	$2'46\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.54. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'60 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'39 \cdot 10^{-4}$	$1'36 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'35 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'2 \cdot 10^{-4}$	$1'4 \cdot 10^{-4}$	--	$1'3 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'542 \cdot 10^{-4}$	$1'538 \cdot 10^{-4}$	--	$1'540 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'34 \cdot 10^{-4}$	$1'35 \cdot 10^{-4}$	$1'25 \cdot 10^{-4}$	$1'31 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'99 \cdot 10^{-4}$	$1'03 \cdot 10^{-4}$	--	$1'01 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	0'744	0'740	--	$0'742 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$1'15 \cdot 10^{-4}$	$0'99 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'86 \cdot 10^{-4}$	$0'90 \cdot 10^{-4}$	--	$0'88 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'715 \cdot 10^{-4}$	$0'728 \cdot 10^{-4}$	--	$0'721 \cdot 10^{-4}$	$0'009 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'77 \cdot 10^{-4}$	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'72 \cdot 10^{-4}$	$0'78 \cdot 10^{-4}$	--	$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'76 \cdot 10^{-4}$	$0'72 \cdot 10^{-4}$	--	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$0'684 \cdot 10^{-4}$	$0'683 \cdot 10^{-4}$	$0'696 \cdot 10^{-4}$	$0'688 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$0'648 \cdot 10^{-4}$	$0'656 \cdot 10^{-4}$	--	$0'652 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$0'64 \cdot 10^{-4}$	$0'67 \cdot 10^{-4}$	--	$0'66 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.55 Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe(o-EDDHA) (M) x10^5			$(Conc)_{media}$ (M) x10^5	Desv. Estándar X10^5
			1	2	3		
0	Qs	Racémico	8'46	8'42	8'36	8'41	0'05
		Meso	8'27	8'25	8'03	8'19	0'1
	Qs+SH1	Racémico	8'94	8'99	8'81	8'91	0'09
		Meso	7'2	7'2	8'2	7'5	0'6
	Qs+SH2	Racémico	8'59	8'69	8'61	8'63	0'05
		Meso	8'5	8'4	8'1	8'3	0'2
24	Qs	Racémico	8'13	8'15	8'09	8'13	0'03
		Meso	5'7	5'5	4'8	5'3	0'5
	Qs+SH1	Racémico	7'7	8'6	--	8'1	0'6
		Meso	4'5	5'0	--	4'8	0'4
	Qs+SH2	Racémico	8'27	8'23	--	8'25	0'03
		Meso	7'1505	7'1502	--	7'1503	0'0003
48	Qs	Racémico	8'15	8'14	8'03	8'11	0'06
		Meso	5'2	5'3	4'5	5'0	0'5
	Qs+SH1	Racémico	8'7	8'4	--	8'6	0'3
		Meso	1'58	1'52	--	1'55	0'04
	Qs+SH2	Racémico	5'7	6'6	--	6'1	0'7
		Meso	1'8	0'8	--	1'3	0'7
96	Qs	Racémico	7'9	7'9	7'6	7'8	0'2
		Meso	3'3	3'6	2'4	3'1	0'6
	Qs+SH1	Racémico	7'7	8'0	--	7'9	0'3
		Meso	0'901	0'945	--	0'923	0'03
	Qs+SH2	Racémico	7'15	7'28	--	7'21	0'09
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
168	Qs	Racémico	7'4	7'2	7'7	7'4	0'2
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH1	Racémico	7'2	7'8	--	7'5	0'4
		Meso					
	Qs+SH2	Racémico	7'6	7'2	--	7'4	0'3
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
360	Qs	Racémico	6'84	6'83	6'96	6'88	0'07
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH1	Racémico	6'56	6'48	--	6'52	0'06
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qs+SH2	Racémico	6'5	6'7	--	6'6	0'2
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0	0'0

Tabla.IX.56. Concentración de Mn total solubilizada por Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Mn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
	SH1	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
	Qs+SH1	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
	SH2	$0'44\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'43\cdot10^{-5}$	$0'35\cdot10^{-5}$	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	agua	0’0	0’0	0’0	0’0	0’0
24	Qs	$2'5\cdot10^{-5}$	$2'3\cdot10^{-5}$	$2'3\cdot10^{-5}$	$2'4\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'45\cdot10^{-5}$	$0'58\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'9\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'23\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'28\cdot10^{-5}$	$0'44\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
48	Qs	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'41\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$2'4\cdot10^{-5}$	$2'7\cdot10^{-5}$	$2'5\cdot10^{-5}$	$2'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	agua	$0'41\cdot10^{-5}$	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
96	Qs	$0'8\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'46\cdot10^{-5}$	$0'30\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'6\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'50\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'58\cdot10^{-5}$	$0'54\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'30\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
168	Qs	$0'50\cdot10^{-5}$	$0'58\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'23\cdot10^{-5}$	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	agua	$0'09\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
360	Qs	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'28\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$0'45\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'56\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	agua	$0'16\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.57. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$6'7 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$0'6 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$6'83 \cdot 10^{-5}$	$6'92 \cdot 10^{-5}$	$6'87 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'29 \cdot 10^{-5}$	$7'38 \cdot 10^{-5}$	$7'33 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$6'1 \cdot 10^{-5}$	$5'6 \cdot 10^{-5}$	$5'8 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'1 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$4'0 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$5'91 \cdot 10^{-5}$	$6'03 \cdot 10^{-5}$	$5'97 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$5'2 \cdot 10^{-5}$	$4'9 \cdot 10^{-5}$	$5'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'75 \cdot 10^{-5}$	$3'85 \cdot 10^{-5}$	$3'80 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$5'0 \cdot 10^{-5}$	$5'6 \cdot 10^{-5}$	$5'3 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$0'07 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$	$0'05 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'3 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'10 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$	$0'10 \cdot 10^{-5}$	$0'01 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$	$0'0 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.58. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc)_{media}$ (M)	Desv. estándar
			1	2		
0	Qc	Racémico	$3'3\cdot10^{-5}$	$3'9\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'4\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$3'87\cdot10^{-5}$	$3'81\cdot10^{-5}$	$3'84\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'0\cdot10^{-5}$	$3'1\cdot10^{-5}$	$3'1\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'9\cdot10^{-5}$	$4'2\cdot10^{-5}$	$4'0\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$3'4\cdot10^{-5}$	$3'2\cdot10^{-5}$	$3'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
24	Qc	Racémico	$3'71\cdot10^{-5}$	$3'61\cdot10^{-5}$	$3'66\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'4\cdot10^{-5}$	$2'0\cdot10^{-5}$	$2'2\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$2'40\cdot10^{-5}$	$2'48\cdot10^{-5}$	$2'44\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
		Meso	$2'39\cdot10^{-5}$	$2'29\cdot10^{-5}$	$2'34\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
48	Qc	Racémico	$3'707\cdot10^{-5}$	$3'708\cdot10^{-5}$	$3'708\cdot10^{-5}$	$0'001\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	$2'36\cdot10^{-5}$	$2'48\cdot10^{-5}$	$2'42\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'39\cdot10^{-5}$	$1'36\cdot10^{-5}$	$1'38\cdot10^{-5}$	$0'02\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	$3'5\cdot10^{-5}$	$3'7\cdot10^{-5}$	$3'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
		Meso	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'9\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	0'3
96	Qc	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	$0'07\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	$0'1\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
168	Qc	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH1	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH2	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0
360	Qc	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH1	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0
	Qc+SH2	Racémico	0'0	0'0	0'0	0'0
		Meso	0'0	0'0	0'0	0'0

Tabla.IX.59. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$1'48 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'46 \cdot 10^{-4}$	$1'46 \cdot 10^{-4}$	$1'42 \cdot 10^{-4}$	$1'45 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'53 \cdot 10^{-4}$	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'52 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'61 \cdot 10^{-4}$	$0'64 \cdot 10^{-4}$	$0'74 \cdot 10^{-4}$	$0'66 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'58 \cdot 10^{-4}$	$0'61 \cdot 10^{-4}$	$0'61 \cdot 10^{-4}$	$0'60 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'41 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'49 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'47 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$041 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'32 \cdot 10^{-4}$	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'2 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'42 \cdot 10^{-4}$	$0'42 \cdot 10^{-4}$	$0'44 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'41 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$0'37 \cdot 10^{-4}$	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'32 \cdot 10^{-4}$	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'42 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'39 \cdot 10^{-4}$	$0'42 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'35 \cdot 10^{-4}$	$0'32 \cdot 10^{-4}$	$0'32 \cdot 10^{-4}$	$0'33 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.60. Concentración de Mn total solubilizada por Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con óxido de Mn.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Mn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'44\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	agua	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
24	Qc	$0'916\cdot10^{-5}$	$0'901\cdot10^{-5}$	$0'916\cdot10^{-5}$	$0'911\cdot10^{-5}$	$0'009\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'45\cdot10^{-5}$	$0'58\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'83\cdot10^{-5}$	$0'99\cdot10^{-5}$	$0'92\cdot10^{-5}$	$0'91\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	agua	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'28\cdot10^{-5}$	$0'44\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
48	Qc	$0'77\cdot10^{-5}$	$0'73\cdot10^{-5}$	$0'69\cdot10^{-5}$	$0'73\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'41\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'77\cdot10^{-5}$	$0'73\cdot10^{-5}$	$0'69\cdot10^{-5}$	$0'73\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'41\cdot10^{-5}$	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
96	Qc	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'46\cdot10^{-5}$	$0'30\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'54\cdot10^{-5}$	$0'47\cdot10^{-5}$	$0'62\cdot10^{-5}$	$0'54\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	agua	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'30\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
168	Qc	$0'40\cdot10^{-5}$	$0'32\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'27\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'10\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'23\cdot10^{-5}$	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	agua	$0'09\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
360	Qc	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'12\cdot10^{-5}$	$0'25\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'28\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'01\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'15\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'20\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'03\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'25\cdot10^{-5}$	$0'12\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	agua	$0'16\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'18\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.61. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con hidróxido de Al.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Concentración) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'702 \cdot 10^{-4}$	$1'708 \cdot 10^{-4}$	$1'705 \cdot 10^{-4}$	$0'005 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'658 \cdot 10^{-4}$	$1'670 \cdot 10^{-4}$	$1'664 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'687 \cdot 10^{-4}$	$1'690 \cdot 10^{-4}$	$1'689 \cdot 10^{-4}$	$0'002 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'713 \cdot 10^{-4}$	$1'709 \cdot 10^{-4}$	$1'711 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'670 \cdot 10^{-4}$	$1'666 \cdot 10^{-4}$	$1'668 \cdot 10^{-4}$	$0'002 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'720 \cdot 10^{-4}$	$1'729 \cdot 10^{-4}$	$1'725 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.62. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con hidróxido de Al.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qc	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'91 \cdot 10^{-5}$	$7'85 \cdot 10^{-5}$	$7'88 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'91 \cdot 10^{-5}$	$7'85 \cdot 10^{-5}$	$7'88 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$7'9789 \cdot 10^{-5}$	$7'9782 \cdot 10^{-5}$	$7'9786 \cdot 10^{-5}$	$0'0005 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'11 \cdot 10^{-5}$	$8'04 \cdot 10^{-5}$	$8'08 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'01 \cdot 10^{-5}$	$7'92 \cdot 10^{-5}$	$7'97 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'91 \cdot 10^{-5}$	$7'95 \cdot 10^{-5}$	$7'93 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'02 \cdot 10^{-5}$	$7'99 \cdot 10^{-5}$	$8'01 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'11 \cdot 10^{-5}$	$8'06 \cdot 10^{-5}$	$8'09 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'06 \cdot 10^{-5}$	$8'09 \cdot 10^{-5}$	$8'08 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.63. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con hidróxido de AL.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'76 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'55 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'56 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'31 \cdot 10^{-4}$	$1'24 \cdot 10^{-4}$	$1'28 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'295 \cdot 10^{-4}$	$1'307 \cdot 10^{-4}$	$1'295 \cdot 10^{-4}$	$1'299 \cdot 10^{-4}$	$0'007 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'33 \cdot 10^{-4}$	$1'32 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$1'22 \cdot 10^{-4}$	$1'26 \cdot 10^{-4}$	$1'28 \cdot 10^{-4}$	$1'25 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'24 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'18 \cdot 10^{-4}$	$1'20 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'22 \cdot 10^{-4}$	$1'27 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'19 \cdot 10^{-4}$	$0'09 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'08 \cdot 10^{-4}$	$1'04 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'09 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'20 \cdot 10^{-4}$	$1'08 \cdot 10^{-4}$	$1'24 \cdot 10^{-4}$	$1'17 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$1'20 \cdot 10^{-4}$	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$1'18 \cdot 10^{-4}$	$1'17 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$1'20 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$1'18 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'118 \cdot 10^{-4}$	$1'130 \cdot 10^{-4}$	$1'118 \cdot 10^{-4}$	$1'122 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'16 \cdot 10^{-4}$	$1'12 \cdot 10^{-4}$	$1'14 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.64. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'54 \cdot 10^{-4}$	$1'54 \cdot 10^{-4}$	$1'49 \cdot 10^{-4}$	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'468 \cdot 10^{-4}$	$1'477 \cdot 10^{-4}$	--	$1'473 \cdot 10^{-4}$	$0'006 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'46 \cdot 10^{-4}$	$1'49 \cdot 10^{-4}$	--	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'46 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'45 \cdot 10^{-4}$	$1'49 \cdot 10^{-4}$	--	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'44 \cdot 10^{-4}$	$1'34 \cdot 10^{-4}$	--	$1'39 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'484 \cdot 10^{-4}$	$1'486 \cdot 10^{-4}$	$1'496 \cdot 10^{-4}$	$1'488 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'51 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	--	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$1'48 \cdot 10^{-4}$	--	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'49 \cdot 10^{-4}$	$1'43 \cdot 10^{-4}$	$1'49 \cdot 10^{-4}$	$1'47 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'42 \cdot 10^{-4}$	$1'47 \cdot 10^{-4}$	--	$1'45 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'4040 \cdot 10^{-4}$	$1'4036 \cdot 10^{-4}$	--	$1'4038 \cdot 10^{-4}$	$0'0003 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'38 \cdot 10^{-4}$	$1'41 \cdot 10^{-4}$	$1'44 \cdot 10^{-4}$	$1'41 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'38 \cdot 10^{-4}$	$1'44 \cdot 10^{-4}$	--	$1'41 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'29 \cdot 10^{-4}$	$1'31 \cdot 10^{-4}$	--	$1'30 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.65. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe o-EDDHA (M) x10^5			(Conc)$_{media}$ (M) x10^5	Desv. Estándar X10^5
			1	2	3		
0	Qs	Racémico	8'5	8'9	8'5	8'7	0'2
		Meso	8'2	8'4	8'1	8'2	0'2
	Qs+SH1	Racémico	8'2	8'9	9'0	8'7	0'4
		Meso	6'5	7'2	8'2	7'3	0'8
	Qs+SH2	Racémico	8'6	8'7	8'5	8'6	0'1
		Meso	8'3	8'3	8'0	8'2	0'2
24	Qs	Racémico	8'6	8'3	8'0	8'3	0'3
		Meso	6'77	6'79	6'92	6'83	0'08
	Qs+SH1	Racémico	7'81	7'86	--	7'83	0'03
		Meso	6'87	6'91	--	6'89	0'1
	Qs+SH2	Racémico	7'9	7'8	--	7'8	0'1
		Meso	6'97	6'85	--	6'91	0'08
48	Qs	Racémico	7'5	7'7	8'5	7'9	0'5
		Meso	6'73	6'66	6'60	6'66	0'07
	Qs+SH1	Racémico	7'7	7'9	--	7'8	0'2
		Meso	6'8	7'0	--	6'9	0'1
	Qs+SH2	Racémico	7'6	7'4	--	7'5	0'2
		Meso	6'8	6'1	--	6'4	0'6
96	Qs	Racémico	7'9	8'0	8'1	8'0	0'1
		Meso	6'95	6'84	6'86	6'88	0'06
	Qs+SH1	Racémico	8'8	7'8	--	8'0	0'3
		Meso	6'9	6'6	--	6'7	0'3
	Qs+SH2	Racémico	8'0	8'3	--	8'1	0'2
		Meso	6'66	6'54	--	6'60	0'08
168	Qs	Racémico	8'0	7'6	8'7	8'1	0'5
		Meso	6'9	6'7	6'1	6'5	0'4
	Qs+SH1	Racémico	78'0	8'3	--	8'1	0'2
		Meso	6'2	6'5	--	6'3	0'2
	Qs+SH2	Racémico	7'78	7'65	--	7'72	0'09
		Meso	6'26	6'38	--	6'32	0'09
360	Qs	Racémico	7'6	7'7	8'1	7'8	0'3
		Meso	6'25	6'36	6'37	6'33	0'07
	Qs+SH1	Racémico	7'6	8'0	--	7'8	0'2
		Meso	6'2	6'4	--	6'3	0'2
	Qs+SH2	Racémico	7'3	7'4	--	7'3	0'03
		Meso	5'6	5'8	--	5'7	0'1

Tabla.IX.66. Concentración de Zn total solubilizada por Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Zn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'40\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	agua	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
24	Qs	$0'6\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$0'82\cdot10^{-5}$	$0'68\cdot10^{-5}$	$0'79\cdot10^{-5}$	$0'76\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'26\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'33\cdot10^{-5}$	$0'31\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	agua	$0'48\cdot10^{-5}$	$0'52\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'46\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
48	Qs	$0'8\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'13\cdot10^{-5}$	$0'96\cdot10^{-5}$	$1'13\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$1'0\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	agua	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
96	Qs	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'6\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'8\cdot10^{-5}$	$2'0\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'66\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'55\cdot10^{-5}$	$0'61\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	agua	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
168	Qs	$1'59\cdot10^{-5}$	$1'59\cdot10^{-5}$	$1'44\cdot10^{-5}$	$1'54\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH1	$1'01\cdot10^{-5}$	$1'13\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'80\cdot10^{-5}$	$1'80\cdot10^{-5}$	$1'91\cdot10^{-5}$	$1'84\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'70\cdot10^{-5}$	$0'85\cdot10^{-5}$	$0'75\cdot10^{-5}$	$0'77\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'85\cdot10^{-5}$	$0'98\cdot10^{-5}$	$0'92\cdot10^{-5}$	$0'92\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	agua	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
360	Qs	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$1'0\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH1	$1'6\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'7\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qs+SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	agua	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.67. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$6'0 \cdot 10^{-5}$	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$0'9 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$6'2 \cdot 10^{-5}$	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$0'9 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'0 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$4'3 \cdot 10^{-5}$	$4'2 \cdot 10^{-5}$	--	$4'2 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$4'39 \cdot 10^{-5}$	$4'32 \cdot 10^{-5}$	--	$4'35 \cdot 10^{-5}$	$0'05 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$4'3 \cdot 10^{-5}$	$4'1 \cdot 10^{-5}$	--	$4'2 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$4'1 \cdot 10^{-5}$	$4'3 \cdot 10^{-5}$	--	$4'2 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$4'3 \cdot 10^{-5}$	$3'6 \cdot 10^{-5}$	--	$4'0 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$4'6 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	--	$4'2 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$4'0 \cdot 10^{-5}$	--	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$3'3 \cdot 10^{-5}$	$4'8 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$0'7 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'5 \cdot 10^{-5}$	$4'4 \cdot 10^{-5}$	--	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$0'7 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'84 \cdot 10^{-5}$	$3'87 \cdot 10^{-5}$	--	$3'85 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$4'0 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	--	$3'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$3'5 \cdot 10^{-5}$	$4'1 \cdot 10^{-5}$	--	$3'8 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$3'4 \cdot 10^{-5}$	$3'7 \cdot 10^{-5}$	--	$3'5 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.68. Concentración de Fe en forma de isómero meso y d,l-racémico que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Isómeros	Concentración Fe (o-EDDHA) (M) x10^5			$(Conc)_{media}$ (M) x10^5	Desv. Estándar X10^5
			1	2	3		
0	Qc	Racémico	3'6	4'0	3'3	3'6	0'4
		Meso	3'5	4'1	2'7	3'4	0'7
	Qc+SH1	Racémico	4'1	2'9	4'2	3'7	0'7
		Meso	3'7	3'3	3'6	3'5	0'2
	Qc+SH2	Racémico	3'6	4'0	4'2	3'9	0'3
		Meso	3'4	3'7	3'7	3'6	0'2
24	Qc	Racémico	2'46	2'57	--	2'51	0'08
		Meso	1'9	1'6	--	1'7	0'2
	Qc+SH1	Racémico	2'60	2'61	--	2'61	0'02
		Meso	1'79	1'70	--	1'74	0'07
	Qc+SH2	Racémico	2'58	2'51	--	2'55	0'05
		Meso	1'66	1'58	--	1'62	0'06
48	Qc	Racémico	2'1	2'4	2'3	2'2	0'1
		Meso	1'6	1'3	1'6	1'5	0'1
	Qc+SH1	Racémico	2'4	2'7	--	2'5	0'2
		Meso	1'71	1'67	--	1'69	0'03
	Qc+SH2	Racémico	2'7	2'1	--	2'4	0'4
		Meso	1'66	1'54	--	1'60	0'08
96	Qc	Racémico	2'7	2'3	2'1	2'4	0'3
		Meso	1'3	1'5	1'7	1'5	
	Qc+SH1	Racémico	2'7	2'2	--	2'5	0'4
		Meso	1'8	1'7	--	1'8	0'1
	Qc+SH2	Racémico	2'4	1'9	--	2'1	0'3
		Meso	1'7	2'1	--	1'9	0'2
168	Qc	Racémico	1'8	3'0	2'2	2'3	0'6
		Meso	1'5	1'7	1'4	1'5	0'2
	Qc+SH1	Racémico	2'1	2'6	--	2'4	0'3
		Meso	1'3	1'8	--	1'6	0'3
	Qc+SH2	Racémico	2'37	2'34	--	2'35	0'02
		Meso	1'47	1'53	--	1'50	0'04
360	Qc	Racémico	2'24	2'31	--	2'27	0'04
		Meso	1'7	1'3	--	1'5	0'2
	Qc+SH1	Racémico	2'1	2'4	--	2'2	0'2
		Meso	1'4	1'7	--	1'5	0'2
	Qc+SH2	Racémico	2'2	2'5	--	2'4	0'2
		Meso	1'13	1'22	--	1'17	0'06

Tabla.IX.69. Concentración de Fe total que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'53 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'79 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'56 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'60 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
24	Qc	$0'65 \cdot 10^{-4}$	$0'68 \cdot 10^{-4}$	$0'55 \cdot 10^{-4}$	$0'63 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'70 \cdot 10^{-4}$	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'68 \cdot 10^{-4}$	$0'66 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'68 \cdot 10^{-4}$	$0'61 \cdot 10^{-4}$	$0'68 \cdot 10^{-4}$	$0'66 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-4}$
48	Qc	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'43 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'58 \cdot 10^{-4}$	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'65 \cdot 10^{-4}$	$0'61 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'52 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
96	Qc	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'48 \cdot 10^{-4}$	$0'51 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'50 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'54 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
168	Qc	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'62 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'62 \cdot 10^{-4}$	$0'58 \cdot 10^{-4}$	$0'59 \cdot 10^{-4}$	$0'60 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'54 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qc	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'56 \cdot 10^{-4}$	$0'50 \cdot 10^{-4}$	$0'54 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'60 \cdot 10^{-4}$	$0'58 \cdot 10^{-4}$	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'57 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'53 \cdot 10^{-4}$	$0'46 \cdot 10^{-4}$	$0'50 \cdot 10^{-4}$	$0'50 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.70. Concentración de Zn total solubilizada por Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con Turba.

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Zn (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$0'06\cdot10^{-5}$	$0'22\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'22\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'14\cdot10^{-5}$	$0'17\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'13\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$	$0'11\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	agua	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$	$0'0\cdot10^{-5}$
24	Qc	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'30\cdot10^{-5}$	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'36\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'39\cdot10^{-5}$	$0'53\cdot10^{-5}$	$0'47\cdot10^{-5}$	$0'46\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'29\cdot10^{-5}$	$0'43\cdot10^{-5}$	$0'29\cdot10^{-5}$	$0'34\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	agua	$0'48\cdot10^{-5}$	$0'52\cdot10^{-5}$	$0'37\cdot10^{-5}$	$0'46\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
48	Qc	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'66\cdot10^{-5}$	$0'71\cdot10^{-5}$	$0'63\cdot10^{-5}$	$0'67\cdot10^{-5}$	$0'04\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$1'1\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'53\cdot10^{-5}$	$0'53\cdot10^{-5}$	$0'45\cdot10^{-5}$	$0'50\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	agua	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
96	Qc	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$0'80\cdot10^{-5}$	$0'96\cdot10^{-5}$	$0'92\cdot10^{-5}$	$0'89\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'7\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$0'76\cdot10^{-5}$	$0'84\cdot10^{-5}$	$0'74\cdot10^{-5}$	$0'78\cdot10^{-5}$	$0'05\cdot10^{-5}$
	agua	$0'3\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
168	Qc	$1'0\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH1	$1'01\cdot10^{-5}$	$1'13\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$1'07\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'70\cdot10^{-5}$	$0'85\cdot10^{-5}$	$0'75\cdot10^{-5}$	$0'77\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$1'55\cdot10^{-5}$	$1'39\cdot10^{-5}$	$1'47\cdot10^{-5}$	$1'47\cdot10^{-5}$	$0'08\cdot10^{-5}$
	agua	$0'4\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'5\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
360	Qc	$1'45\cdot10^{-5}$	$1'45\cdot10^{-5}$	$1'29\cdot10^{-5}$	$1'40\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	SH1	$1'0\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'2\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$1'4\cdot10^{-5}$	$1'5\cdot10^{-5}$	$1'3\cdot10^{-5}$	$1'4\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	SH2	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$1'55\cdot10^{-5}$	$1'39\cdot10^{-5}$	$1'55\cdot10^{-5}$	$1'50\cdot10^{-5}$	$0'09\cdot10^{-5}$
	agua	$0'9\cdot10^{-5}$	$0'6\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$

Tabla.IX.71. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con suelo de vid (SV).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'73 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'697 \cdot 10^{-4}$	$1'692 \cdot 10^{-4}$	$1'695 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'64 \cdot 10^{-4}$	1'67	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$1'8 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-4}$	$0'1 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.72. Concentración de Fe total en Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de vid (SV).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'76\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'8\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
24	Qs	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'8\cdot10^{-4}$	$1'6\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
48	Qs	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'678\cdot10^{-4}$	$1'664\cdot10^{-4}$	$1'664\cdot10^{-4}$	$1'669\cdot10^{-4}$	$0'008\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
96	Qs	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
168	Qs	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'75\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH1	0'00	0'000	0'0	0'00	0'00
	Qs+SH1	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
	Qs+SH2	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
360	Qs	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
	Qs+SH1	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
	Qs+SH2	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00

Tabla.IX.73. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con suelo de cítricos (SC).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$1'681 \cdot 10^{-4}$	$1'670 \cdot 10^{-4}$	$1'675 \cdot 10^{-4}$	$0'008 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'59 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$0'06 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'57 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'08 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'666 \cdot 10^{-4}$	$1'670 \cdot 10^{-4}$	$1'668 \cdot 10^{-4}$	$0'003 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'672 \cdot 10^{-4}$	$1'680 \cdot 10^{-4}$	$1'676 \cdot 10^{-4}$	$0'005 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.74. Concentración de Fe total en Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de cítricos (SC).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'79\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
24	Qs	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
48	Qs	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
96	Qs	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'0'2\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
168	Qs	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'76\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'687\cdot10^{-4}$	$1'675\cdot10^{-4}$	$1'675\cdot10^{-4}$	$1'679\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qs	$1'663\cdot10^{-4}$	$1'675\cdot10^{-4}$	$1'675\cdot10^{-4}$	$1'671\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.75. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 tras la interacción con suelo de melocotonero (SM).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)		(Conc.) $_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2		
0	Qs	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$1'61 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'07 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$
24	Qs	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
48	Qs	$1'651 \cdot 10^{-4}$	$1'656 \cdot 10^{-4}$	$1'653 \cdot 10^{-4}$	$0'004 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'74 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$1'71 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'593 \cdot 10^{-4}$	$1'599 \cdot 10^{-4}$	$1'596 \cdot 10^{-4}$	$0'004 \cdot 10^{-4}$
96	Qs	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'62 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'64 \cdot 10^{-4}$	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'04 \cdot 10^{-4}$
168	Qs	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$0'01 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'66 \cdot 10^{-4}$	$1'63 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$0'02 \cdot 10^{-4}$
360	Qs	$1'58 \cdot 10^{-4}$	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$0'09 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72 \cdot 10^{-4}$	$1'65 \cdot 10^{-4}$	$1'69 \cdot 10^{-4}$	$0'05 \cdot 10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70 \cdot 10^{-4}$	$1'67 \cdot 10^{-4}$	$1'68 \cdot 10^{-4}$	$0'03 \cdot 10^{-4}$

Tabla.IX.76. Concentración de Fe total en Qs, SH1, Qs+SH1, SH2, Qs+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de melocotonero (SM).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qs	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'74\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
24	Qs	$1'76\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'692\cdot10^{-4}$	$1'706\cdot10^{-4}$	$1'692\cdot10^{-4}$	$1'697\cdot10^{-4}$	$0'008\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
48	Qs	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'014\cdot10^{-4}$	$0'014\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'009\cdot10^{-4}$	$0'008\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
96	Qs	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'69\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
168	Qs	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'71\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'001\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'72\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'65\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qs	$1'63\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qs+SH1	$1'682\cdot10^{-4}$	$1'682\cdot10^{-4}$	$1'695\cdot10^{-4}$	$1'686\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qs+SH2	$1'70\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'67\cdot10^{-4}$	$1'68\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.77. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con suelo de vid (SV).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$8'5 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$7'68 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$7'70 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'5 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'80 \cdot 10^{-5}$	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$7'82 \cdot 10^{-5}$	$7'63 \cdot 10^{-5}$	$7'74 \cdot 10^{-5}$	$0'09 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'5 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'1 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'7 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'3 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'4 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.78. Concentración de Fe total en Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de vid (SV).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'58\cdot10^{-4}$	$1'48\cdot10^{-4}$	$1'51\cdot10^{-4}$	$1'52\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'58\cdot10^{-4}$	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'55\cdot10^{-4}$	$1'58\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'60\cdot10^{-4}$	$1'64\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
24	Qc	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$1'34\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'28\cdot10^{-4}$	$1'31\cdot10^{-4}$	$1'26\cdot10^{-4}$	$1'28\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'62\cdot10^{-4}$	$1'66\cdot10^{-4}$	$1'55\cdot10^{-4}$	$1'58\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
48	Qc	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'22\cdot10^{-4}$	$1'09\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'22\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'52\cdot10^{-4}$	$1'53\cdot10^{-4}$	$1'59\cdot10^{-4}$	$1'54\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
96	Qc	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'16\cdot10^{-4}$	$1'14\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'05\cdot10^{-4}$	$1'09\cdot10^{-4}$	$1'08\cdot10^{-4}$	$1'07\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'30\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$1'28\cdot10^{-4}$	$1'30\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
168	Qc	$1'04\cdot10^{-4}$	$1'00\cdot10^{-4}$	$0'96\cdot10^{-4}$	$1'00\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'03\cdot10^{-4}$	$10'2\cdot10^{-4}$	$1'00\cdot10^{-4}$	$1'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'08\cdot10^{-4}$	$1'12\cdot10^{-4}$	$1'13\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
360	Qc	$1'01\cdot10^{-4}$	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'98\cdot10^{-4}$	$0'99\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$0'96\cdot10^{-4}$	$0'93\cdot10^{-4}$	$0'91\cdot10^{-4}$	$0'93\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$0'97\cdot10^{-4}$	$0'94\cdot10^{-4}$	$0'90\cdot10^{-4}$	$0'93\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.79. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con suelo de cítricos (SC).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$7'7\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$9'2\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$0'8\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$10\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'49\cdot10^{-5}$	$8'40\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'07\cdot10^{-5}$
24	Qc	$7'6\cdot10^{-5}$	$7'8\cdot10^{-5}$	$8'0\cdot10^{-5}$	$7'8\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'1\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$7'3\cdot10^{-5}$	$7'6\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'08\cdot10^{-5}$	$7'99\cdot10^{-5}$	$7'96\cdot10^{-5}$	$0'81\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
48	Qc	$7'6\cdot10^{-5}$	$7'2\cdot10^{-5}$	$7'7\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'6\cdot10^{-5}$	$7'3\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'8\cdot10^{-5}$	$7'7\cdot10^{-5}$	$7'5\cdot10^{-5}$	$7'7\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
96	Qc	$7'98\cdot10^{-5}$	$8'09\cdot10^{-5}$	$7'98\cdot10^{-5}$	$8'02\cdot10^{-5}$	$0'06\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'0\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
168	Qc	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'7\cdot10^{-5}$	$8'5\cdot10^{-5}$	$0'3\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'9\cdot10^{-5}$	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'6\cdot10^{-5}$	$8'4\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'2\cdot10^{-5}$	$8'0\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	$0'1\cdot10^{-5}$
360	Qc	$7'7\cdot10^{-5}$	$7'8\cdot10^{-5}$	$8'5\cdot10^{-5}$	$8'0\cdot10^{-5}$	$0'4\cdot10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'8\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$0'2\cdot10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'1\cdot10^{-5}$	$8'3\cdot10^{-5}$	$8'2\cdot10^{-5}$	0'1

Tabla.IX.80. Concentración de Fe total en Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de cítricos (SC).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'75\cdot10^{-4}$	$1'77\cdot10^{-4}$	$1'73\cdot10^{-4}$	$1'75\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'9\cdot10^{-4}$	$1'7\cdot10^{-4}$	$1'8\cdot10^{-4}$	$1'8\cdot10^{-4}$	$0'1\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'87\cdot10^{-4}$	$1'87\cdot10^{-4}$	$1'82\cdot10^{-4}$	$1'86\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
24	Qc	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'37\cdot10^{-4}$	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'31\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'37\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'31\cdot10^{-4}$	$0'09\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'42\cdot10^{-4}$	$1'46\cdot10^{-4}$	$1'38\cdot10^{-4}$	$1'42\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
48	Qc	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'22\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'26\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'21\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'29\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'22\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
96	Qc	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'14\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'0'2\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'09\cdot10^{-4}$	$1'19\cdot10^{-4}$	$1'13\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
168	Qc	$1'24\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'09\cdot10^{-4}$	$1'08\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'13\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qc	$1'12\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$1'28\cdot10^{-4}$	$1'19\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$1'19\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$

Tabla.IX.81. Concentración de Fe (o-EDDHA) que permanece en Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras la interacción con suelo de melocotonero (SM).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (o-EDDHA) (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$8'03 \cdot 10^{-5}$	$7'89 \cdot 10^{-5}$	$7'91 \cdot 10^{-5}$	$7'95 \cdot 10^{-5}$	$0'08 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
24	Qc	$7'4 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'79 \cdot 10^{-5}$	$7'76 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$0'04 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'5 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
48	Qc	$8'3 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'6 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'4 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'83 \cdot 10^{-5}$	$7'87 \cdot 10^{-5}$	$7'86 \cdot 10^{-5}$	$7'86 \cdot 10^{-5}$	$0'02 \cdot 10^{-5}$
96	Qc	$7'83 \cdot 10^{-5}$	$7'81 \cdot 10^{-5}$	$7'87 \cdot 10^{-5}$	$7'84 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'3 \cdot 10^{-5}$
168	Qc	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$8'1 \cdot 10^{-5}$	$7'8 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'1 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'80 \cdot 10^{-5}$	$7'69 \cdot 10^{-5}$	$7'66 \cdot 10^{-5}$	$7'71 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$8'0 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$
360	Qc	$7'75 \cdot 10^{-5}$	$7'83 \cdot 10^{-5}$	$7'89 \cdot 10^{-5}$	$7'82 \cdot 10^{-5}$	$0'07 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH1	$7'78 \cdot 10^{-5}$	$7'74 \cdot 10^{-5}$	$7'80 \cdot 10^{-5}$	$7'7 \cdot 10^{-5}$	$0'03 \cdot 10^{-5}$
	Qc+SH2	$7'2 \cdot 10^{-5}$	$8'2 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$7'9 \cdot 10^{-5}$	$0'2 \cdot 10^{-5}$

Tabla.IX.82. Concentración de Fe total en Qc, SH1, Qc+SH1, SH2, Qc+SH2 y H_2O tras la interacción con suelo de melocotonero (SM).

Tiempo (horas)	Muestra	Concentración Fe (M)			$(Conc.)_{media}$ (M)	Desv. estándar
		1	2	3		
0	Qc	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'78\cdot10^{-4}$	$1'76\cdot10^{-4}$	$1'78\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'90\cdot10^{-4}$	$1'90\cdot10^{-4}$	$1'85\cdot10^{-4}$	$1'88\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'07\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'88\cdot10^{-4}$	$1'91\cdot10^{-4}$	$1'87\cdot10^{-4}$	$1'89\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
24	Qc	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$1'32\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'41\cdot10^{-4}$	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'35\cdot10^{-4}$	$1'37\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'411\cdot10^{-4}$	$1'399\cdot10^{-4}$	$1'399\cdot10^{-4}$	$1'403\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
48	Qc	$1'243\cdot10^{-4}$	$1'256\cdot10^{-4}$	$1'256\cdot10^{-4}$	$1'251\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'014\cdot10^{-4}$	$0'014\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'009\cdot10^{-4}$	$0'008\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'31\cdot10^{-4}$	$1'33\cdot10^{-4}$	$1'29\cdot10^{-4}$	$1'31\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'08\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'05\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'27\cdot10^{-4}$	$1'30\cdot10^{-4}$	$1'23\cdot10^{-4}$	$1'27\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$
96	Qc	$1'18\cdot10^{-4}$	$1'19\cdot10^{-4}$	$1'20\cdot10^{-4}$	$1'19\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'179\cdot10^{-4}$	$1'191\cdot10^{-4}$	$1'191\cdot10^{-4}$	$1'187\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'19\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$1'16\cdot10^{-4}$	$1'18\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
168	Qc	$1'13\cdot10^{-4}$	$1'13\cdot10^{-4}$	$1'17\cdot10^{-4}$	$1'14\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'001\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'114\cdot10^{-4}$	$1'127\cdot10^{-4}$	$1'127\cdot10^{-4}$	$1'123\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'06\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'16\cdot10^{-4}$	$1'12\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'14\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
360	Qc	$1'14\cdot10^{-4}$	$1'08\cdot10^{-4}$	$1'09\cdot10^{-4}$	$1'10\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH1	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'000\cdot10^{-4}$	$0'007\cdot10^{-4}$
	Qc+SH1	$1'11\cdot10^{-4}$	$1'13\cdot10^{-4}$	$1'06\cdot10^{-4}$	$1'10\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$
	SH2	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$	$0'02\cdot10^{-4}$	$0'03\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$
	Qc+SH2	$1'12\cdot10^{-4}$	$1'15\cdot10^{-4}$	$1'07\cdot10^{-4}$	$1'11\cdot10^{-4}$	$0'04\cdot10^{-4}$
	agua	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'00\cdot10^{-4}$	$0'01\cdot10^{-4}$

Resumen:

En la actualidad, los quelatos FeEDDHA y FeEDDHA son el método más eficaz para corregir y combatir las deficiencias de Fe de las plantas cultivadas en suelos y con aguas de riego calizas. Estos quelatos están constituidos por dos isómeros de distinta estabilidad (la mezcla d,l-racémica y la forma meso). Con este trabajo de investigación se ha tratado de estudiar el comportamiento de los isómeros de dichos quelatos en diferentes medios nutritivos, observando que en disolución nutritiva, las variaciones de pH junto con la presencia de los distintos iones que componen dicha disolución, provocan pérdidas de Fe quelado, siendo el isómero menos estable el que sufre una mayor descomposición (meso para FeEDDHA y d,l-racémico para FeEDDHMA). Estas pérdidas son superiores a pH 6 que a pH 4,5 y se ven incrementadas a medida que aumenta la fuerza iónica de la disolución nutritiva. Por otro lado, se ha encontrado que la toma de Fe procedente de los isómeros de FeEDDHA es diferente dependiendo del tipo de estrategia desarrollada por el vegetal ante situaciones de carencia de Fe. Así, las plantas de estrategia I consumen preferentemente el Fe en forma del isómero menos estable mientras que las de estrategia II, toman el Fe indistintamente del isómero que esté presente en la disolución. Finalmente, se ha observado que la aplicación de mezclas FeEDDHA-sustancias húmicas comerciales (50% v/v) a suelos calizos y a diferentes materiales edáficos, no incrementa el tiempo que el Fe permanece disponible para las plantas en disolución, aunque sí influye en la velocidad a la que tiene lugar este proceso, siendo de nuevo el isómero menos estable el que sufre mayores pérdidas.

“Stability of FeEDDHA and FeEDDHMA isomers in nutrient solutions”

Abstract:

Iron chelates FeEDDHA and FeEDDHMA are remarkably efficient fertilizers for correcting iron deficiencies in plants growing in calcareous soils and irrigation water. These chelates consist of two isomers (a meso form and a d,l-racemic mixture) of different stability constants. The objective of this research was to study the behaviour of the meso and the d,l-racemic isomers of FeEDDHA and FeEDDHMA in different nutritive culture media. In nutritive solution, the changes of pH and the presence of all ions that take part in the nutritive solution, produced the decomposition of the Fe-chelate. In general, the isomer with the lowest stability was the most affected by decomposition reaction (meso for FeEDDHA and d,l-racemic for FeEDDHMA). This decomposition was higher at pH 6 than at pH 4.5 and it increased with the ionic strength of the nutritive solution. On the other hand, our studies indicated that the isomer uptake by plants was different depending on the kind of strategy developed under Fe deficiency. Strategy I plants took preferably meso isomer whereas in strategy II plants, the meso isomer uptake was similar to racemic isomer. Finally, it has been observed that the application of mixtures of FeEDDHA and commercial humic substances (FeEDDHA-SH) (50% v/v) to calcareous soils, did not increase the effectiveness of FeEDDHA to maintain the iron availability in the soil solution. However these mixture varied the rates of loss of Fe in this medium. When the mixture FeEDDHA-SH interacted with soils and soil materials, the meso isomer was again the most affected by decomposition and adsorption reactions.