

EFICACIA DE QUELATOS DE Fe EN UN SISTEMA DE RIEGO POR GOTEO

A. Gárate y J. J. Lucena

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid.

RESUMEN

El hierro se aporta como quelato en la fertirrigación de los sistemas de riego por goteo. El objetivo de nuestro trabajo es el de determinar el efecto de las etapas de un sistema de riego por goteo en la estabilidad de disoluciones fertilizantes de quelatos de Fe. Se plantearon dos tipos de ensayo, en disolución y de interacción disolución-substrato. Se utilizaron básicamente dos tipos de quelatos en función del agente quelante EDTA y EDDHA. Dentro de cada tipo, se ensayaron distintas formulaciones. En los experimentos en disolución se investigó el efecto a dos pH, 6.0 y 7.5. En los de interacción se procedió de dos formas, agitación y percolación de las disoluciones de quelato a través de sustratos de cultivo (suelos y turbas). A pH 7.5, los quelatos Fe-EDTA en disolución son menos estables que los Fe-EDDHA. En los ensayos de agitación se observó que los productos EDTA son sensibles a suelos calizos, mientras que los EDDHA lo son a los materiales orgánicos. En las columnas de lixiviación se aprecian pocas diferencias entre los distintos quelatos.

Palabras clave: Quelatos de Fe. Estabilidad. pH. Sustratos. Riego por goteo.

SUMMARY

EFFICACY OF IRON CHELATES IN A DRIP IRRIGATION SYSTEM

Iron is usually applied as Fe-chelate in fertigation for drip irrigation systems. The objective of our work is to determine the effect of the different steps of a drip irrigation system on the stability of Fe-chelates solutions. Two kinds of experiments were prepared in solution and of interaction among solutions and substrates. Basically two types of chelates—Fe-EDTA and Fe-EDDHA—were used, although with different formulations. The stability of Fe-chelates in solution was studied at two pH values, 6.0 and 7.5. Experimental results were compared to theoretical ones. Interactions among chelates solution and culture substrates, as soils and peats, were investigated both by agitation and by percolation assays. Fe-EDTA is normally more affected than Fe-EDDHA by pH above 6.0 and by calcareous substrates. Fe-EDDHA presents important adsorption capacity on organic materials. In percolation assays little differences among chelates solutions were observed.

Key words: Fe-chelates. Stability. pH. Substrates. Drip irrigation.

INTRODUCCION

Los sistemas de riego por goteo se utilizan en cultivos intensivos y de primor de la cuenca mediterránea, siendo quizás Almería una de las zonas más representativa. Esta es una agricultura de alta producción y de elevados costes en instalación, estructuras, plástico, bombas, etc.... La fertilización se realiza en el riego, que es lo que se conoce como fertirrigación (Cadahía, 1988).

La aplicación de oligoelementos en estos sistemas se lleva a cabo en numerosas ocasiones sobre una base de desconocimiento y empirismo. Sin embargo, el bajo coste relativo de los oligoelementos contrasta con una notable incidencia de éstos en la calidad de los productos agrícolas.

El suministro de Fe es, sin duda, el más problemático. Se puede aumentar la movilidad, normalmente restringida, del Fe en el substrato mediante el empleo de distintos aditivos entre los que sobresalen los quelatos sintéticos. La utilización de estos quelatos de Fe en la lucha contra la clorosis férrica en España, se inicia en los años cincuenta (Carpena, 1957; Carpena *et al.*, 1957).

La búsqueda del quelato de Fe de mayor estabilidad, de mayor constante de formación, ha sido el objetivo prioritario de numerosas

investigaciones, si bien no siempre el quelato más estable es el más idóneo para un cultivo, (Lucena *et al.*, 1987 b y 1988 a).

Los factores que afectan a la estabilidad de los quelatos de Fe han sido investigados para distintas situaciones. Así, son de destacar las condiciones edafoclimáticas, que han sido mayormente tratadas en relación con la estabilidad de quelatos de Fe en suelos calizos (Lucena *et al.*, 1988 b; Cadahía *et al.*, 1980).

Wallace *et al.* (1984) afirman que el EDDHA es el agente quelante de Fe más eficaz en suelos calizos, por su alta estabilidad y poca facilidad de intercambio con Ca. Este mismo equipo concluye que, en disolución nutritiva, el quelato Fe-EDDHA es el más eficiente en suministrar Fe a plantas dicotiledóneas si el pH es elevado (Wallace y Wallace, 1983).

El objetivo de nuestro trabajo es el de determinar el efecto de cada etapa de un sistema de riego por goteo en la estabilidad de disoluciones fertilizantes de quelatos de Fe, a fin de conocer la concentración final de Fe en el medio nutritivo disponible para la planta. Con este propósito, se probarán distintos quelatos de Fe, comerciales o preparados en el laboratorio.

MATERIALES Y METODOS

En un modelo de sistema de riego por goteo típico de la zona de Almería (Fig. 1), existen dos etapas diferentes, en función de la presencia o ausencia de fase sólida y que pueden

afectar a la estabilidad de los quelatos férricos. De aquí que se plantearan dos tipos de ensayos, en disolución y de interacción disolución-substrato.

Experimentos en disolución

Se prepararon una serie de disoluciones de quelatos de Fe y Mn, principalmente a base de EDTA y EDDHA (Tabla 1), y que también contenían Cu y Zn. Con ellas, simulando las primeras etapas del esquema de la figura 1, se procedió de la forma siguiente: se las incluyó en una disolución madre 100 veces concentrada y ácida ($\text{pH} < 1.0$), a continuación se diluyó con agua salina y se establecieron dos condiciones de pH, 6.0 y 7.5. Las concentraciones de Fe y Mn se determinaron mediante un equipo de absorción atómica, a las 24 horas de la preparación de las disoluciones. Se trabajó con 3 repeticiones y las dife-

rencias significativas se determinaron mediante análisis de la varianza.

Los resultados obtenidos experimentalmente con los testigos Fe-EDTA y Fe-EDDHA preparados en el laboratorio, se compararon con los calculados teóricamente con el programa Geochem de Sposito y Mattigod (1980). Este es un programa de especiación química en sistemas naturales, que a partir de las concentraciones globales de elementos proporciona las de cada especie química en el equilibrio.

Experimentos de interacción disolución-substratos.

Se han realizado dos tipos de ex-

TABLA 1

Quelatos de Fe y Mn usados en los tratamientos, con las correspondientes concentraciones de los microelementos. También se añadieron aproximadamente 0.050 mg L^{-1} de Zn y 0.038 mg L^{-1} de Cu.

Tratamientos	Fe (mg L^{-1})	Mn (mg L^{-1})
EDTA		
t (Testigo)	EDTA (2.50)	EDTA (0.50)
N (Nutrel*)	EDTA (2.33)	EDTA (0.50)
Nc (Nutrel conc.*)	EDTA (1.90)	EDTA (0.80)
b (barato)	EDTA (2.50)	SO_4^- (0.50)
EDDHA		
t (Testigo)	EDDHA (2.50)	HEDTA (0.40)
s (Sequestrene)	EDDHA (3.00)	HEDTA (0.40)
Mezcla 1:1	EDTA: EDDHA 1: 1 (2.50)	EDTA (0.40)
Poliflavonoide*	Poliflav. (2.50)	Poliflav. (0.40)

* Quelatos comerciales.

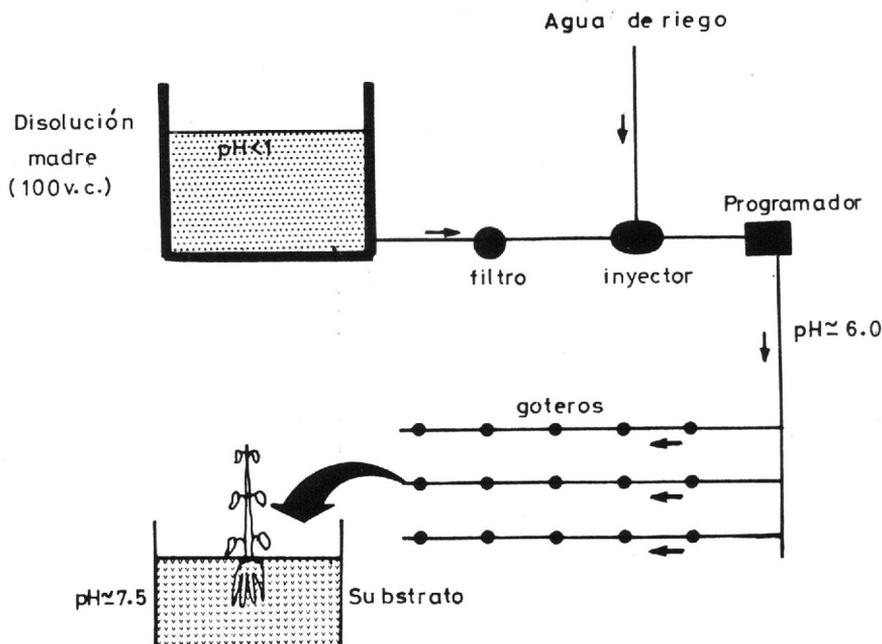


FIG. 1.—Esquema de un sistema de riego localizado típico de la zona de Almería. La disolución nutritiva madre, concentrada y ácida ($\text{pH} < 1.0$), se diluye con agua de riego normalmente salina ($\text{pH} = 6.0$) y finalmente entra en contacto con los sustratos de cultivo ($\text{pH} = 7.5$, si el sustrato contiene suelo calizo, como habitualmente ocurre).

perimentos, de agitación y de lixiviación.

1.—Ensayos de agitación

Consisten en agitar por volteo las distintas disoluciones de quelatos comentadas en la Tabla 1, con distintos materiales que se utilizan como sustratos de cultivo.

Se han estudiado sustratos que se emplean, solos o en mezclas, como soportes agrícolas en zonas de Almería y Huelva, donde los sistemas de riego por goteo están muy introducidos.

Las características químicas de los materiales elegidos se muestran en la Tabla 2.

El método operatorio consistió en hacer reaccionar 50 mL de las diso-

luciones fertilizantes con 10 g de suelo o arena y 5 g de turba en recipientes plásticos de 100 mL. El tiempo de agitación fue de 3 días a 25 C, realizándose 3 repeticiones por muestra. Las muestras se decantaron y filtraron; cuando el sustrato era orgánico, el extracto se obtuvo por presión y posterior filtración. El Fe y Mn solubles se determinaron en los extractos.

2.—Ensayos de lixiviación

El objeto de estos ensayos es el de determinar la movilidad de disoluciones de quelatos de Fe a través de sustratos de cultivo, usando un sistema simulado de goteo sobre columnas rellenas de sustratos.

Se utilizaron los mismos sustra-

TABLA 2

Características químicas de los sustratos empleados en los ensayos de interacción con las disoluciones de quelatos.

Substratos	pH (H ₂ O)	M. O. (%)	Caliza tot. (%)	Fe (mg L ⁻¹)*	Mn (mg L ⁻¹)*
Suelos					
S-1	8.1	0.32	29.7	3.1	2.5
S-2	7.6	0.97	1.2	1.5	9.2
Turbas					
Natural T-1a.	4.0**	85.4	—	295	8.2
Comercial T-2.	6.3	90.0	—	260	129
Arena de Playa	8.7	0.35	—	0.4	2.0

* Microelementos extraídos según el método de Lindsay y Norvell, 1978.

** También se utilizó la turba natural neutralizada con un 10% de CaCO₃ (T-1b), con un pH resultante de 6.6.

tos de cultivo y disoluciones de quelatos que en los ensayos anteriores.

Las columnas de metacrilato, de 50 cm de largo y 5 cm de diámetro, se rellenaron de: enarenado ([arena + T - 2 + S - 1] en la relación en peso 8:1:10) y sus fracciones (arena y materia orgánica T - 2 [M. O.]), y de T - 2.

El procedimiento seguido fue: se

añadían 50 mL de las disoluciones gota a gota sobre los sustratos. Los percolados se recogían y se analizaba pH, E. C., Fe y Mn.

Se estudiaron dos ritmos de adición de oligoelementos: diario, se añadían oligoelementos todos los días, y semanal, se regaba todos los días, pero sólo una vez por semana con los oligoelementos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Experimentos en disolución

Quelatos Fe-EDTA. El ascenso de pH de 1.0 hasta 6.0 produce una ligera disminución del Fe soluble, entre 5-15% (Fig. 2). La recuperación de Fe es aún menor cuando el pH final es de 7.5, con pérdidas del 30-30% del Fe soluble inicial. El

tratamiento EDTA (b), con todos los oligoelementos menos el Fe como sulfatos, es el más afectado, mientras que el EDTA (t) presenta las pérdidas menores.

Cabe recordar que el quelato Fe-EDTA es muy estable hasta pH aproximadamente de 6.2, a partir

Fe - EDDHA y otros

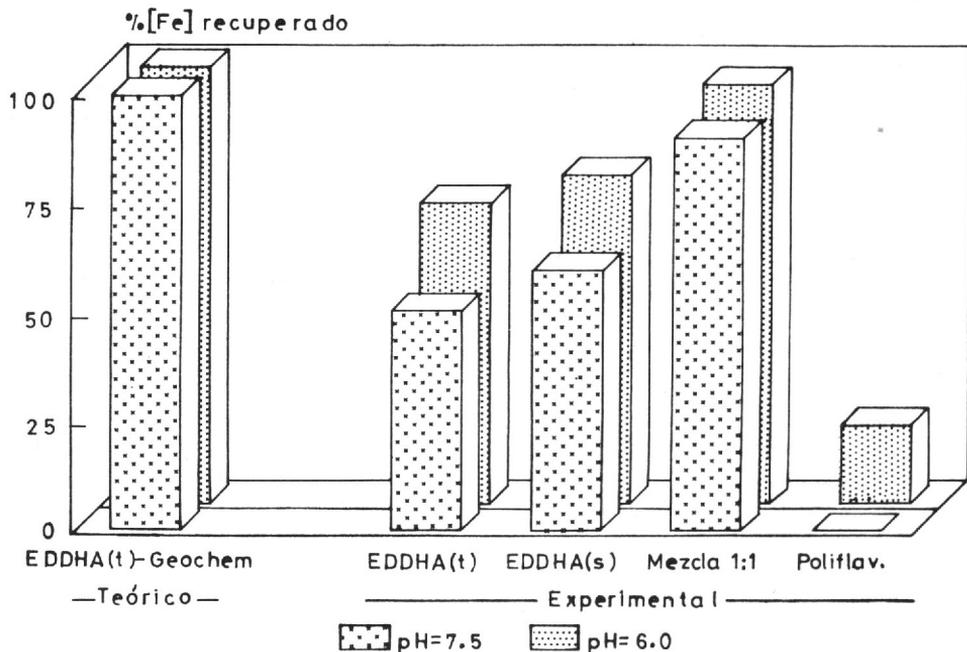


FIG. 3.—Fe soluble determinado en los ensayos con las disoluciones Fe-EDDHA, la mezcla 1:1 Fe-EDTA y Fe-EDDHA y el poliflavonoide de Fe, sometidas a distintos valores de pH. Comparación con los valores teóricos obtenidos según el programa Geochem.

ferior a 1.0 y en esas condiciones, el Fe-EDDHA se rompe y el ácido EDDHA puede precipitar. El Fe queda libre en disolución, puesto que el medio es ácido. Al subir el pH a 6.0 y sobre todo hasta 7.5, el agente quelante EDDHA tiende a disolverse, mientras que el Fe tiende a precipitar, lógicamente, a mayor velocidad.

La mezcla EDTA-EDDHA presenta un buen comportamiento, con elevados porcentajes de Fe recuperado. La estabilidad relativa del Poliflavonoide-Fe es mínima (Fig. 3).

Según el programa Geochem, (Fig. 3), con Fe-EDDHA se encuentran pérdidas de Fe mayores en la prác-

tica que en la teoría. En ensayos anteriores hemos comprobado la estabilidad de Fe-EDDHA frente al pH y la presencia de otros iones competidores del Fe (Lucena *et al.*, 1988 b). La razón de la inestabilidad práctica debe estar relacionada con el procedimiento experimental y las consideraciones cinéticas ya comentadas.

Experimentos de interacción disolución-substratos

1.—Ensayos de agitación

Fe-EDTA. Apenas se aprecian diferencias entre las disoluciones a base de EDTA estudiadas frente a los suelos S-1 y S-2, (Fig. 4). El testigo

(t) ofrece pérdidas de Fe ligeramente superiores a (N) y Nc).

Se observa un mayor porcentaje de pérdidas de Fe en el suelo S-1 que en el S-2. El S-1 tiene un pH más elevado, y es más calizo que el S-2; por tanto, habrá una mayor competencia de ión Ca^{2+} con el Fe^{3+} .

En cuanto a las turbas, tanto en la comercial (T-2) como, sobre todo, en la natural (T-1a), se encuentran niveles de Fe elevados, superiores incluso a los que se añadían (Fig. 4). Esto refleja, como ya sabíamos, que ambos materiales contienen hierro (Tabla 2). T-1a tiene un pH alrededor de 4.0, por lo que la formación del quelato Fe-EDTA está muy favorecida, frente a los quelatos de los otros oligoelementos (Lindsay,

1979). Por tanto, las disoluciones que contengan quelatos de Mn, Cu y Zn, como es el caso de (t), (N) y (Nc), van a liberar el agente quelante EDTA que tenderá a formar complejo con el Fe de la turba T-1a. De ahí que el tratamiento EDTA (Nc), con un mayor contenido de Mn-EDTA (Tabla 1), sea el que mayor porcentaje de hierro soluble ofrezca y el EDTA (b), con Mn como sulfato, el que menor.

Al pH del substrato T-2, alrededor de 6.3, la formación del quelato Fe-EDTA no se halla tan favorecida con respecto a los de los otros oligoelementos. De ahí que se encuentre menos Fe que en T-1a.

La incorporación de caliza a la turba T-1a (0.5 g añadidos a 5.0 g de

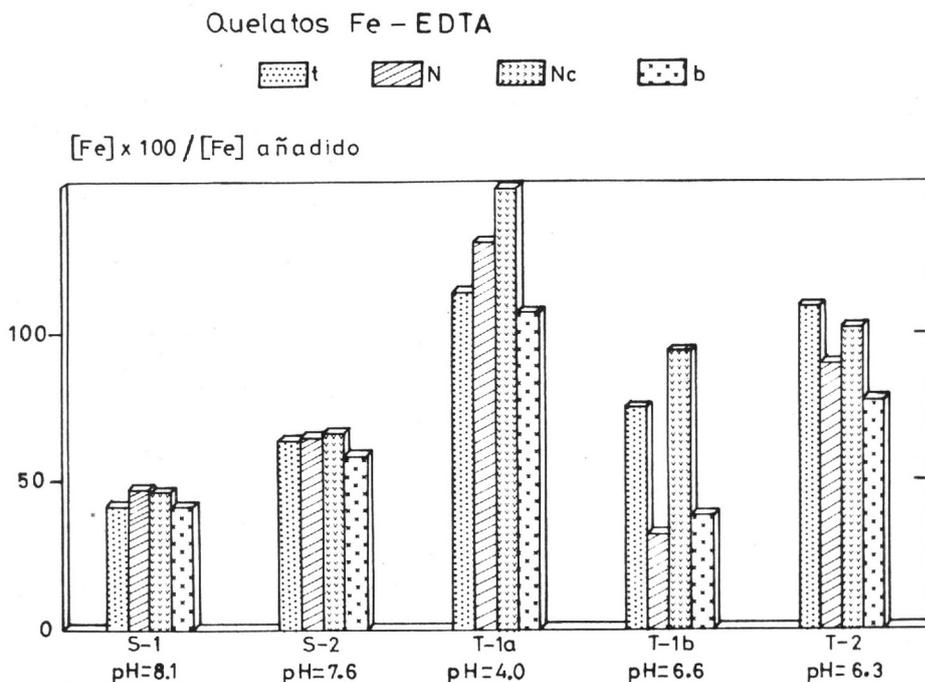


FIG. 4.—Fe soluble correspondiente a los ensayos de agitación de las disoluciones Fe-EDTA con los substratos de cultivo: suelos S-1 y S-2, turba natural (T-1a), turba natural neutralizada (T-1b) y turba comercial (T-2). Se incluye los pH de los materiales.

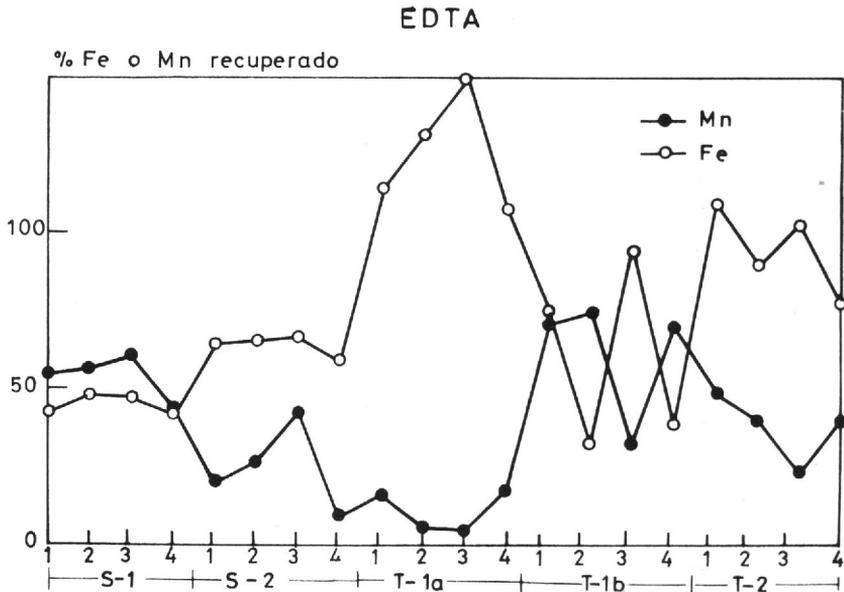


FIG. 5.—Concentraciones de Fe y Mn obtenidas en los ensayos de agitación de disoluciones Fe-EDTA (1:t, 2:N, 3:Nc y 4:b) con los substratos de cultivo estudiados.

turba), supone una reducción drástica en el Fe soluble recuperado (en EDTA (N), de 130 se pasa a 30 mg L⁻¹). El incremento del pH, de 4.0 a 6.6, y la competencia del catión Ca²⁺ serán los principales factores responsables de este comportamiento.

Efecto antagónico Fe-Mn. En la figura 5 se muestra la evolución inversa de los valores de concentración de Fe y Mn; cuando uno sube el otro baja. Esto tiene relación con lo ya comentado de la estabilidad de los quelatos de EDTA con estos dos metales y la influencia del pH. Se aprecia bien en los suelos S-1 y S-2, y mejor en las dos turbas T-1a y T-1b.

Fe-EDDHA. Los suelos S-1 y S-2 afectan poco a este quelato (Fig. 6). Sin embargo, la turba ácida T-1a reduce el Fe a la mitad del añadido.

Estos resultados deben estar relacionados con fenómenos de adsorción del agente quelante EDDHA (del quelato, sobre materiales orgánicos, ya descritos en la bibliografía (Cadahía *et al.*, 1980). La presencia de anillos aromáticos en la estructura del agente quelante explicaría la facilidad de este compuesto para ser retenido por la materia orgánica.

En T-1b, [T 1a + caliza], el porcentaje de pérdida de Fe es sensiblemente menor, posiblemente debido a la neutralización de puntos activos en la superficie de la turba.

En T-2, se obtiene más hierro del que se adicionó. Esto se explicaría por ser este material una turba tratada, aparentemente con menos capacidad de retención de EDDHA y a un pH en el que el hierro del material desplaza al Mn de su quelato.

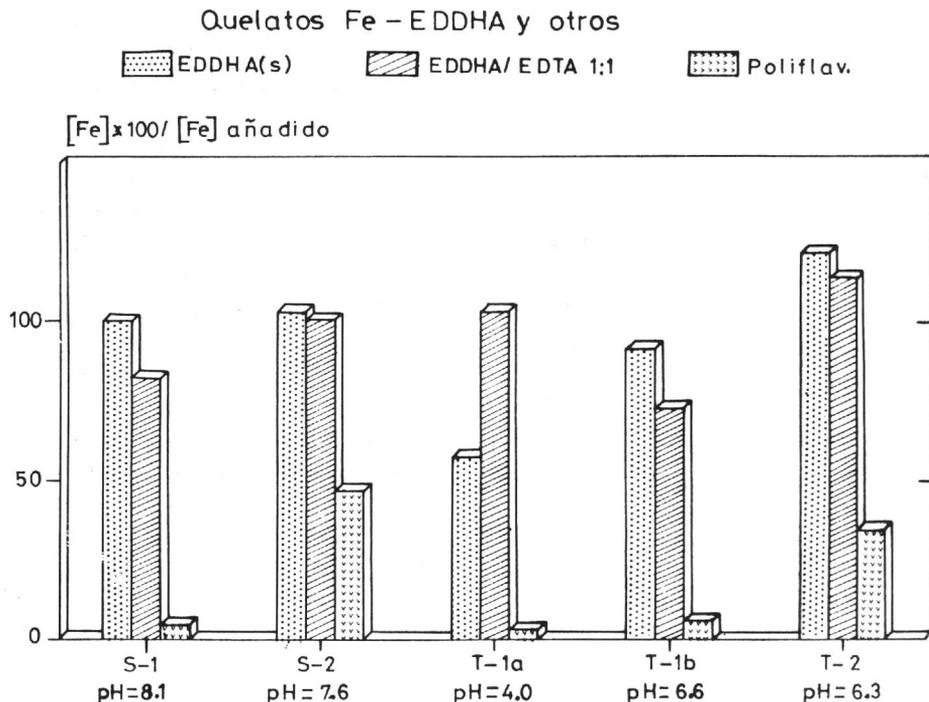


FIG. 6.—*Fe* soluble correspondiente a los ensayos de agitación de las disoluciones Fe-EDDHA, la mezcla 1:1 Fe-EDTA y Fe-EDDHA y el poliflavonoide de Fe, con los substratos de cultivo: suelos S-1 y S-2, turba natural (T-1a), turba natural neutralizada (T-1b) y turba comercial (T-2). Se incluye los pH de los materiales.

La mezcla 1:1 de Fe-EDTA/Fe-EDDHA presenta, en general, un comportamiento más compensado, con porcentajes de pérdidas de Fe relativamente inferiores a lo que se obtendría de la consideración de los dos quelatos utilizados cada uno por separado. Se sugiere la existencia de un efecto sinérgico.

El poliflavonoide-Fe es un producto muy poco estable, lo que confirma los resultados anteriores de los ensayos en disolución.

2.—Ensayos de lixiviación

En la figura 7 se muestran los resultados de Fe soluble en los extrac-

tos obtenidos por percolación de la disolución EDTA (t) a través de los substratos turba T-2, enarenado y sus fracciones, arena y (arena + M.O.). Se aprecia una evolución muy diferente en cada uno de los materiales, sobre todo, cuando la adición de Fe es diaria. El nivel de Fe es bajo en la arena, menor del que se añade (2.5 mg L^{-1} de Fe). La arena utilizada tenía reacción alcalina y presencia de caliza y sabemos que el Fe-EDTA es poco estable en esas condiciones.

En las columnas rellenas de arena + M.O.) la evolución es drástica y decreciente. La M.O. (T-2) contiene Fe que se va agotando con el tiempo. También en este caso el pH era supe-

rior a 6.5 y con presencia de caliza. En el enarenado completo, la concentración de Fe, tras un ascenso inicial, sufre una estabilización, con tendencia a igualarse con la de la disolución de riego (Fig. 7).

La consideración de las fracciones permite conocer el efecto de cada material sobre la movilidad del Fe. El suelo juega una importante función tampón, que conduce, al cabo de cierto tiempo de ensayo, a la obtención de niveles de Fe similares a los que se añaden. A este respecto también hay que destacar que la presencia de suelo en el enarenado completo hace que la velocidad de percolación sea lenta. Esto favorece un medio reductor que puede facilitar la presencia de la especie Fe (II),

de mayor solubilidad que el Fe (III) y que justificarían los niveles de Fe obtenidos en el enarenado completo.

En los percolados de turba T-2 con riego diario de Fe, en general, se obtiene una concentración de Fe notablemente superior a la que se añade. Cabe recordar que la turba utilizada contiene hierro, (Tabla 2), ya que es un producto comercial enriquecido en nutrientes.

El aporte semanal de Fe produce una tendencia lógica hacia menores concentraciones de Fe en los percolados, puesto que se añade menos hierro. Este comportamiento se refleja mejor en la turba, con una caída drástica del nivel de Fe, y con menor intensidad en el enarenado completo. La arena es el único ma-

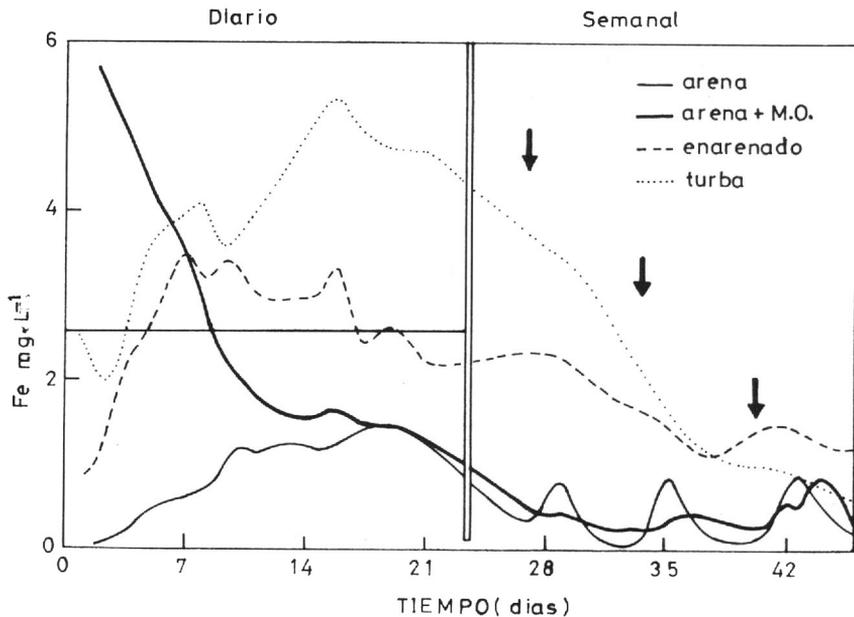


FIG. 7.—Concentración de Fe soluble en los extractos obtenidos, cinco veces por semana, por percolación de la disolución Fe-EDTA (t) a través de los distintos substratos de cultivo ensayados, y a los dos ritmos de adición de Fe, diaria y semanal. La flecha (↓) indica el día que se añade Fe.

terial que muestra los máximos correspondientes a las adiciones de Fe semanales (Fig. 7).

La aplicación de otras disoluciones de quelatos, como Fe-EDDHA y la mezcla 1:1 de Fe-EDTA y Fe-EDDHA, sobre turba y enarenado, ofrecen resultados similares a los de Fe-EDTA (datos no mostrados). Si el aporte de Fe es diario, la concentración de Fe en los percolados tiende a igualarse a la concentración de Fe de la disolución de riego. Parece establecerse un régimen estacionario, independientemente de la forma (el quelato) en que se encuentra el Fe.

Un aspecto que llama la atención es la aparente contradicción entre

los ensayos de agitación y los de lixiviación, con respecto a la estabilidad de las disoluciones de quelatos estudiadas. En los de agitación se observan diferencias entre tratamientos que en los de lixiviación apenas se aprecian.

El principal motivo de este comportamiento debe estar en las características de cada tipo de ensayo. En los de agitación, la interacción disolución-sustrato es más enérgica que en los de lixiviación. En este último caso, se establece un régimen estacionario, en un tiempo más o menos largo en función del tipo de sustrato; así se llega a alcanzar un régimen cuasi-hidropónico.

CONCLUSIONES

Las disoluciones Fe-EDDHA son estables frente a valores altos de pH y sustratos calizos; sin embargo, no se deben añadir a disoluciones madre ácidas. También disminuyen su eficacia, en cuanto al mantenimiento del Fe en disolución, cuando los sustratos son orgánicos.

Las disoluciones Fe-EDTA presentan pérdidas de Fe soluble a valores de pH superiores a 6.0. A pH más ácido y sobre sustratos orgánicos

son muy estables, pero son inestables sobre sustratos calizos.

No se encuentran diferencias notables entre los quelatos comerciales y los preparados en el laboratorio.

La mezcla 1:1 de quelatos Fe-EDTA y Fe-EDDHA mantiene, en general, mayores porcentajes de Fe en disolución que cada uno de los quelatos por separado, cuando en el sistema existen condiciones que afectan a la estabilidad de los mismos.

BIBLIOGRAFIA

- CADAHIA, C., CARPENA, O., SANCHEZ ANDREU, J. et JUAREZ, M., 1980. Incidence du pH, CaCO₃ et argile sur la stabilité des quelates en fer. Proc. Coll. Int. sur le Control de la Nutrition des Plantes Cultivées, Castelfranco Veneto, Italia.
- CADAHIA, C., 1988. Fertilización en riego por goteo de cultivos hortícolas. Ed. Unión Explosivos Rio Tinto, S. A. Madrid.
- CARPENA, O., 1957. La clorosis férrica del limonero. I. An. Edaf. Fis. Veg., 16: 259-272.

- CARPENA, O., SANCHEZ, J. A. y GUILLEN, M., 1957. La clorosis férrica del limonero II. An. Edaf. Fis. Veg., 18: 756-772.
- LINDSAY, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. (Ed.). New York.
- LINDSAY, W. L., 1984. Soil and plant relationships associated with iron deficiency with emphasis on nutrient interactions. J. Plant Nut., 7: 489-500.
- LINDSAY, W. L. and NORVELL, W. A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.
- LUCENA, J. J., GARATE, A. and CARPENA, O., 1987 a. Effect of carbon dioxide on the stability of iron chelates. J. Plant Nut., 10: 553-565.
- LUCENA, J. J., GARATE, A. and CARPENA, O., 1987 b. Iron-chelates evaluation in calcareous soil. Plant and Soil, 103: 134-138.
- LUCENA, J. J., GARATE, A. and CARPENA, O., 1988 a. Lolium multiflorum uptake of iron supplied as different synthetic chelates. Plant and Soil, 112: 23-28.
- LUCENA, J. J., GARATE, A. and CARPENA, O., 1988 b. Theoretical and practical studies on chelate-Ca-pH systems in solution. J. Plant Nut., 11: 1051-1061.
- SPOSITO, G. and MATTIGOD, S. V., 1980. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Kearney Foundation of Soil Science. Univ. of California, Riverside.
- WALLACE, A. and WALLACE, G. A., 1983. Use of synthetic chelating agents in experimental and commercial nutrient solutions. J. Plant Nut., 6: 513-525.
- WALLACE, A., WALLACE, G. A. and ABOD-ZAMZAM, 1984. Experiments in correcting iron deficiency in plants. J. Plant Nut., 7: 211-222.

Recibido: 12-12-90
Aceptado: 10-5-91