

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.

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 40°C, 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:

$$\%C_{ox} = (V_B - V_M) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{12}{4000} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{1'724}{0'77} \cdot 100$$

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, $\frac{1}{2}$ es el factor considerado al ser la sal de Mohr 0'5 N y $\frac{12}{4000}$ 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 liofilizadas 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 D₂O. 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 45°. 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, purísimo) 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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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 65°C durante 24 horas y se molió en el mortero hasta conseguir polvo fino.

Hidróxidos de Cu, Zn y Al.

Se prepararon a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, purísimo), $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ (Panreac, purísimo) y $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (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 pocos 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 65°C . 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 difracción de R-X. El equipo empleado fue un Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002, con radiación monocromática de Cu ($\lambda=1'540598 \text{ \AA}$). Las condiciones de trabajo fueron de 45 KV y 35 mA. La recogida de datos de intensidad se llevó a cabo cada $0'1^\circ$ (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 70° .

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

Por otro lado, del análisis mediante espectroscopia de ¹³C-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 ¹³C-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

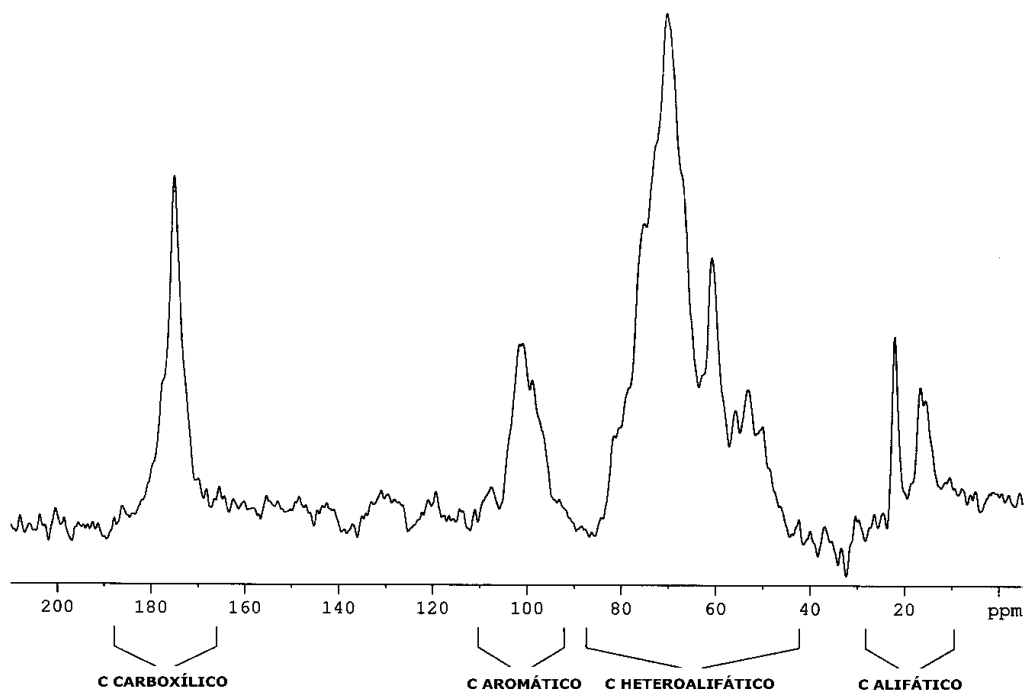


Fig.VI.1. Espectro de ^{13}C -RMN correspondiente a la fracción AF de SH1.

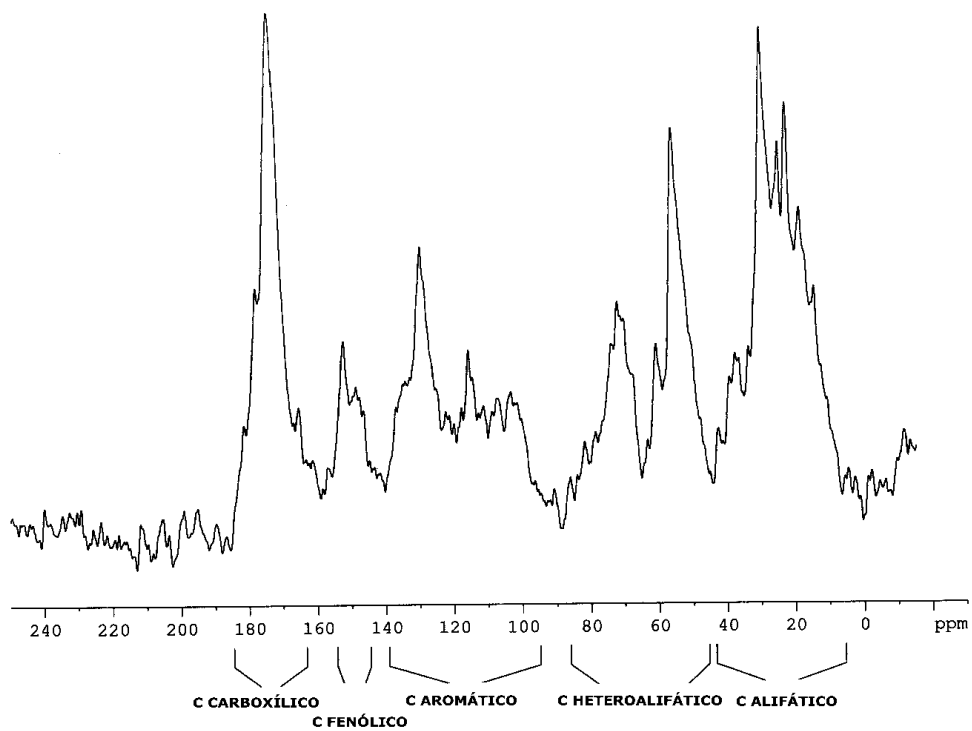


Fig.VI.2. Espectro de ^{13}C -RMN correspondiente a la fracción AF de SH2

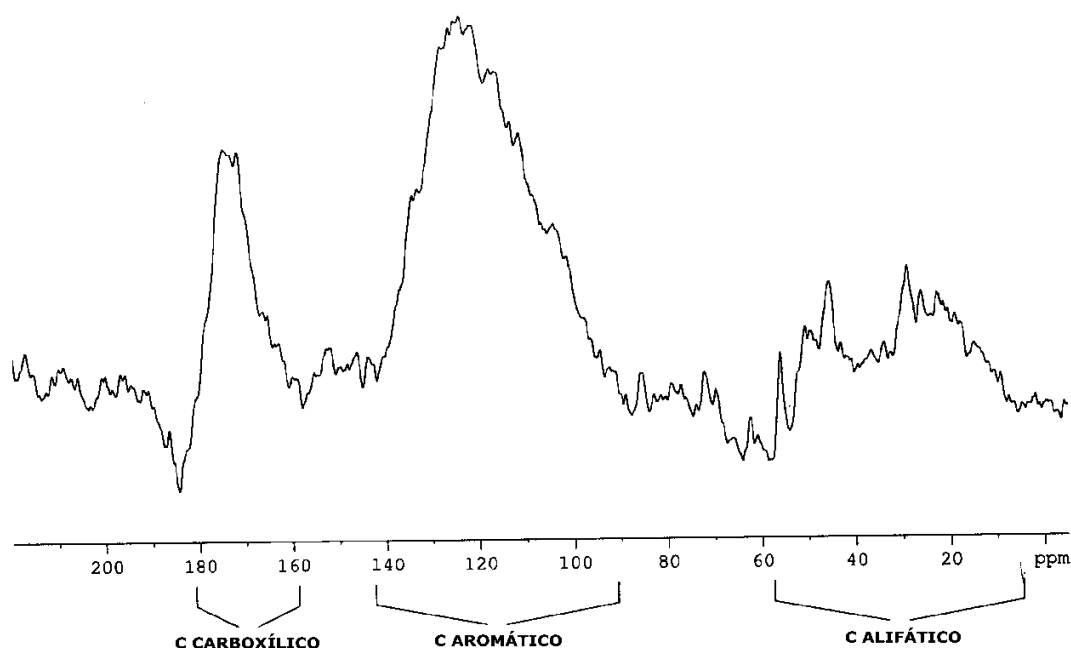


Fig.VI.3. Espectro de ^{13}C -RMN correspondiente a la fracción AH de SH1.

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	4'8·10 ⁻³
Zn	0'5	4'5·10 ⁻³

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 (H₂O)	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
P₂O₅ (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 CuSO₄ 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)

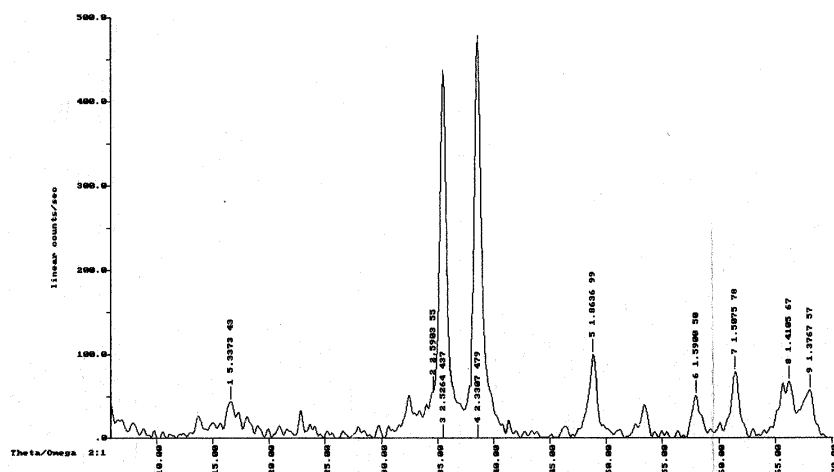


Fig.VI.4. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Cu sintetizado en el laboratorio.

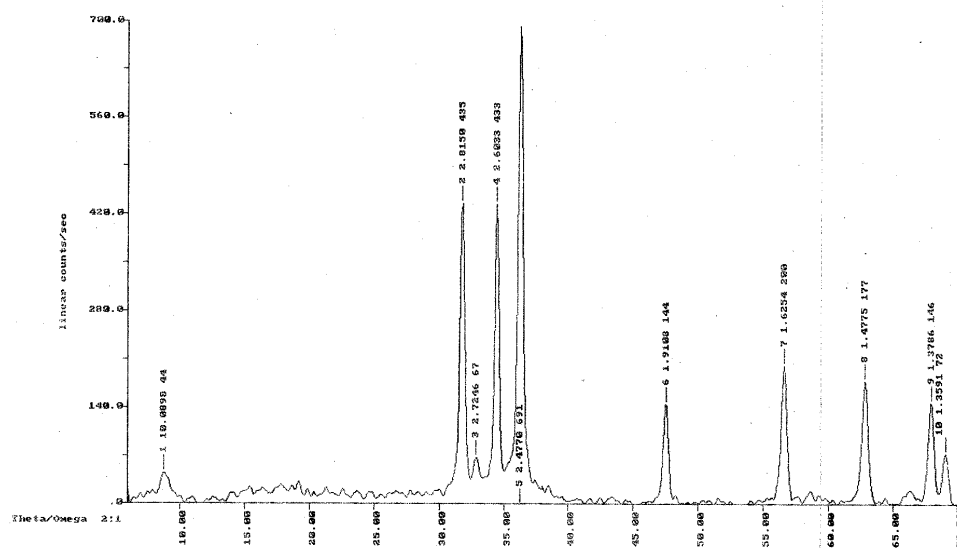


Fig.VI.5. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Zn sintetizado en el laboratorio.

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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ se ha obtenido una fase cristalina que corresponde a la presencia del mineral $\text{Al}(\text{OH})_3$ (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).

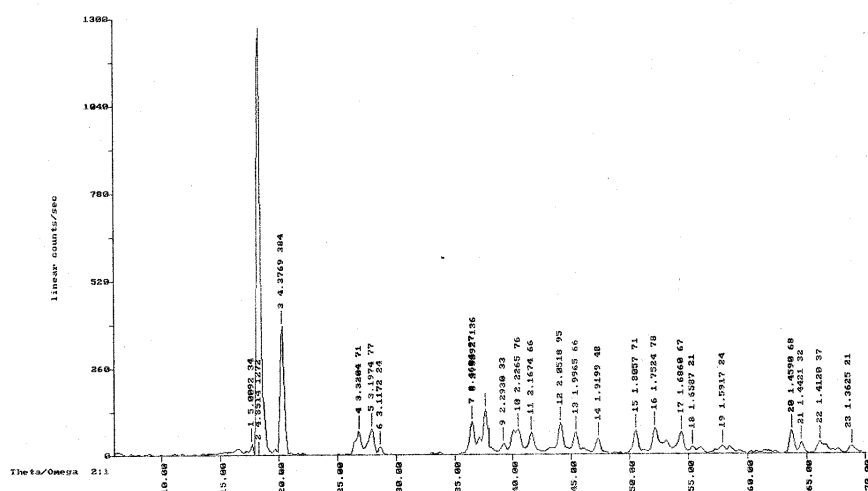


Fig.VI.6. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Al sintetizado en el laboratorio.

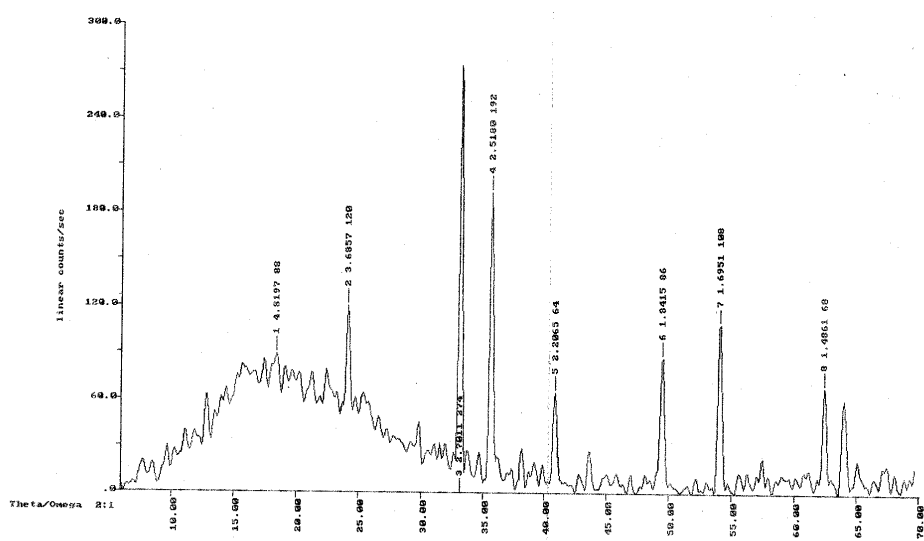


Fig.VI.7. Diagrama de difracción de rayos X del compuesto de Fe_2O_3 (hematita) de Panreac.

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 ($3'58 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de Fe) 0'149 g FeEDDHA/L	10mL	10mL	--
Disolución de SH 0'149 g/L	--	10mL	10mL
H₂O	10mL	--	10mL

Las muestras se sometieron a agitación durante 24, 48, 96, 168 y 360 horas, a 25°C 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:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_0 - \frac{a \cdot t}{b + t} \quad (\text{VI.1})$$

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 ∞:

$$[\text{Fe}]_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} [\text{Fe}]_0 - \frac{a \cdot t}{b + t} = [\text{Fe}]_0 - a \quad (\text{VI.2})$$

Dado que $[\text{Fe}]_0$ es la concentración inicial, a debe ser la concentración de Fe que se ha perdido en la disolución cuando se alcanza el equilibrio ($[\text{Fe}]_{\text{des}}$).

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:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_0 - \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}} \cdot t}{b + t} = [\text{Fe}]_0 - \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}} \cdot b}{2b} = [\text{Fe}]_0 - \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}}}{2} \quad (\text{VI.3})$$

Si $[\text{Fe}]_{\text{des}}$ 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 $[\text{Fe}]_{\text{des}}$. De esta forma b se define como $\tau_{1/2}$, y la ecuación (VI.1) queda como:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_0 - \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}} \cdot t}{\tau_{1/2} + t} \quad (\text{VI.4})$$

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.

$$v = \frac{d[\text{Fe}]}{dt} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}} \cdot \tau_{1/2}}{(\tau_{1/2} + t)^2} \quad (\text{VI.5})$$

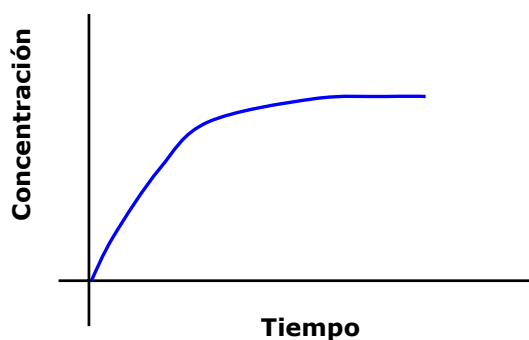
A partir de la ecuación (VI.5) se puede determinar el valor de la velocidad inicial (V_0).

$$v_0 = \frac{[\text{Fe}]_{\text{des}}}{\tau_{1/2}} \quad (\text{VI.6})$$

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 H₂O 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:

$$[\text{Elemento}] = \frac{[\text{Elemento}]_{\text{eq}} \cdot t}{\tau_{1/2} + t} \quad (\text{VI.7})$$

donde t corresponde al tiempo en horas, [Elemento] es la concentración de elemento presente en la disolución, [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 [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.

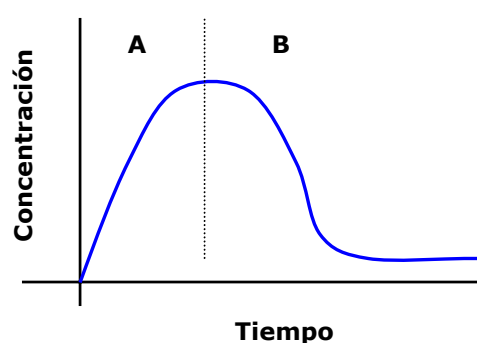
$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{[\text{Elemento}]_{\text{eq}} \cdot \tau_{1/2}}{(\tau_{1/2} + t)^2} \quad (\text{VI.8})$$

A partir de la ecuación (VI.8) se puede obtener el valor de la velocidad inicial (v_0) y el valor de la velocidad cuando $t = \tau_{1/2}$:

$$v_0 = \frac{[\text{Elemento}]_{\text{eq}}}{\tau_{1/2}} \quad (\text{VI.9})$$

$$V_{\tau_{1/2}} = \frac{[\text{Elemento}]_{\text{eq}}}{4 \cdot \tau_{1/2}} \quad (\text{VI.10})$$

➤ **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 siguiente ecuación hiperbólica:

$$[\text{Elemento}] = \left(\frac{c \cdot t}{t - d} \right) \quad (\text{VI.11})$$

donde $[\text{Elemento}]$ 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 ($[\text{Elemento}]_{\text{eq}}$):

$$[\text{Elemento}]_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{c \cdot t}{t - d} = c \quad (\text{VI.12})$$

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 ($[\text{Elemento}]_{\text{eq}}$), lo que definimos como σ :

$$\mathbf{t} = \frac{2 \cdot [\mathbf{Elemento}]_{\text{eq}} \cdot \mathbf{d}}{[\mathbf{Elemento}]_{\text{eq}}} = 2\mathbf{d} = \sigma \quad (\text{VI.13})$$

De este modo la ecuación (VI.11) queda como:

$$[\mathbf{Elemento}] = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\text{eq}} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{t} - \frac{\sigma}{2}} \quad (\text{VI.14})$$

Por otro lado, la velocidad con que el elemento se pierde en la disolución se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\mathbf{v} = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\text{eq}} \cdot \frac{\sigma}{2}}{\left(\mathbf{t} - \frac{\sigma}{2}\right)^2} \quad (\text{VI.15})$$

La velocidad inicial, es la velocidad a $t=0$, la cual se calcula sustituyendo este valor en la ecuación (VI.15):

$$\mathbf{v}_0 = \frac{[\mathbf{Elemento}]_{\text{eq}}}{\frac{\sigma}{2}} \quad (\text{VI.16})$$

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 interactuado 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 prácticamente 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 Álvarez-Fernández et al. (2002).

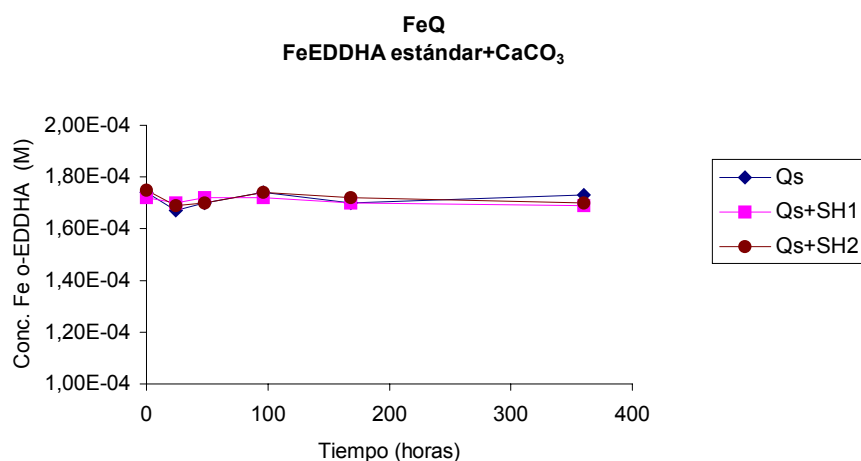


Fig.VI.8. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con CaCO_3 .

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).

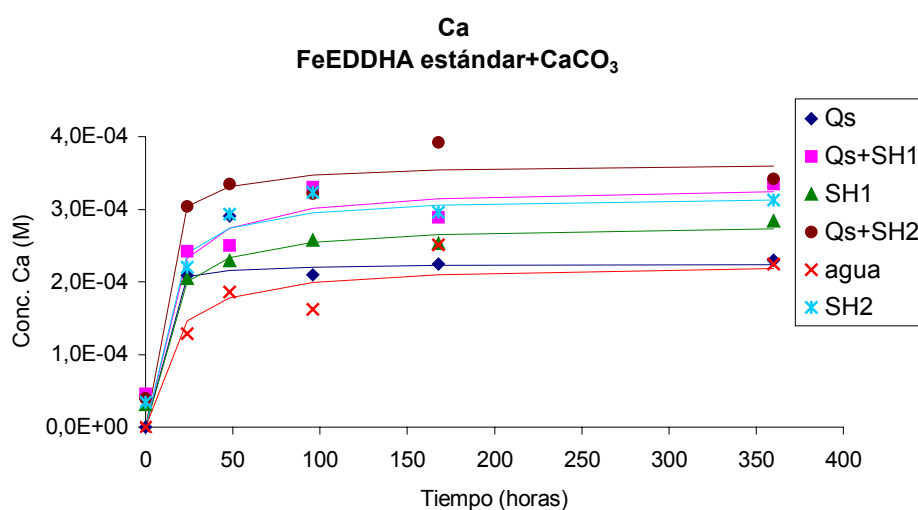


Fig.VI.9. Evolución de la concentración Ca solubilizado tras la interacción de Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua con CaCO₃, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.7. Parámetros cinéticos de la interacción con CaCO₃. Ca total.

Muestra	[Ca] _{eq} (M)x10 ⁴	τ _{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
H₂O	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 $[\text{Ca}]_{\text{eq}}$ 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 estadísticas 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 $[\text{Ca}]_{\text{eq}}$ 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 $[\text{Ca}]_{\text{eq}}$ 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 húmicas (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).

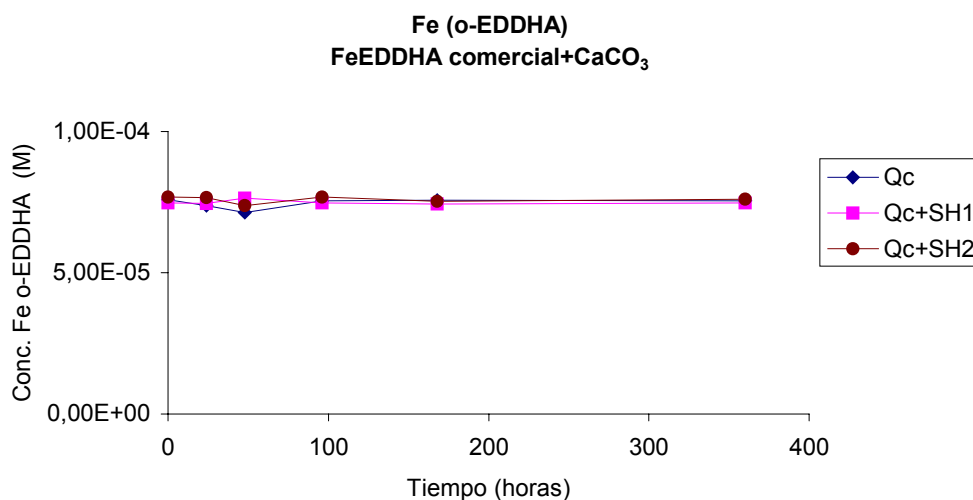


Fig.VI.10. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con CaCO_3 .

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.

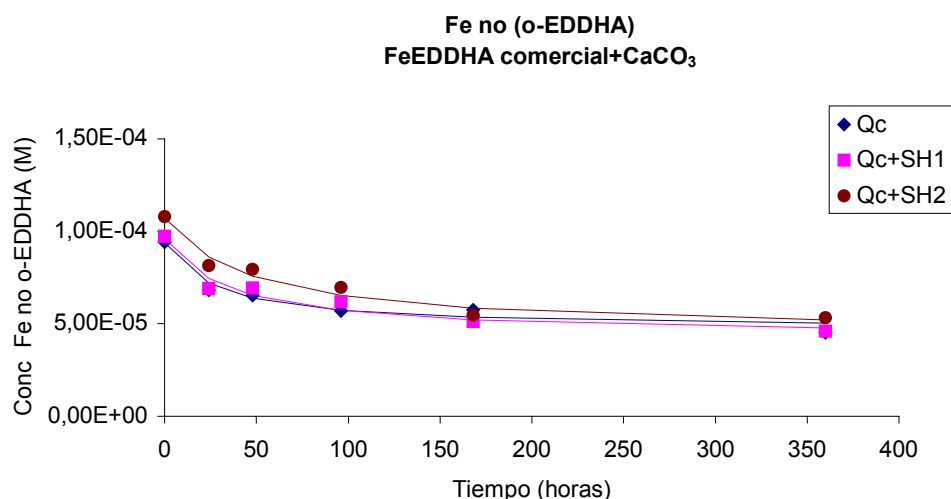


Fig.VI.11. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con CaCO₃.

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 CaCO₃

Muestra	[Fe] ₀ (M) x10 ⁵	[Fe] _{des} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁵	τ _{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 CaCO₃, 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 CaCO₃.

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 (H₂O) (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.

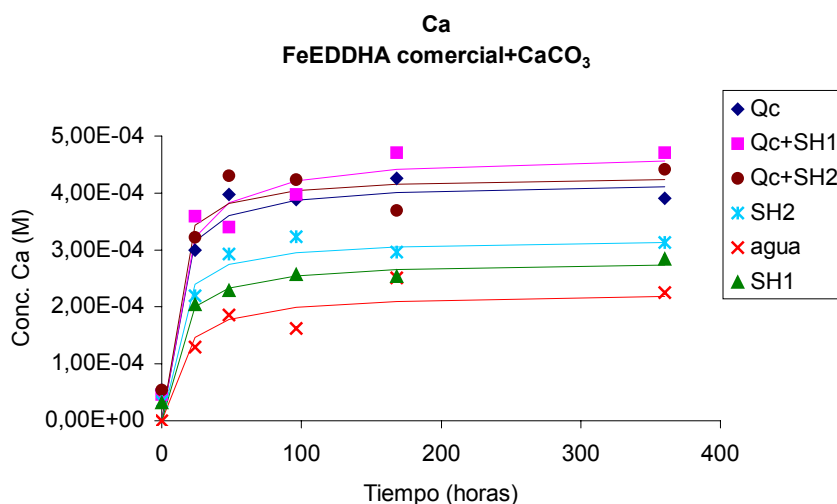


Fig.VI.12. Evolución de la concentración Ca solubilizado tras la interacción de Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua con CaCO₃, con el paso del tiempo.

A diferencia del comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la concentración de Ca²⁺ 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

CaCO₃ provocando la formación de quelatos de Ca y en consecuencia, aumentado la solubilidad de este nutriente en el medio.

Tabla.VI.9. Parámetros cinéticos de la interacción con CaCO₃. Ca total.

Muestra	[Ca] _{eq} (M)x10 ⁴	τ _{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 ₂ O	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 τ_{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 CaCO₃ 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

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 CaCO₃, el contenido de Fe (o-EDDHA) permanece prácticamente constante durante las 360 horas del ensayo de agitación (Tabla.IX.28 del Anexo.IX.3).

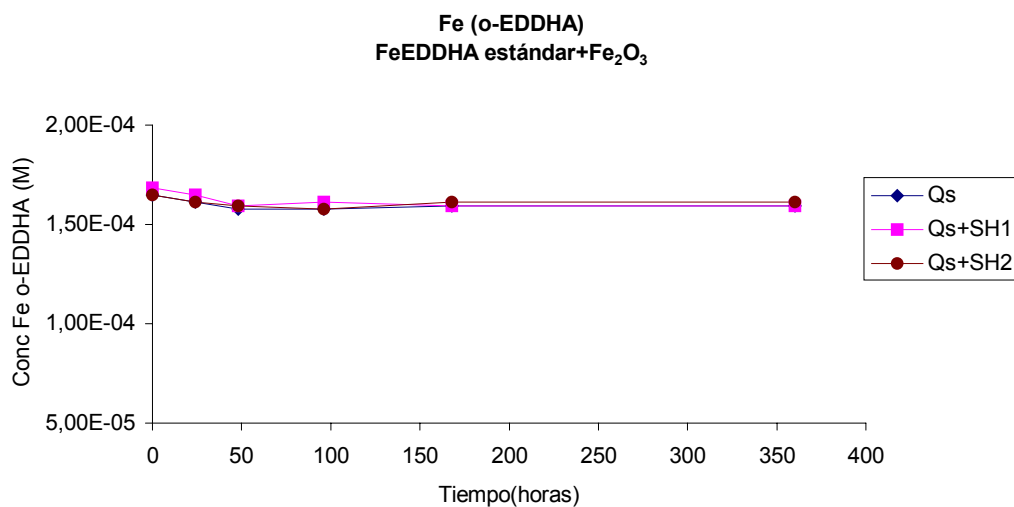


Fig.VI.13. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

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 Albuizio et al. (1994), Brun

et al. (1994), Varanni y Pinton (1995), Chen (1996), Olmos (1998), Cesco et al. (2000) y Varanini y Pinton (2000).

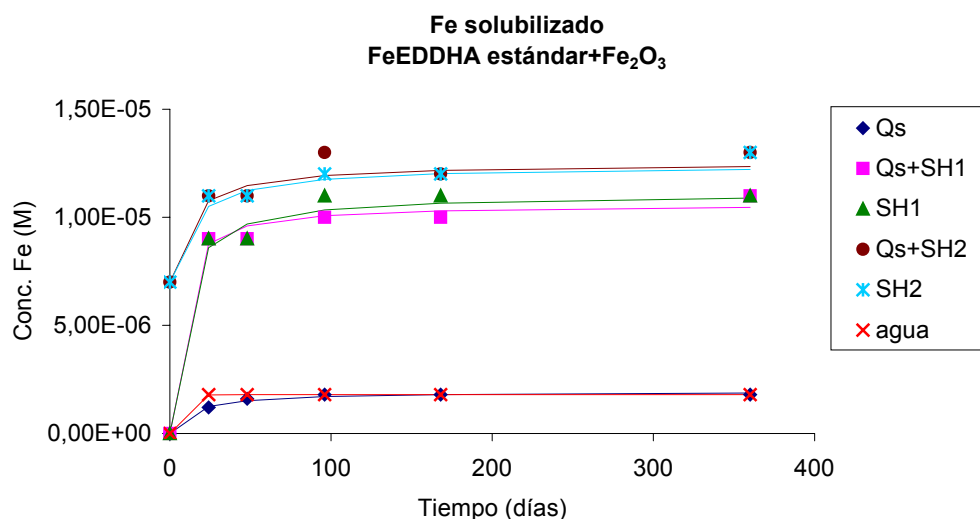


Fig.VI.14. Evolución de la concentración Fe solubilizado tras la interacción de Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

Tabla.VI.11. Parámetros cinéticos de la interacción con Fe₂O₃. Fe no (o-EDDHA).

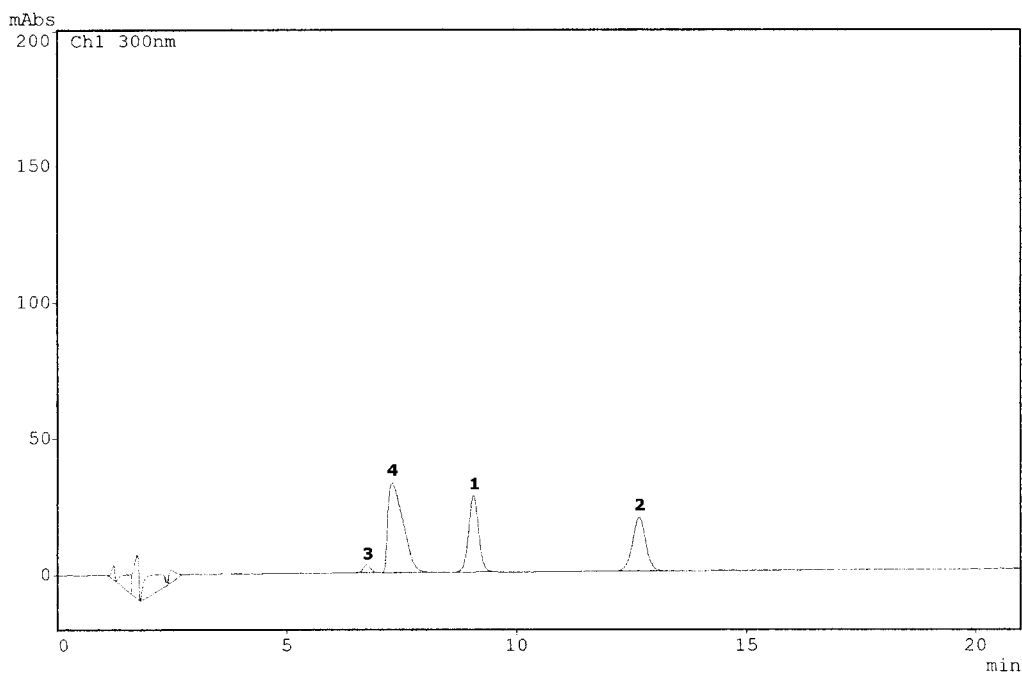
Muestra	[Fe] _{eq} (M)x10 ⁵	τ _{1/2} (h)	V ₀ (M/h) x10 ⁶	R ²
Qs	0'193 ± 0'006	0'13 ± 0'03	15 ± 4	0'9899
Qs+SH1	1'06 ± 0'03	5 ± 2	2'0 ± 0'9	0'9933
Qs+SH2	1'3 ± 0'1	11 ± 6	1'2 ± 0'7	0'9611
SH1	1'11 ± 0'04	7 ± 2	1'6 ± 0'5	0'9899
SH2	1'24 ± 0'04	13 ± 4	1'0 ± 0'3	0'9875
H₂O	0'1798 ± 0'0003	0'14 ± 0'07	13 ± 6	0'9999

Cabe señalar que la concentración de Fe solubilizada 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.

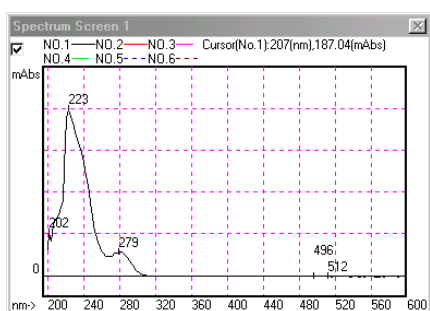
A la vista de los valores de $\tau_{1/2}$ obtenidos durante el proceso de solubilización del Fe en las diferentes muestras en estudio se deduce que la presencia de sustancias húmicas en las disoluciones SH1, SH2 y en las mezclas Qs+SH1 y Qs+SH2 ha provocado un incremento significativo del valor de este parámetro con respecto al blanco (Tabla.VI.11), no encontrando diferencias estadísticas 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 interactuado 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).

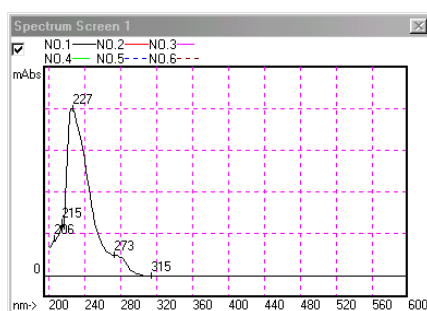
Del análisis de los espectros UV-Vis realizados a los picos 3 y 4 (Fig.VI.15), se llega a la conclusión de que no deben corresponder a ningún compuesto de Fe ya que en dichos espectros no se observa ningún máximo de absorbancia en la zona de 480 nm. En consecuencia, estos picos deben ser producidos por 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	$1'77 \cdot 10^{-4}$
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 interactuado 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).

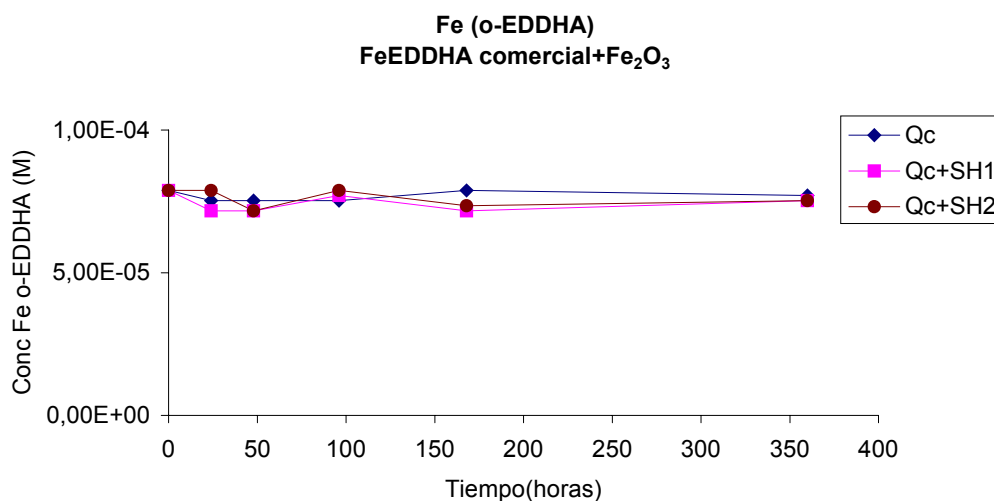


Fig.VI.16. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

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, aumentando la concentración de este nutriente en disolución.

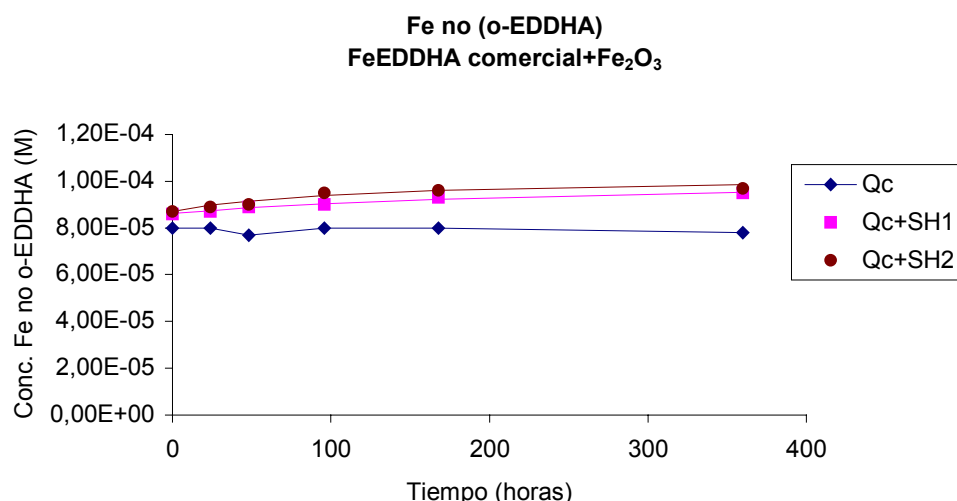


Fig.VI.17. Evolución de la concentración Fe solubilizado tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con óxido de Fe amorfo, con el paso del tiempo.

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:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_0 + \left(\frac{[\text{Fe}]_{\text{sol}} \cdot t}{\tau_{1/2} + t} \right)$$

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 τ_{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 Fe₂O₃.

Muestra	[Fe] ₀ (M) x10 ⁵	[Fe] _{sol} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M)x10 ⁵	τ _{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
H₂O	0'00	0'1798± 0'0003	--	0'14 ± 0'07	130 ± 60	0'9999

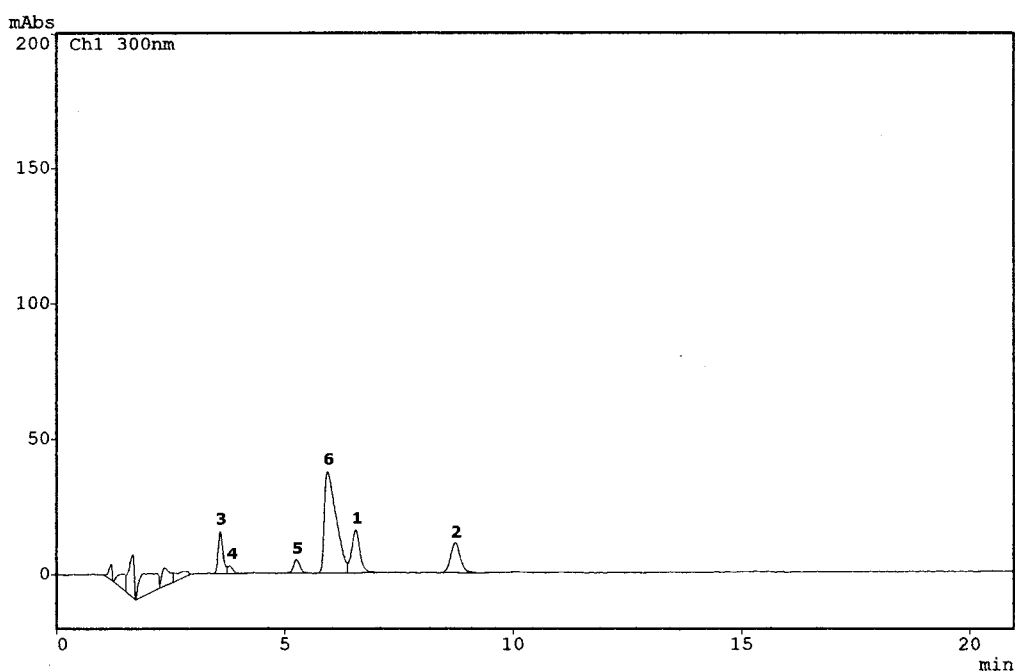
En relación al valor de τ_{1/2} destacar que tanto en SH1 y SH2 como en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2, el valor de este parámetro es muy superior al del blanco. Sin embargo, a diferencia del comportamiento observado para el FeEDDHA estándar, la presencia del quelato comercial en Qc+SH1 y Qc+SH2 ha provocado un importante incremento del valor de τ_{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 τ_{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 estadísticas entre estas dos muestras (Tabla.VI.12). Este mismo

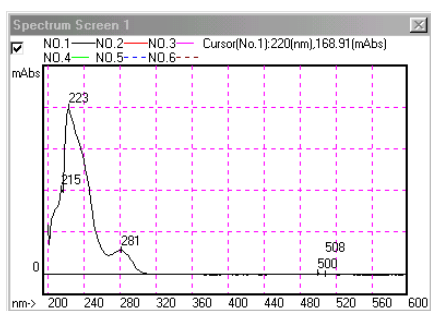
comportamiento también se observa en las disoluciones SH1 y SH2 (Tabla.VI.12).

Por otro lado, cuando se analizan los cromatogramas de HPLC de las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado 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 interactuado con óxido de Fe amorfo (Fig.VI.15), los cuales puedan ser debidos a diferentes impurezas procedentes de la síntesis del óxido.

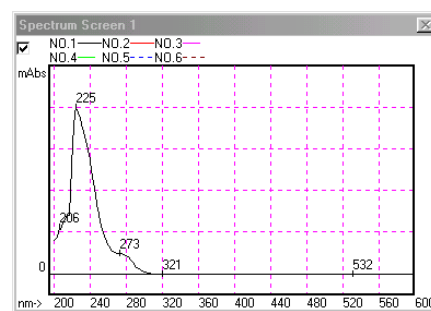
Con respecto a la evolución de los agentes quelantes no (o-EDDHA) que contiene el quelato comercial, señalar que permanecen estables tras 360 horas de interacción, de lo que se deduce que al contrario de lo ocurrido para con CaCO_3 , estos compuestos apenas presentan reactividad frente el óxido de Fe 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	$8'35 \cdot 10^{-5}$
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 interactuado 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 Q_s , Q_s+SH_1 y Q_s+SH_2 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 isoelectrico (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 isoelectrico 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 superficie 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.

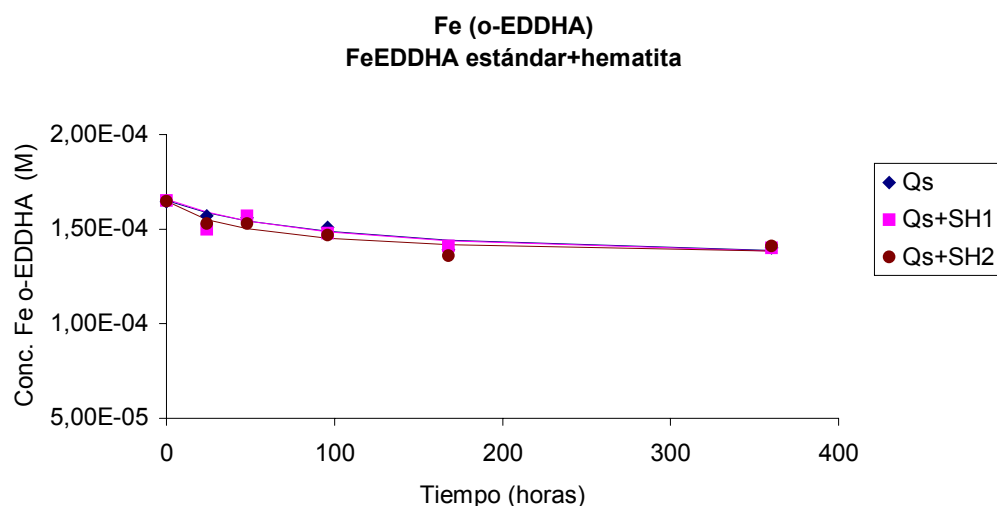


Fig.VI.19. Evolución de la concentración Fe (o-EDDHA) tras la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

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	τ _{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

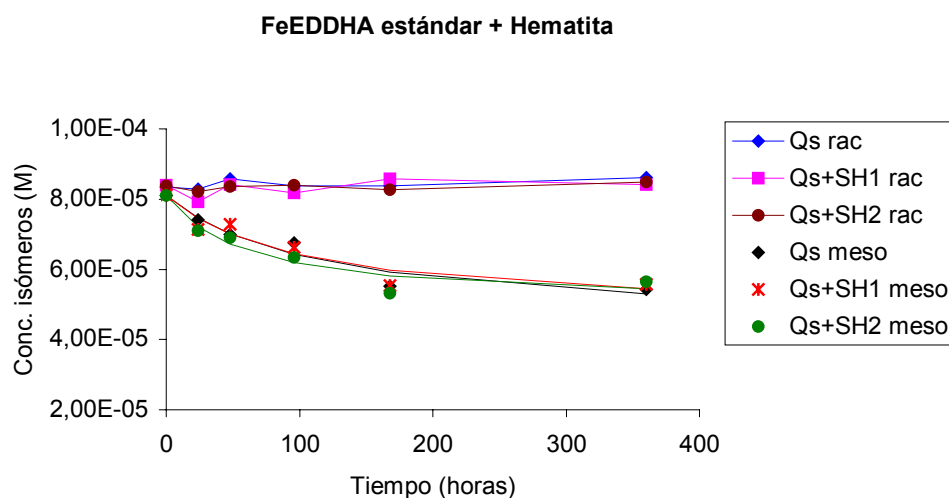


Fig.VI.20. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con hematita.

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	τ _{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

Quando 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 τ_{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).

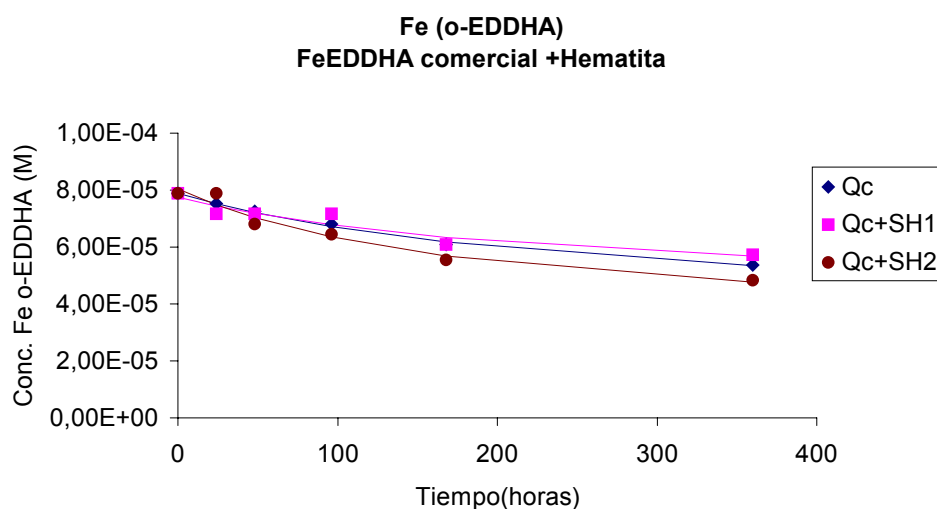


Fig.VI.21. Evolución de la concentración Fe quelado tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

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	τ _{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

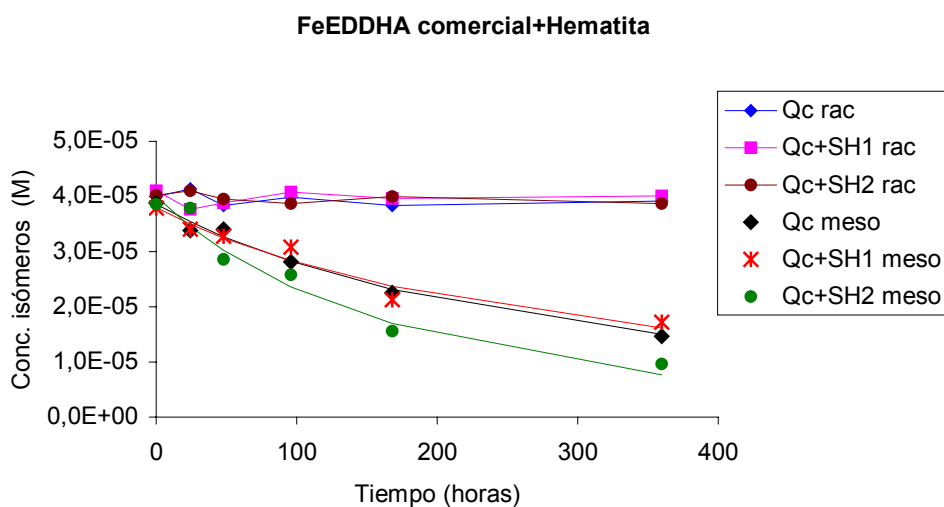


Fig.VI.22. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con hematita.

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	τ _{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

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 contraste 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 τ_{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 τ_{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 τ_{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).

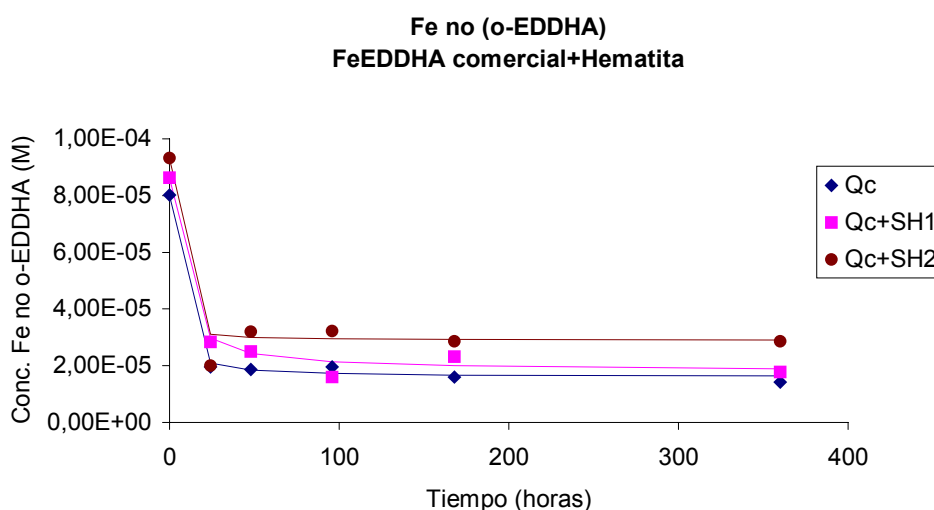


Fig.VI.23. Evolución de la concentración Fe no (o-EDDHA) tras la interacción de Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 con hematita, con el paso del tiempo.

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 superficie 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 pérdidas 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).

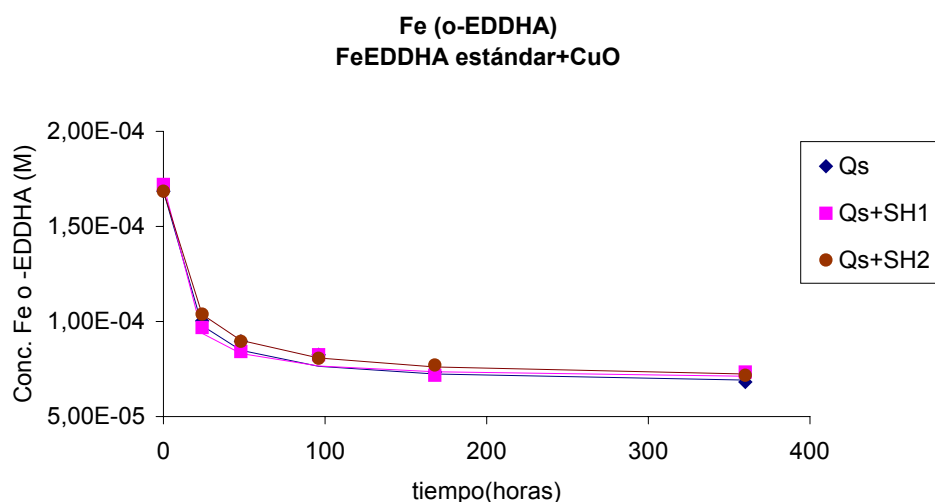


Fig.VI.24. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

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	τ _{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

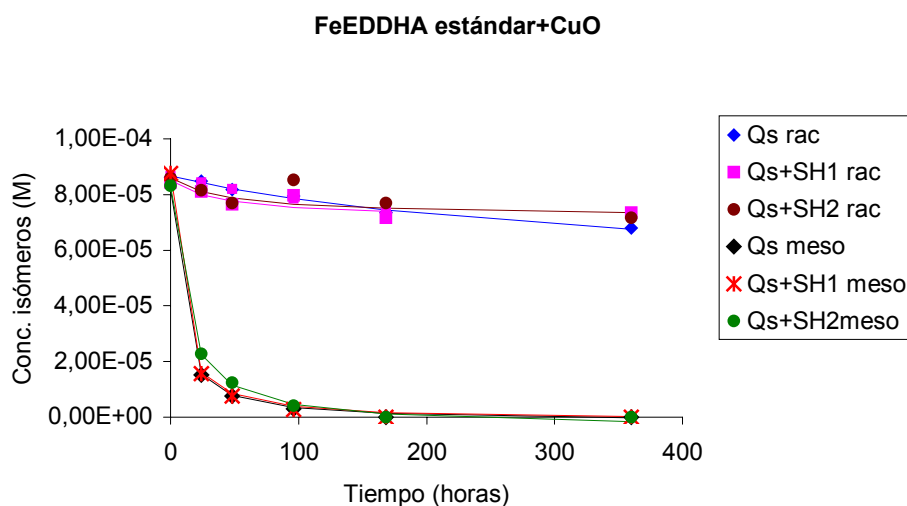


Fig.VI.25. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

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] _o (M) x10 ⁵	[Fe] _{desc} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁵	τ _{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

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 τ_{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 τ_{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 interactuado 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.

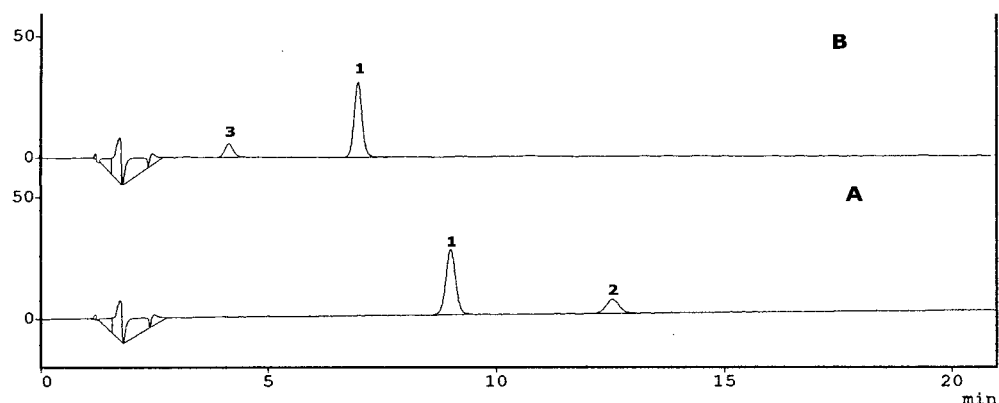
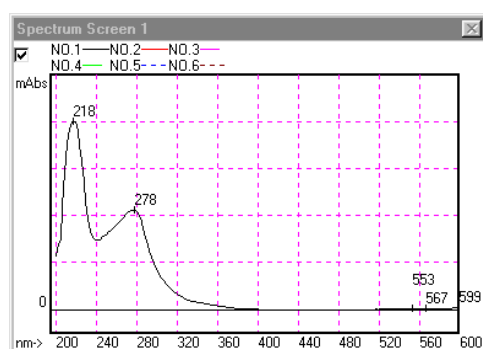


FIGURA A 24 h	Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
	1	d,l-racémico	9'0	399779	$7'80 \cdot 10^{-5}$
	2	meso	15'5	111260	$2'17 \cdot 10^{-5}$
	1+2	Total	--	511039	$9'97 \cdot 10^{-5}$
FIGURA B 168 h	Pico	Isómero	Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
	3	--	3'6	41181,5	--
	1	d,l-racémico	6'9	392745	$7'31 \cdot 10^{-5}$



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-racémico; 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 Q_s , Q_s+SH1 y Q_s+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).

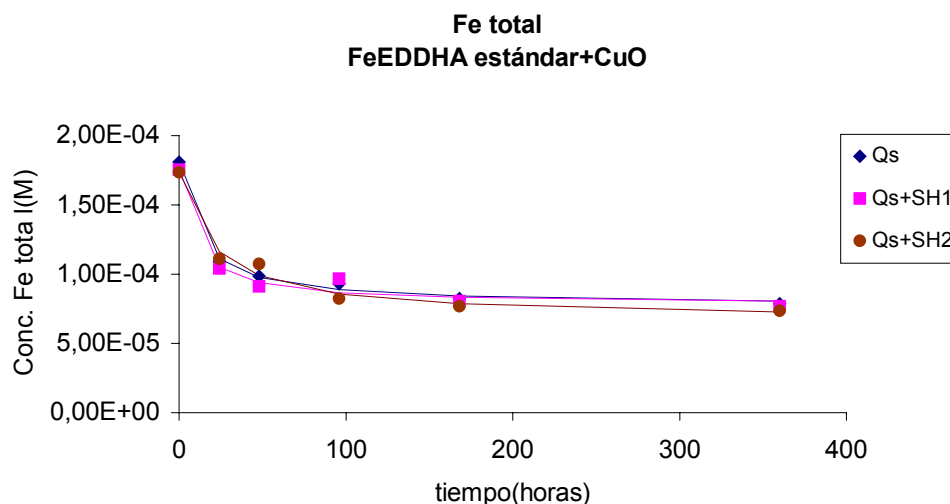


Fig.VI.27. Variación de la concentración de Fe total frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

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	τ _{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).

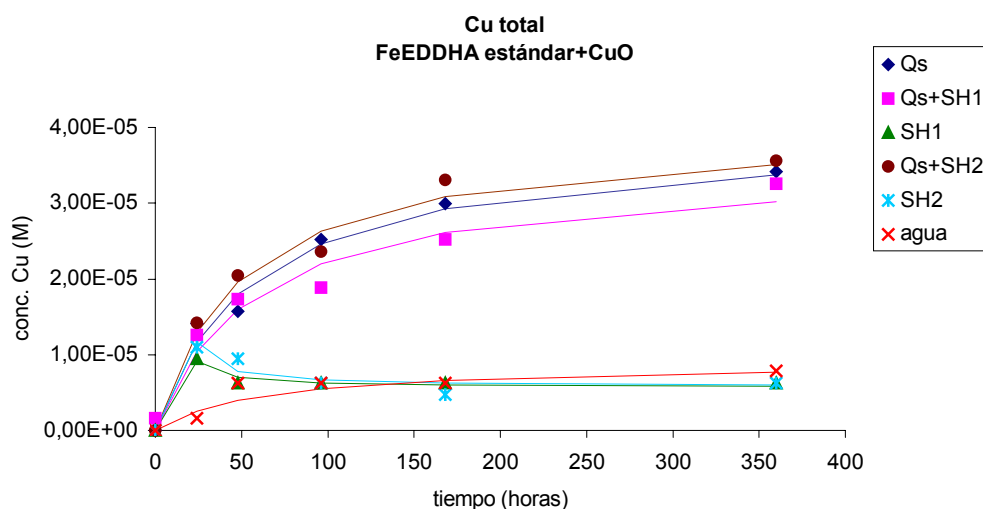


Fig.VI.28. Variación de la concentración de Cu frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con óxido de Cu.

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	τ _{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 ₂ O	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 τ_{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 pérdida 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 estadísticamente 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.

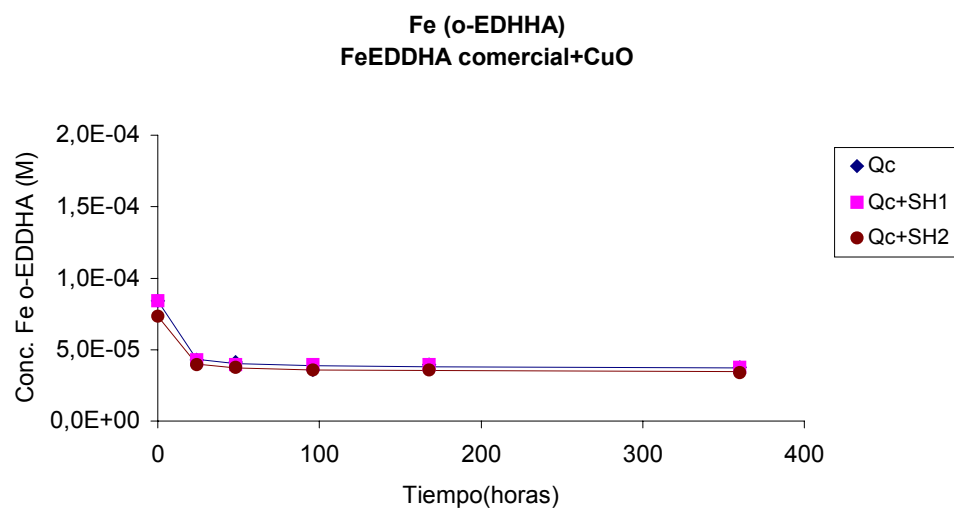


Fig.VI.29. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

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	τ _{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

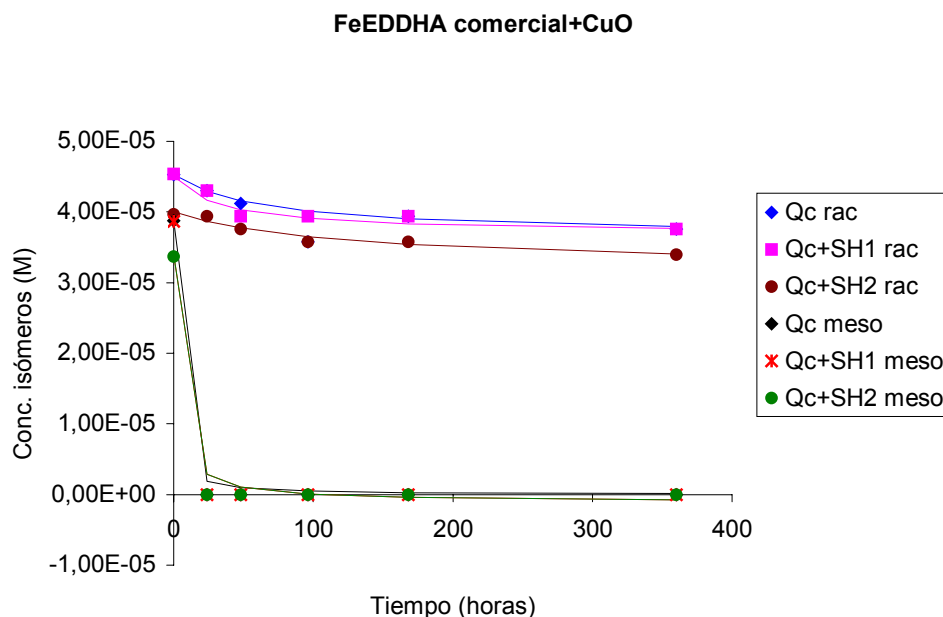


Fig.VI.30. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

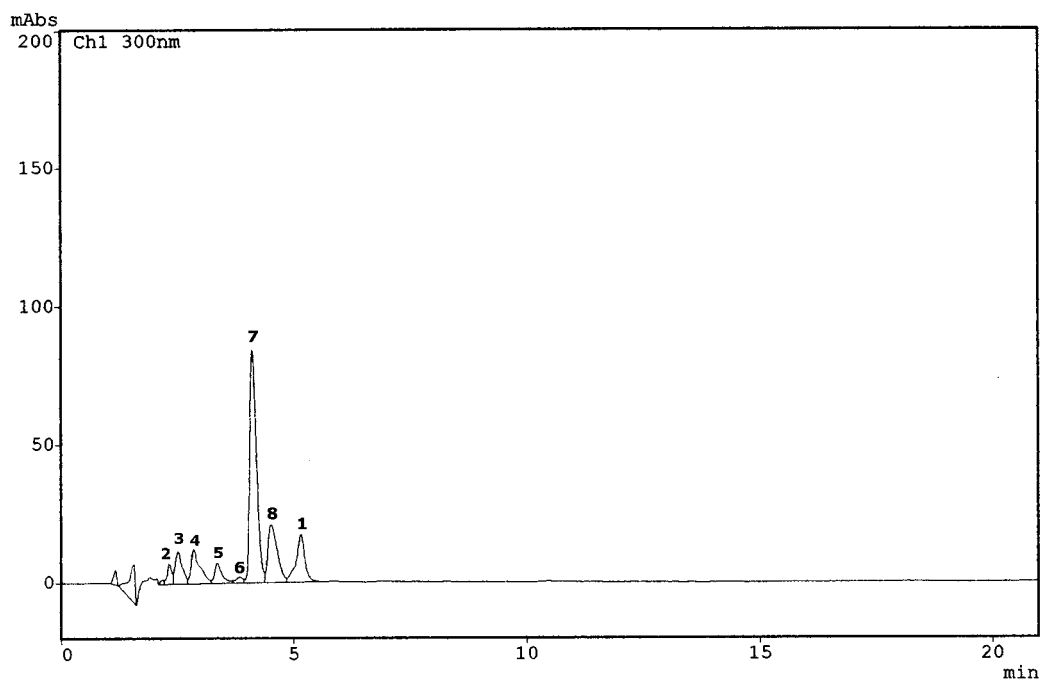
Tabla.VI.23. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe en forma de d,l-racémico y meso para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 tras interacción con CuO.

Muestra	[Fe] ₀ (M) x10 ⁵	[Fe] _{desc} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁵	τ _{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.

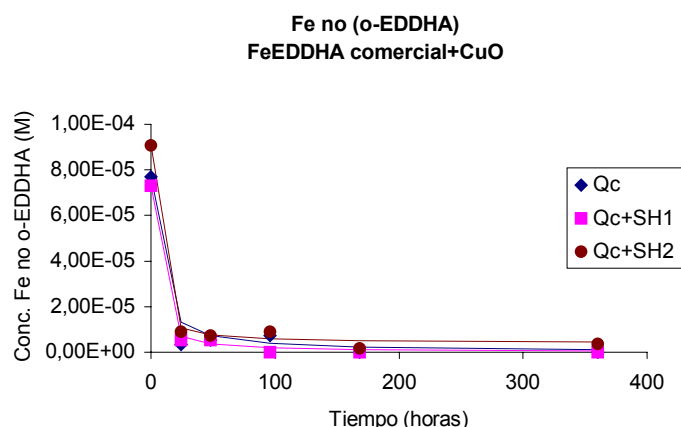


Fig.VI.32. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Cu.

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.

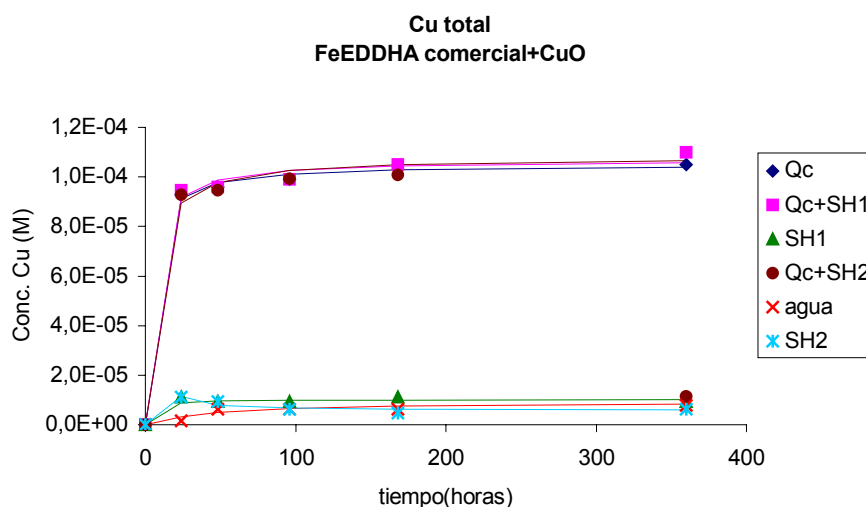


Fig.VI.33. Variación de la concentración de Cu frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con óxido de Cu.

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) $\times 10^4$	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) $\times 10^5$	R^2
Qc	$1'05 \pm 0'01$	$3'6 \pm 0'7$	$2'9 \pm 0'6$	0'9982
Qc+SH1	$1'07 \pm 0'02$	4 ± 1	$2'7 \pm 0'7$	0'9945
Qc+SH2	$1'08 \pm 0'4$	5 ± 2	2 ± 2	0'9850
SH1	$0'057 \pm 0'03$	--	$0'06 \pm 0'02$	0'9816
SH2	$0'058 \pm 0'006$	--	$0'05 \pm 0'03$	0'9229
H ₂ O	$0'09 \pm 0'01$	61 ± 22	$0'015 \pm 0'007$	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, precipitando 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 interactuado 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 pensar que es la superficie del óxido la que actúa 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).

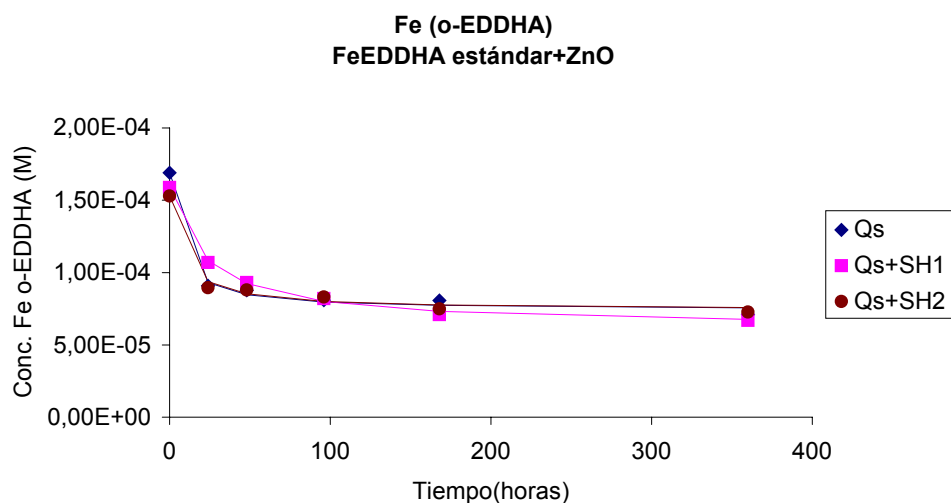


Fig.VI.34. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

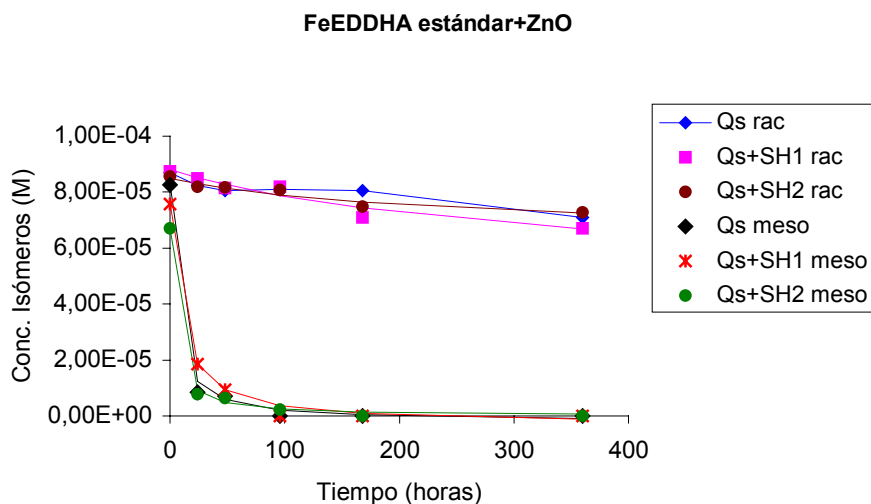


Fig.VI.35. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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] _o (M) x10 ⁴	[Fe] _{desc} (M) x10 ⁴	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁴	τ _{1/2} (h)	V _o (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 τ_{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 τ_{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	τ _{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 asociada 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.

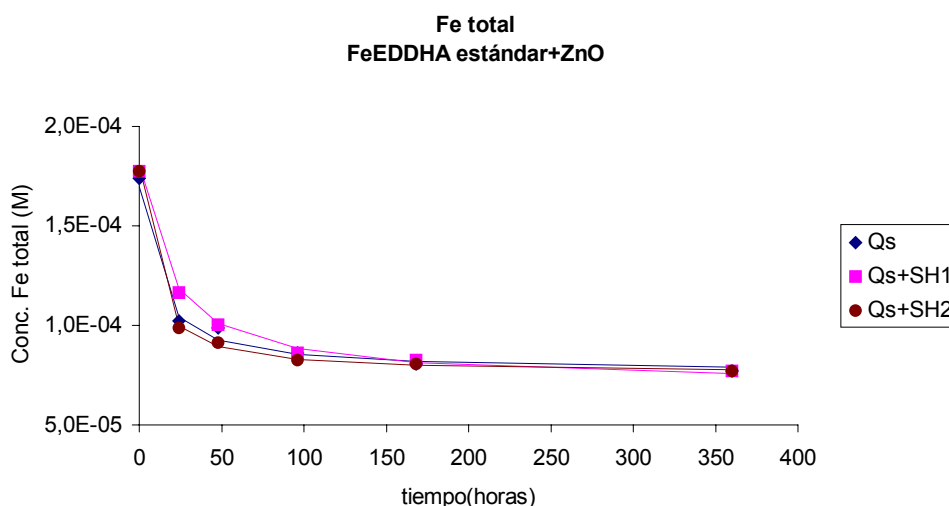


Fig.VI.36. Variación de la concentración de Fe total frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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 precipitará en forma de óxido, ya que las pérdidas 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) $\times 10^4$	$[Fe]_{desc}$ (M) $\times 10^4$	$[Fe]_{eq}$ (M) $\times 10^4$	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) $\times 10^5$	R^2
Qs	1'74 \pm 0'04	0'98 \pm 0,04	0'77 \pm 0'05	10 \pm 2	1'0 \pm 0'2	0'9934
Qs+SH1	1'77 \pm 0'01	1'05 \pm 0,02	0'72 \pm 0'03	17 \pm 1	0'62 \pm 0'05	0'9993
Qs+SH2	1'77 \pm 0'02	1'01 \pm 0,02	0'76 \pm 0'04	7'4 \pm 0'8	1'4 \pm 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).

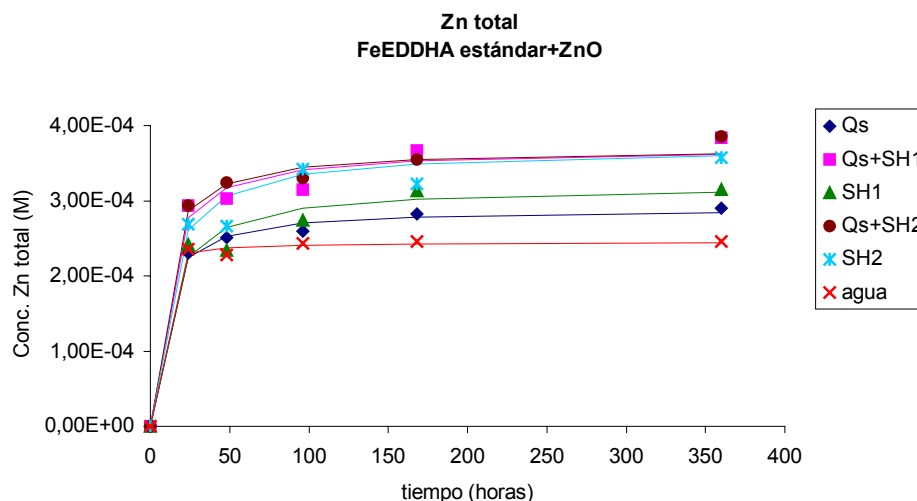


Fig.VI.37. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qs, Q+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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	τ _{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 ₂ O	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 desaparecido 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).

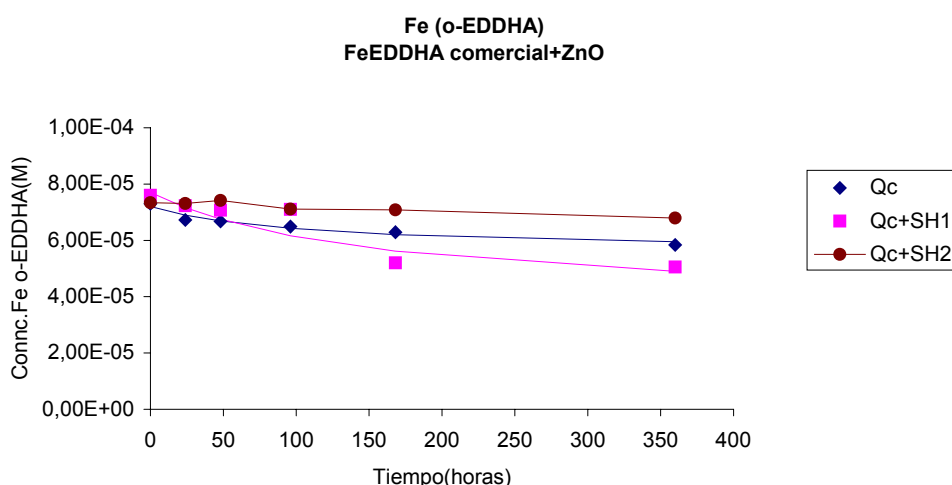


Fig.VI.38. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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 sustancia húmica SH2 evita la descomposición que el quelato comercial sufre tras la interacción 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 pérdidas 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	τ _{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	∞	--	--

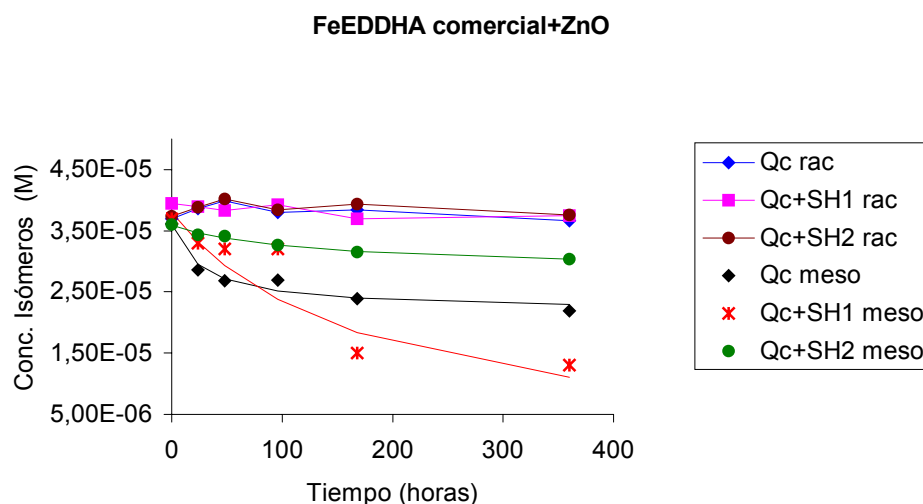


Fig.VI.39. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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.

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	τ _{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 superficie 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 formado 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.

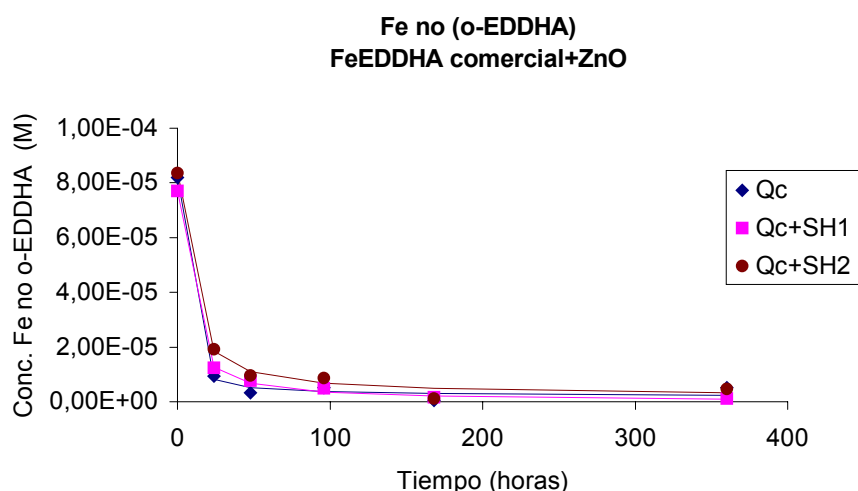


Fig.VI.40. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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] _o (M) x10 ⁵	[Fe] _{desc} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁵	τ _{1/2} (h)	V _o (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 τ_{1/2} y en consecuencia, disminuye la velocidad de reacción (Tabla.VI.33).

Evolución de la concentración de Zn con el tiempo.

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 asociados 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.

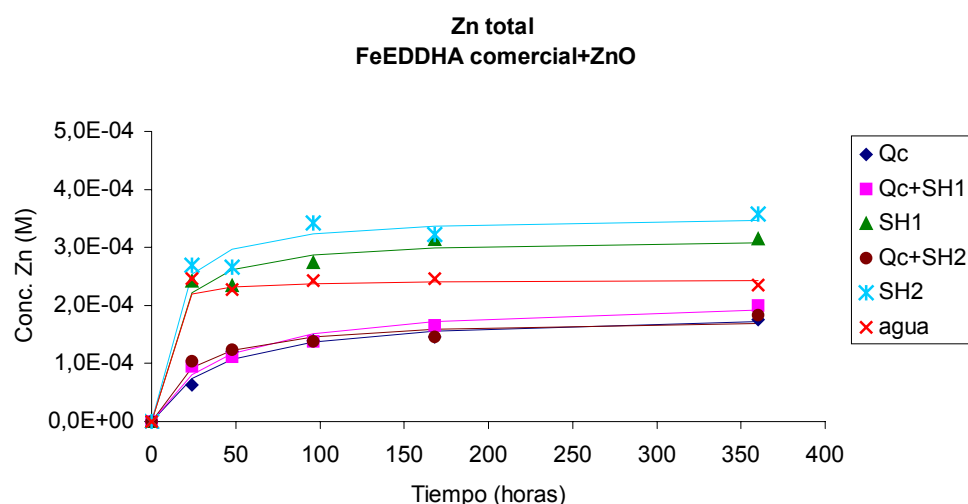


Fig.VI.41. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Zn.

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) $\times 10^4$	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h) $\times 10^5$	R^2
Qc	1'9 \pm 0'1	37 \pm 9	5 \pm 1	0'9777
Qc+SH1	2'1 \pm 0'2	40 \pm 13	5'3 \pm 0'6	0'9812
Qc+SH2	1'8 \pm 0'1	18 \pm 6	10'0 \pm 0'4	0'9857
SH1	3'2 \pm 0'2	10 \pm 4	3 \pm 1	0'9777
SH2	3'7 \pm 0'2	10 \pm 3	4 \pm 1	0'9790
H ₂ O	2'45 \pm 0'04	1'5 \pm 0'8	16 \pm 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 disponibilidad 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 la 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)

Conclusiones

- 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 hipótesis 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 interactuado 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 encontrándose 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_0) 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).

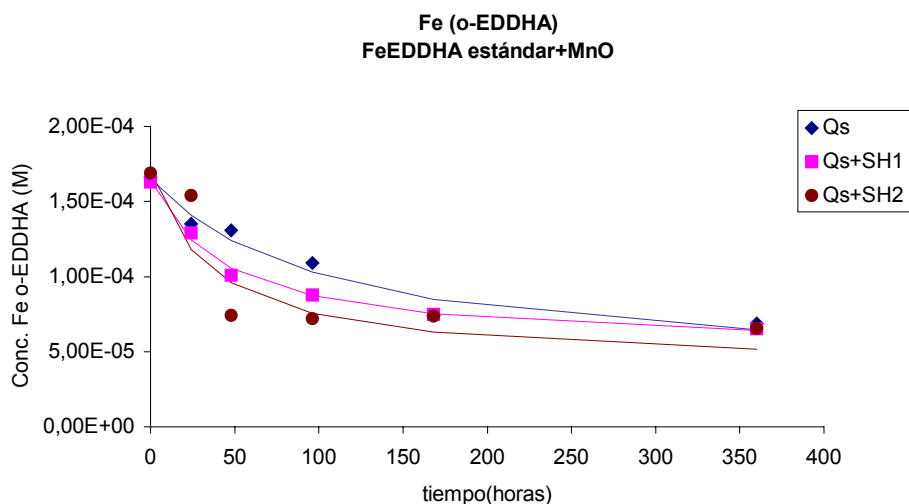


Fig.VI.42. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Mn.

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	τ _{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

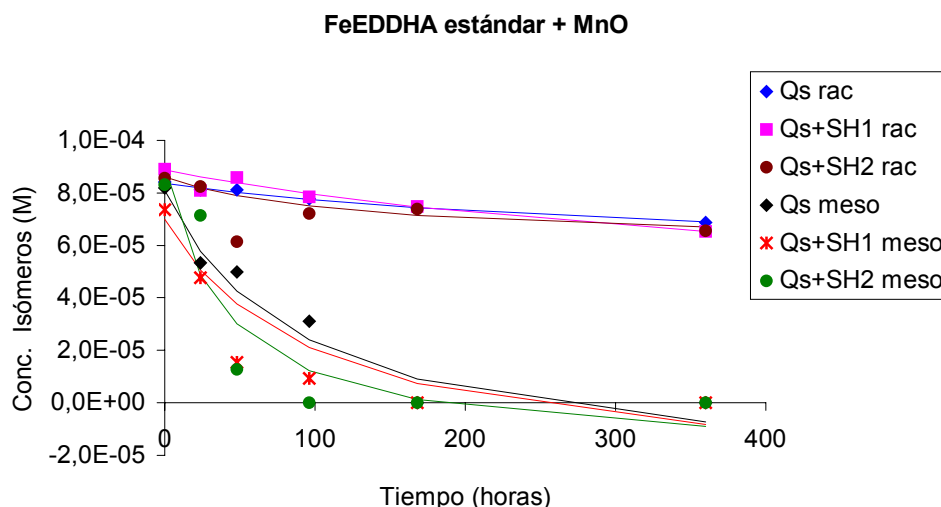


Fig.VI.43. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con óxido de Mn.

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	τ _{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

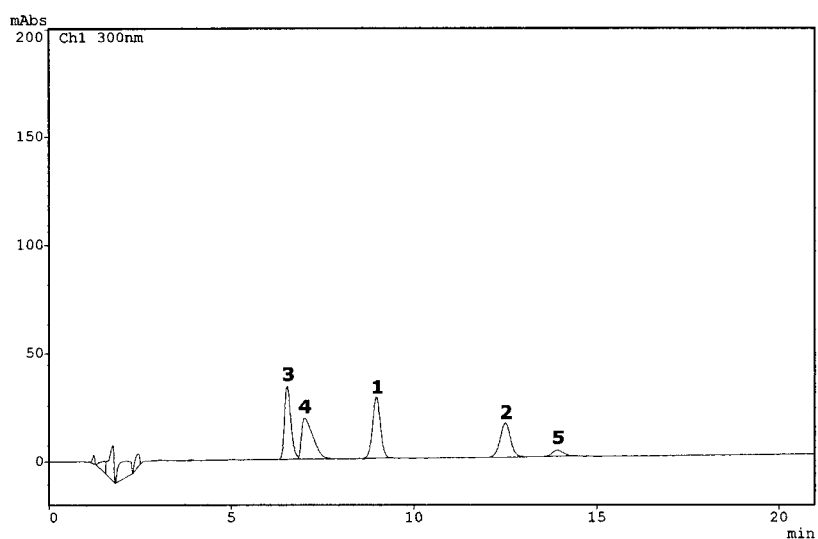
Por otro lado, cabe destacar que mientras que la interacción de Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 con los óxidos de Cu y Zn producía unas pérdidas del 50% del Fe (o-EDDHA) que había en disolución, en el caso del óxido de Mn supera el 70%. Por consiguiente, la reactividad del quelato estándar frente

a dicho óxido es muy superior a la que presenta frente a los otros dos materiales edáficos.

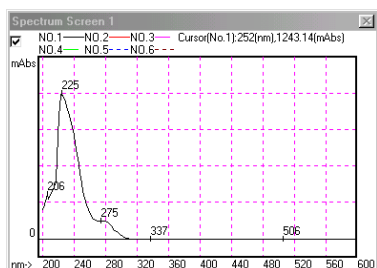
El hecho de que el óxido de Mn empleado en este estudio sea totalmente amorfo y con una gran superficie específica hace pensar que las importantes pérdidas de Fe (o-EDDHA) puedan ser debidas a la adsorción del quelato sobre la superficie del sustrato ya que, por los valores de pH que se alcanzan tras 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 una 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.

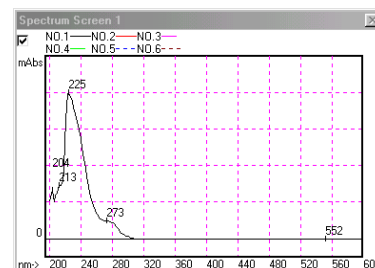
Para finalizar, señalar que en los cromatogramas HPLC (Fig.VI.44), además de los picos de los isómeros d,l-racémico y meso (picos 1 y 2), también aparecen un conjunto de tres picos (picos 3, 4 y 5) cuya identificación no ha sido posible, pero que podrían ser debidos a la formación de compuestos de Mn no (o-EDDHA) que se hayan generado tras la interacción con el sustrato.



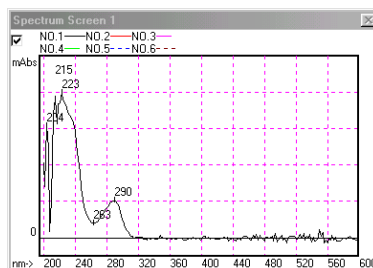
Picos	Isómero	Tiempo (min)	Área	Conc. (M)
1	d,l-racémico	9'0	395581	$8'14 \cdot 10^{-5}$
2	meso	12'5	256220	$5'27 \cdot 10^{-5}$
	Total	--	681801	$1'34 \cdot 10^{-4}$
3	--	6'5	416397	--
4	--	7'0	405543	--
5	--	13'9	58156	--



Pico 3



Pico 4



Pico 5

Fig.VI.44. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes a la disolución Qs que ha interactuado 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).

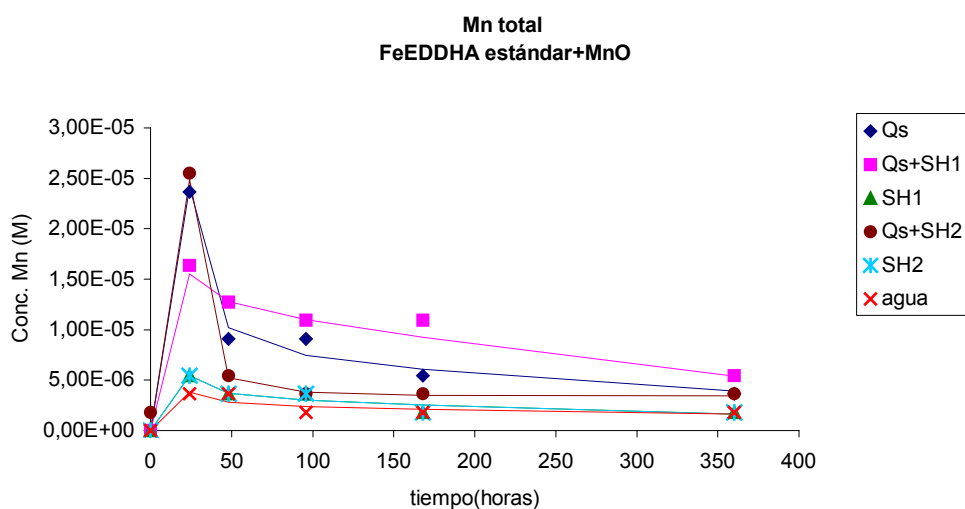


Fig.VI.45. Variación de la concentración de Mn frente al tiempo para Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con óxido de Mn.

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
H₂O	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 pérdida 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.

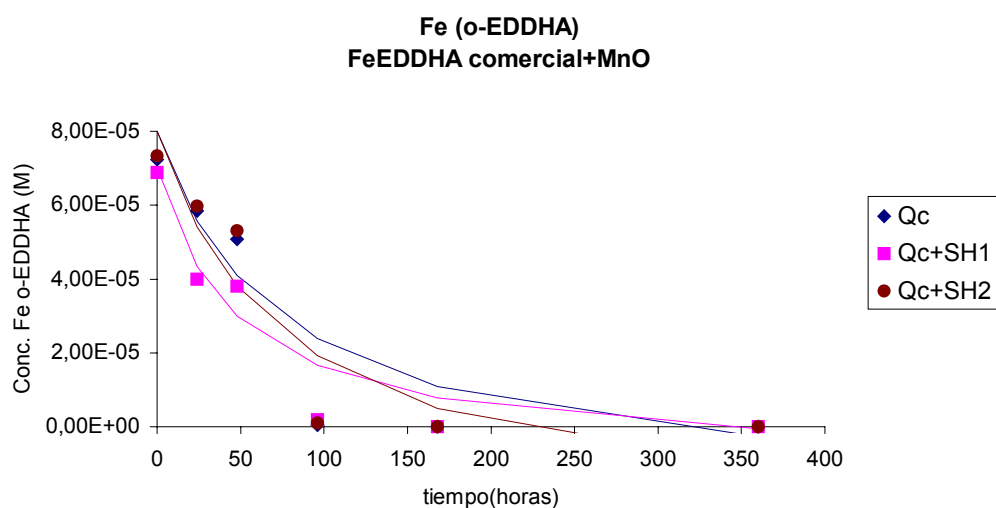


Fig.VI.46. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Mn.

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	τ _{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

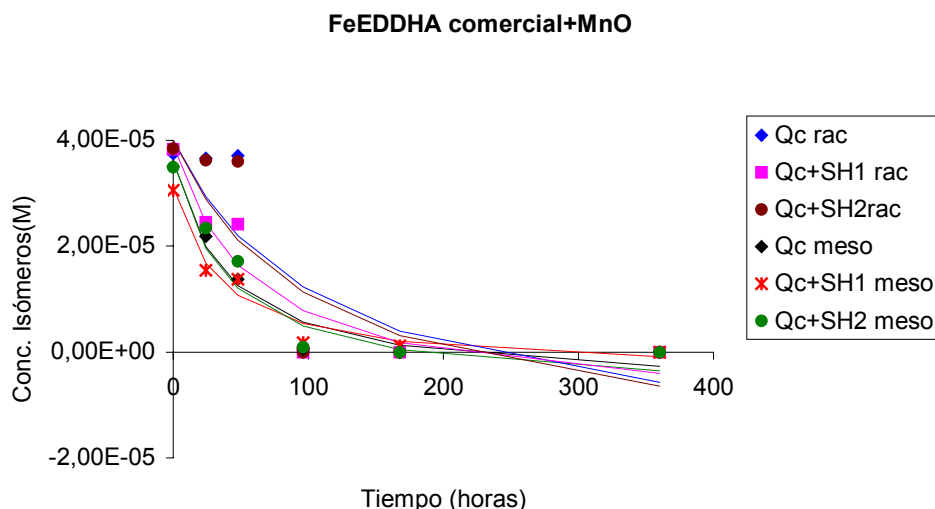


Fig.VI.47. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con óxido de Mn.

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	τ _{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 Q_c (Tabla.VI.40).

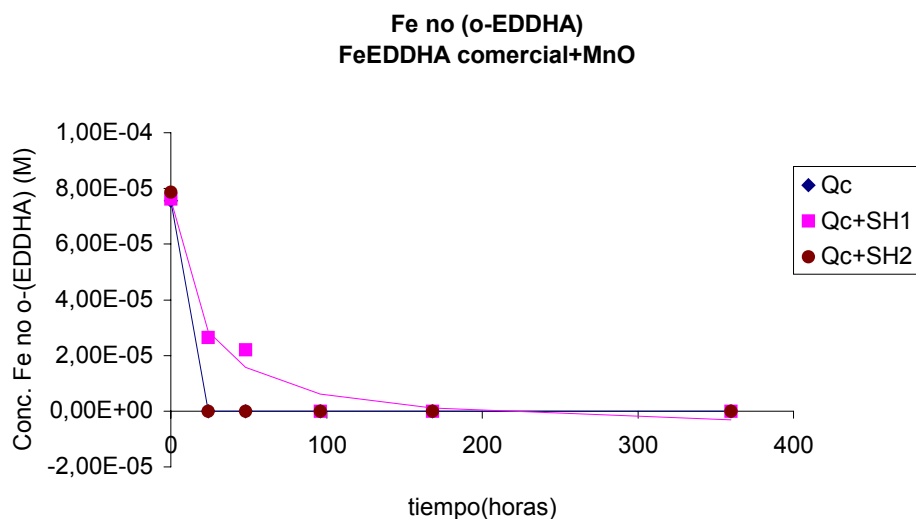


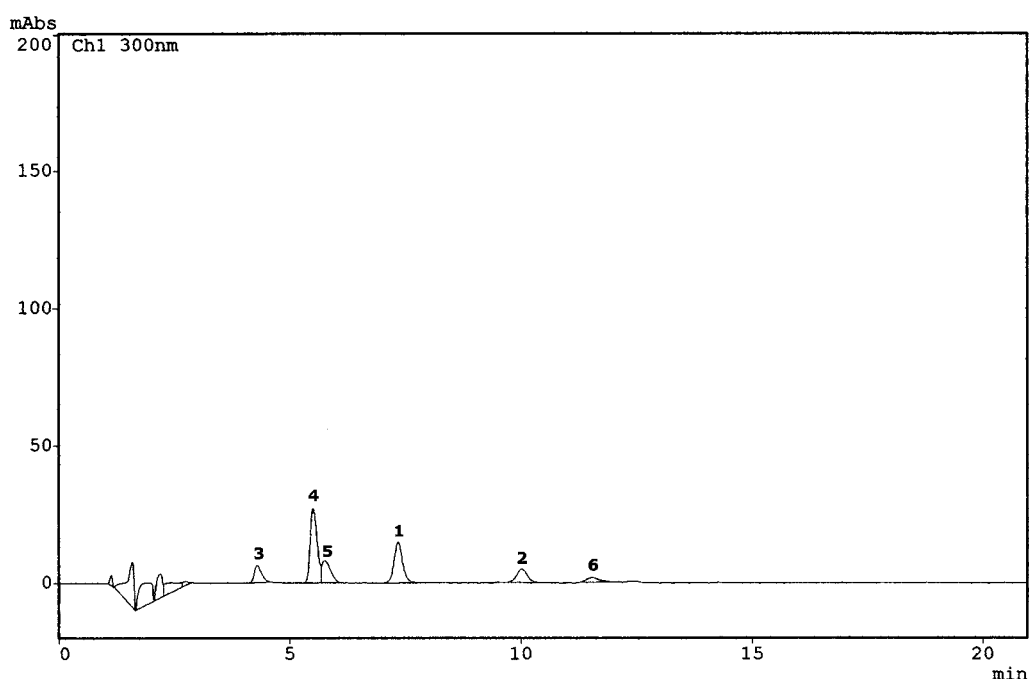
Fig.VI.48. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Q_c , Q_c+SH1 y Q_c+SH2 que ha interactuado con óxido de Mn.

Tabla.VI.40. Parámetros cinéticos obtenidos de la determinación de Fe no (o-EDDHA) para Q_c , Q_c+SH1 y Q_c+SH2 tras interacción con MnO

Muestra	$[Fe]_0$ (M) $\times 10^5$	$[Fe]_{desc}$ (M) $\times 10^5$	$[Fe]_{eq}$ (M) $\times 10^5$	$\tau_{1/2}$ (h)	V_0 (M/h)	R^2
Qc	7'5600±0'0000	7'560±0'000	0'000±0'000	$1'05 \cdot 10^{-7} \pm 10^{-14}$	720'0±0'000	1,000
Qc+SH1	7'6 ± 0'6	8'3 ± 0'7	-1 ± 1	18 ± 6	$5 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	0'9786
Qc+SH2	7'8700±0'0000	7'870 ±0'000	0'000±0'000	0'0000± 0'0000	$7'870 \cdot 10^{-5} \pm 0'0$	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 Q_c , Q_c+SH1 y Q_c+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	$4'97 \cdot 10^{-5}$
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 interactuado 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.

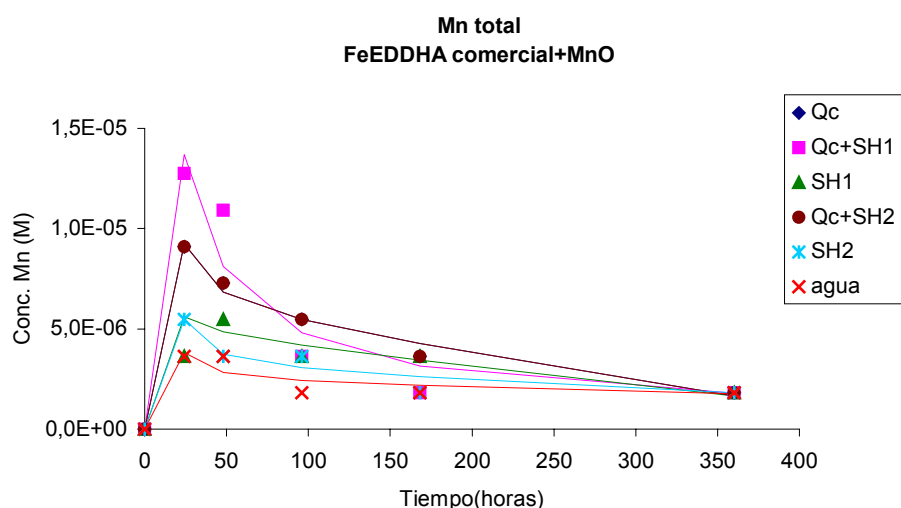


Fig.VI.50. Variación de la concentración de Mn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con óxido de Mn.

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.

Quando 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
H₂O	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.

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 interacción 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 interactuado 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.

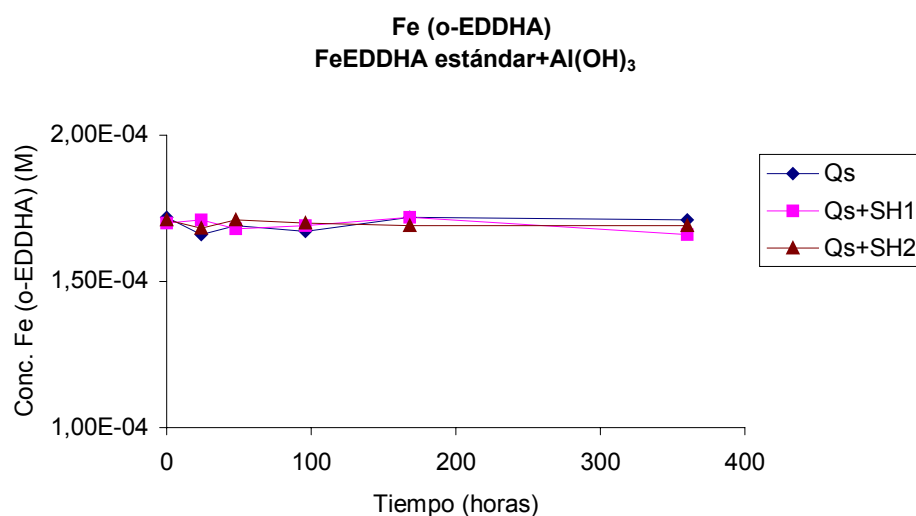


Fig.VI.51. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con hidróxido de Al.

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).

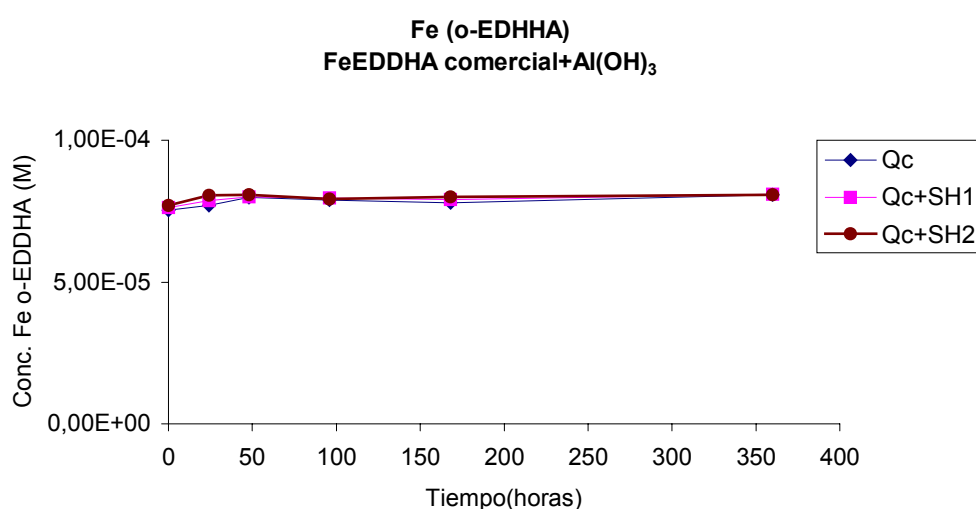


Fig.VI.52. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interaccionado con hidróxido de Al.

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).

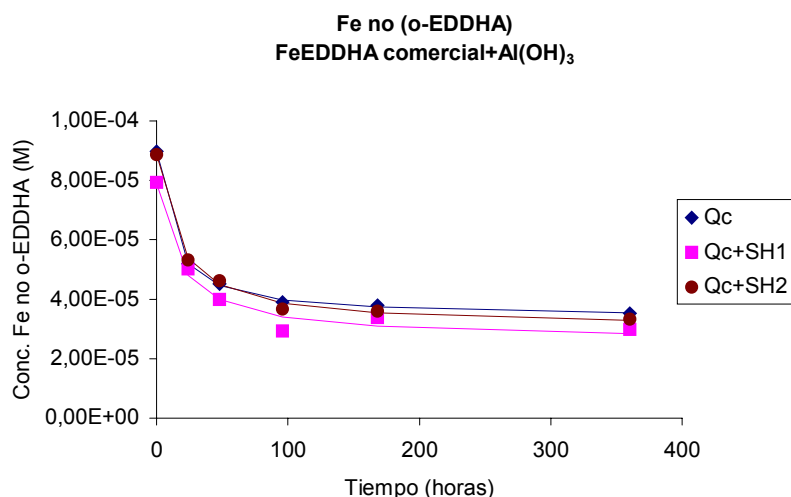


Fig.VI.53 Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con hidróxido de Al.

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	τ _{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 Q_c (Tabla.VI.42).

Como ocurría con las disoluciones preparadas con FeEDDHA estándar, la interacción de Q_c , Q_c+SH1 y Q_c+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).

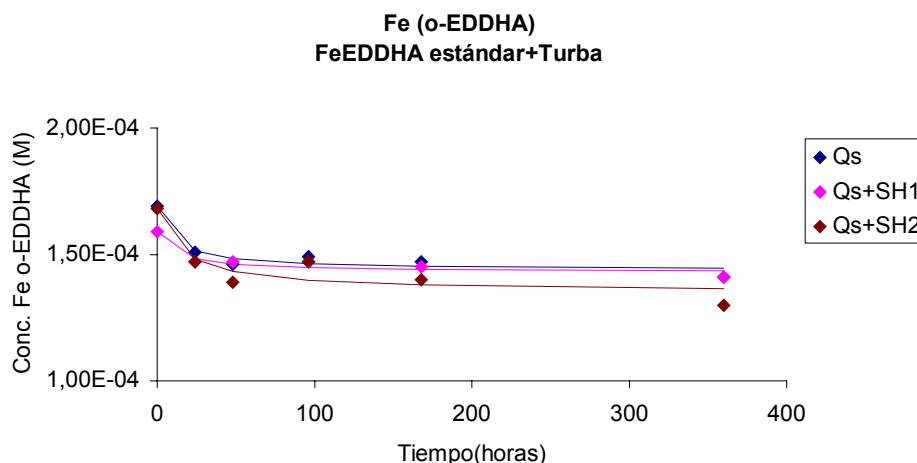


Fig.VI.54. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con Turba.

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	τ _{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.

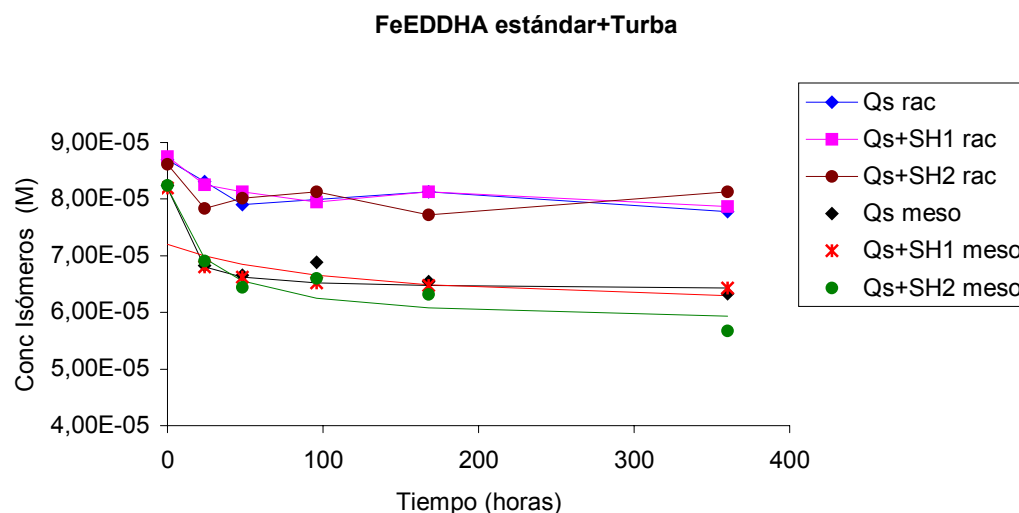


Fig.VI.55. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que ha interactuado con turba.

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	τ _{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.

Procesos de solubilización de otros nutrientes diferentes al Fe.

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.

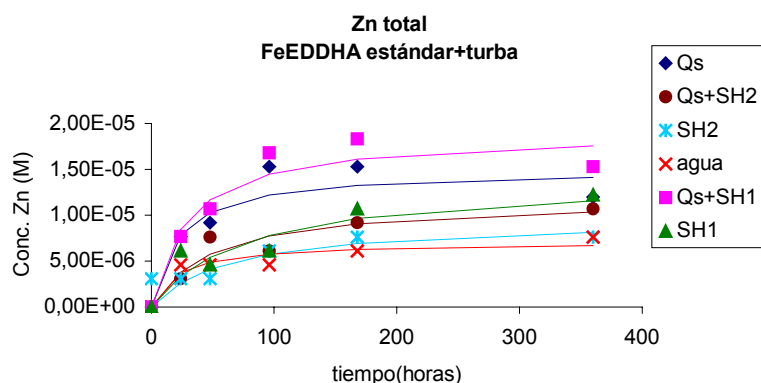


Fig.VI.56. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qs, Qs+SH1, Qs+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con Turba.

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 ₂ O	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 (H₂O), 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 $[\text{Fe}]_{\text{des}}$ (Tabla.VI.43) y los de $[\text{Zn}]_{\text{eq}}$ (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 interactuado con turba (Tabla.VI.46 y VI.47).

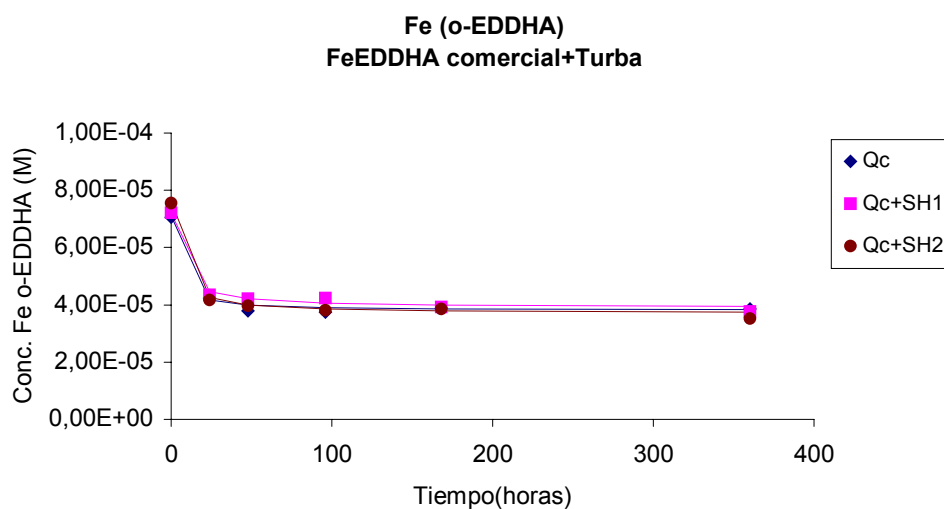


Fig.VI.57. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con Turba.

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	τ _{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

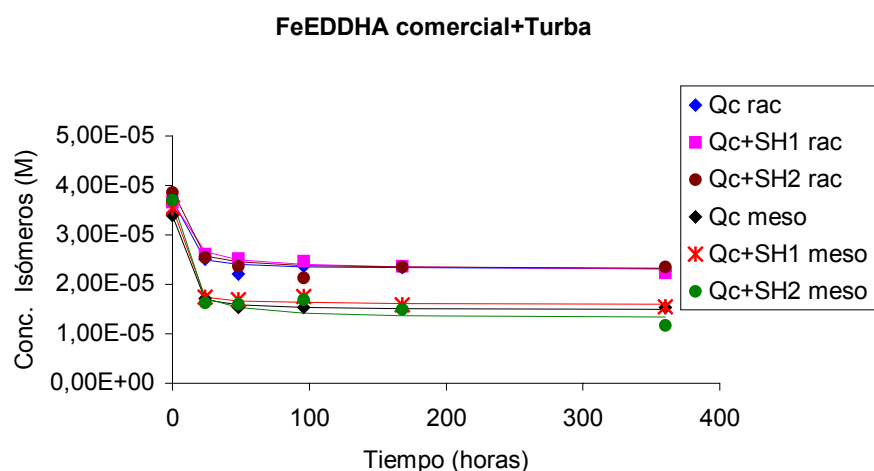


Fig.VI.58. Variación de la concentración de los isómeros d,l-racémico y meso frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con Turba.

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	τ _{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 ($7.3 \cdot 10^{-5}$ M) es menor que en las segundas ($1.7 \cdot 10^{-4}$ 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.

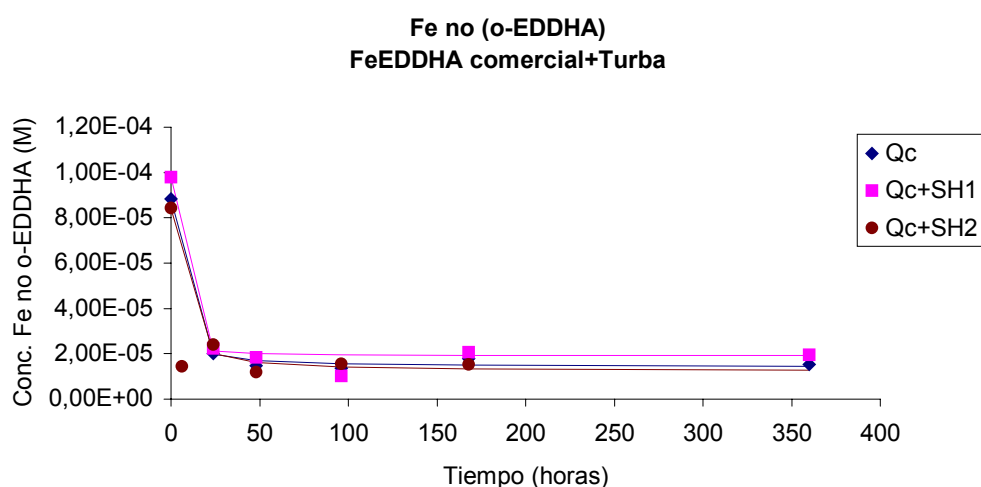


Fig.VI.59. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) frente al tiempo para Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que ha interactuado con Turba.

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] _o (M) x10 ⁵	[Fe] _{desc} (M) x10 ⁵	[Fe] _{eq} (M) x10 ⁵	τ _{1/2} (h)	V _o (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 τ_{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.

Procesos de solubilización de otros nutrientes diferentes al Fe.

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.

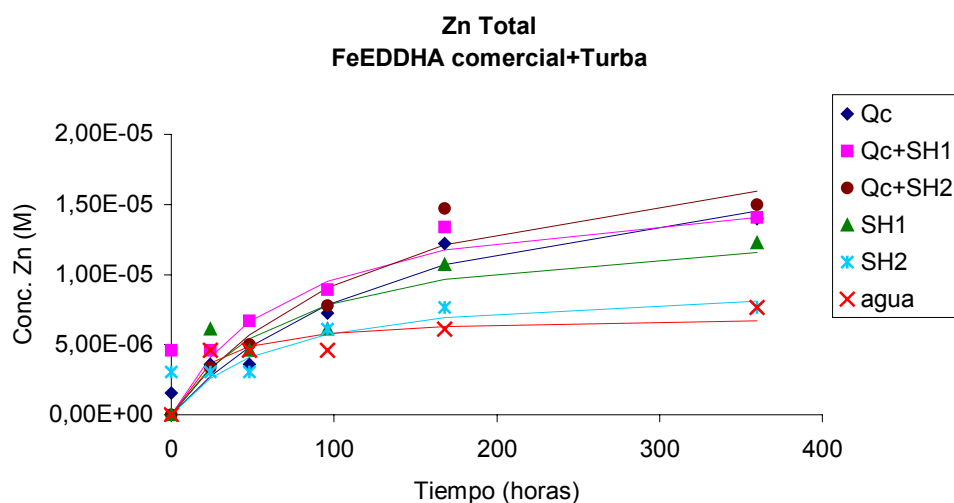


Fig.VI.60. Variación de la concentración de Zn frente al tiempo para Qc, Qc+SH1, Qc+SH2, SH1, SH2 y agua que ha interactuado con Turba.

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 ₂ O	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 interactuado 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 interacción 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 interactuado 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).

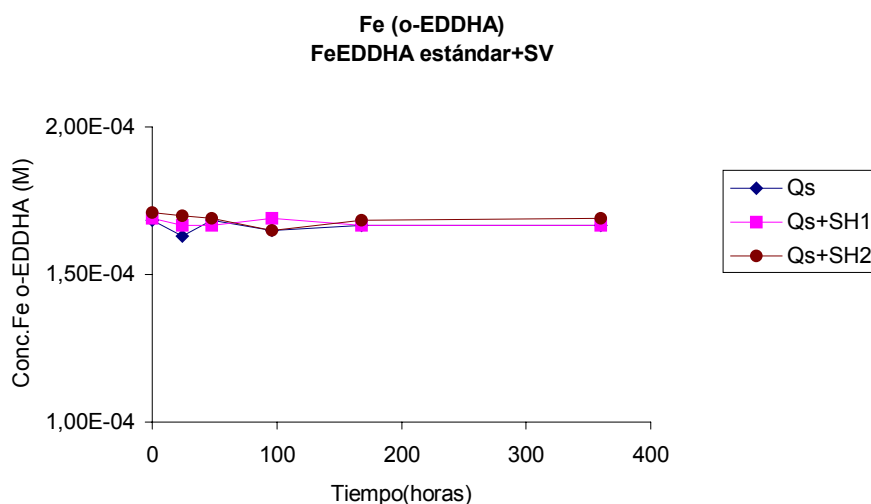


Fig.VI.61. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interactuado con SV.

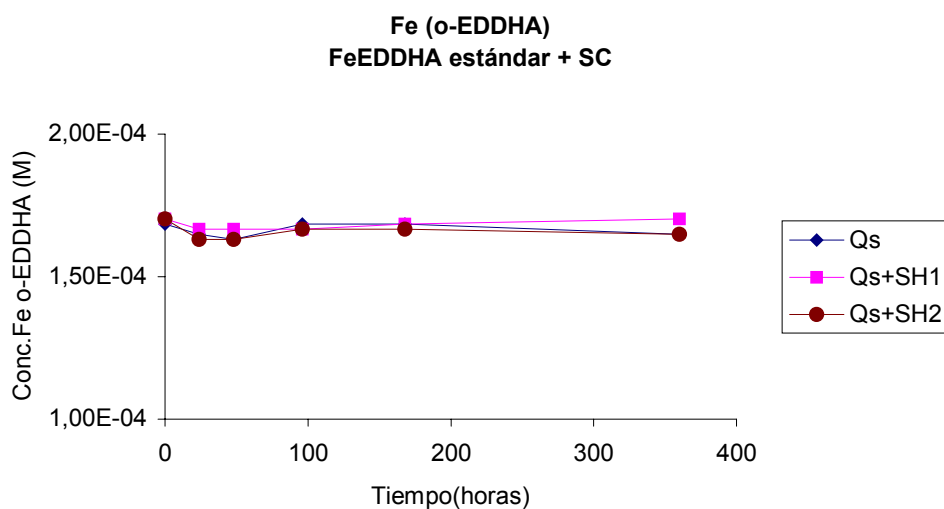


Fig.VI.62. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interactuado con SC.

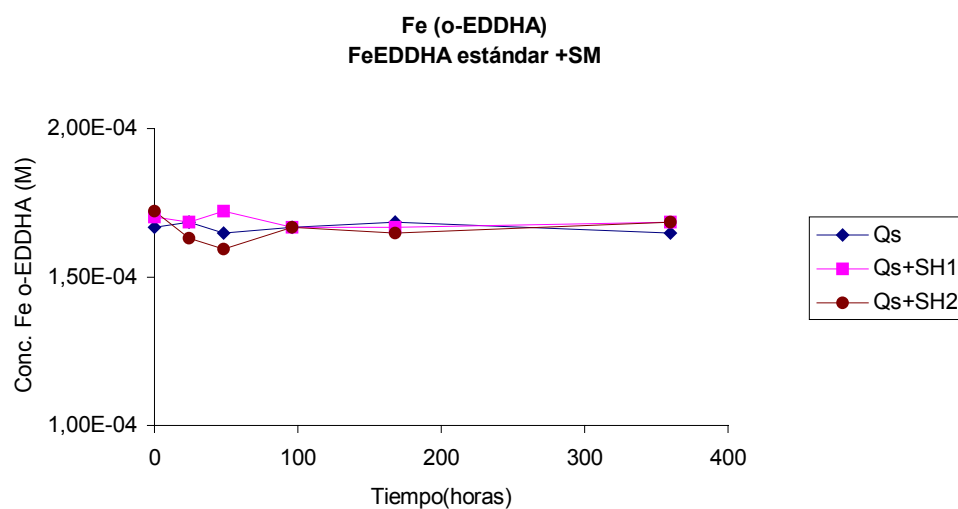


Fig.VI.63. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qs, Qs+SH1 y Qs+SH2 que han interactuado con SM.

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).

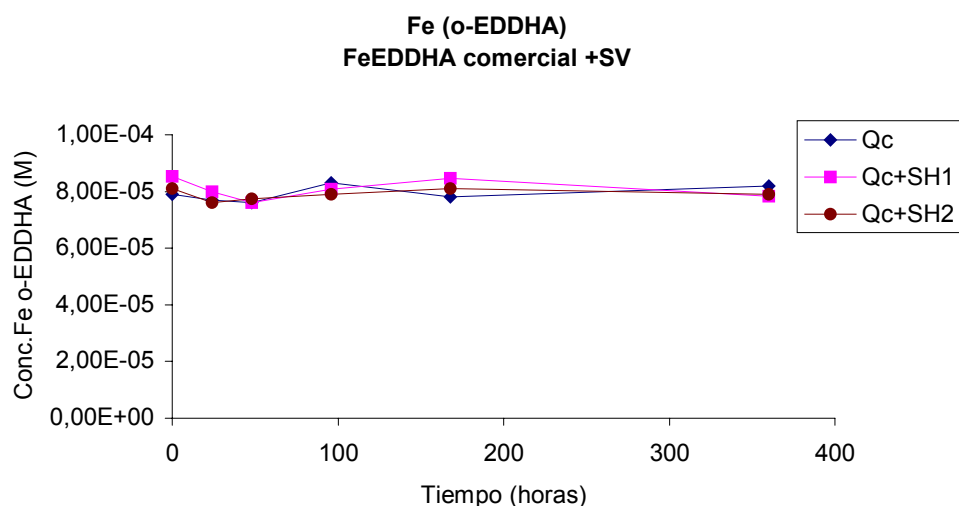


Fig.VI.64. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SV.

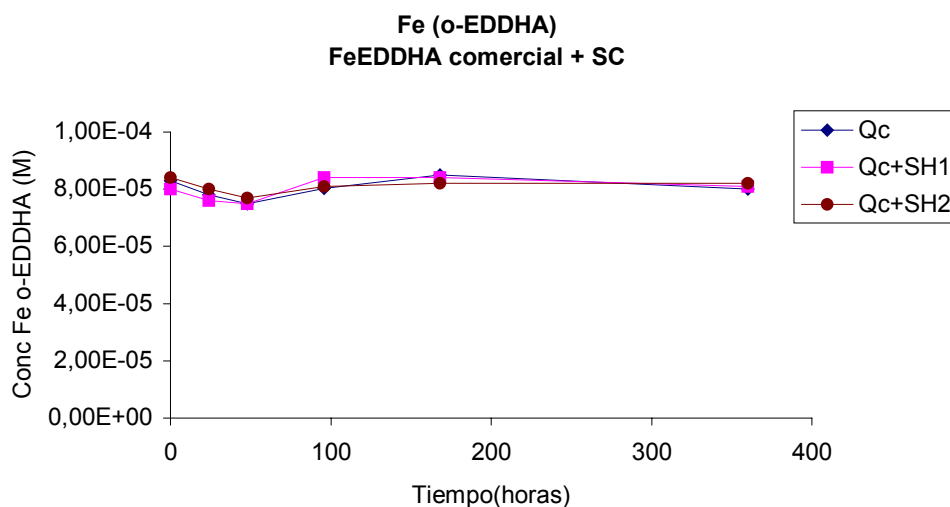


Fig.VI.65. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SC.

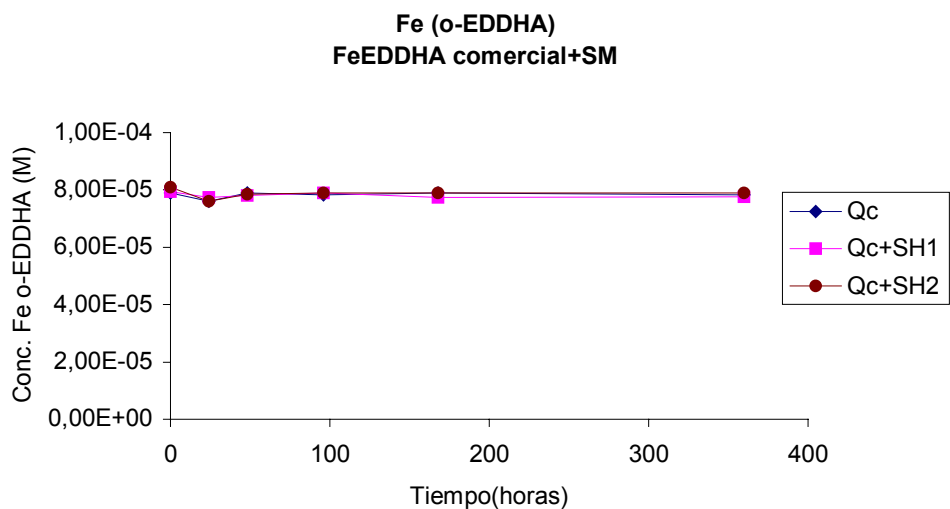


Fig.VI.66. Variación de la concentración de Fe (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SM.

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).

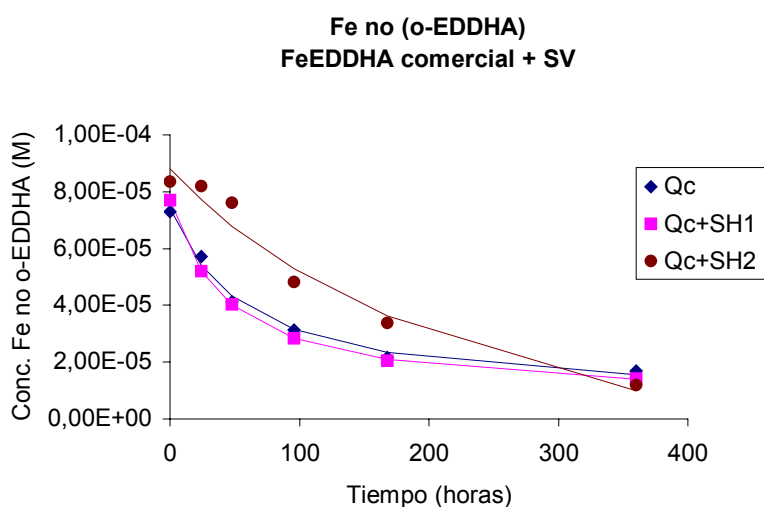


Fig.VI.67. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SV.

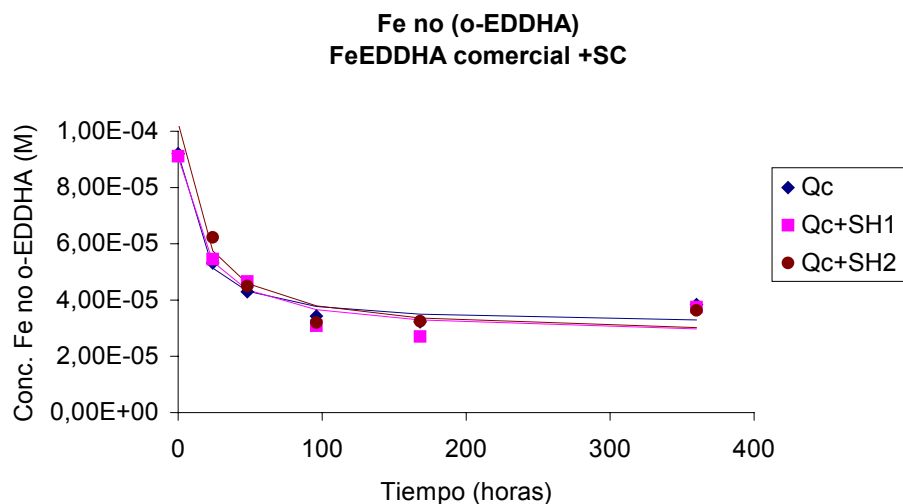


Fig.VI.68. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SC.

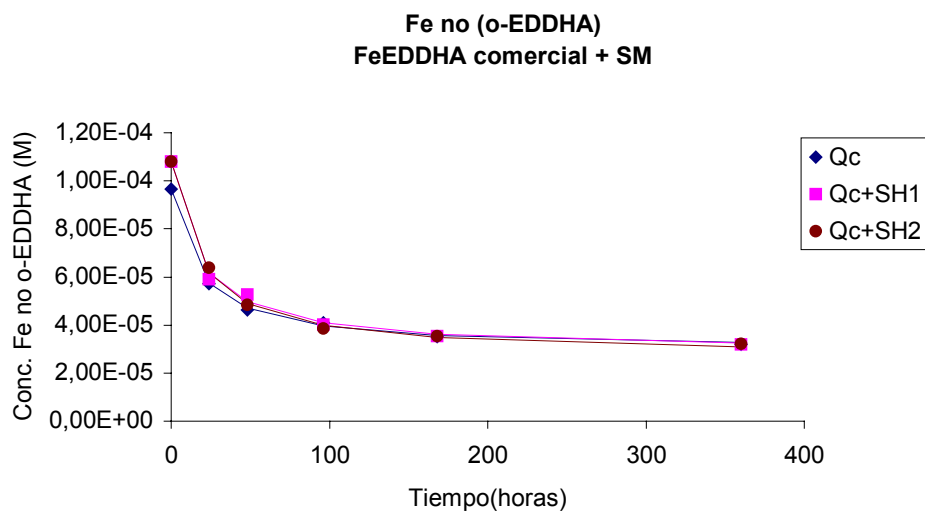


Fig.VI.69. Variación de la concentración de Fe no (o-EDDHA) en las muestras Qc, Qc+SH1 y Qc+SH2 que han interactuado con SM.

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	τ _{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	τ _{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	τ _{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 pérdidas (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).

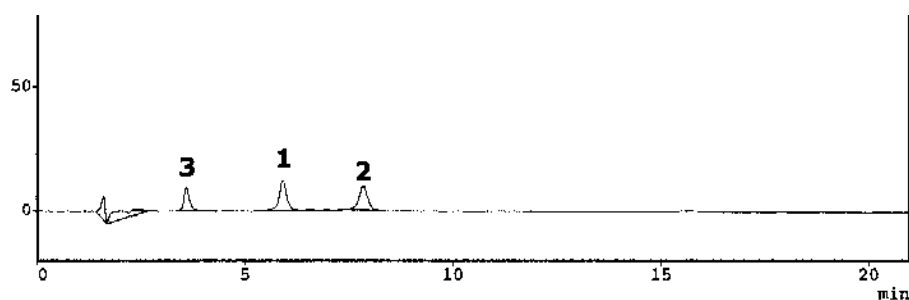
Tanto para el suelo de cítricos como para el suelo de melocotonero, el comportamiento desarrollado por el Fe no (o-EDDHA) en las mezclas Qc+SH1 y Qc+SH2 es similar al observado para el quelato. En consecuencia, la presencia de las sustancias húmicas SH1 y SH2 en disolución, no reduce las pérdidas este 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).

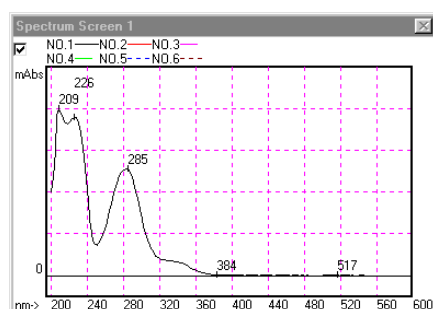
Como los valores de pH que las disoluciones alcanzan tras los ensayos de agitación son prácticamente iguales, las diferencias observadas entre el suelo de vid y el de cítricos y melocotonero, pueden ser atribuidas a las diferentes características físico-químicas de los suelos que harán que las pérdidas 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 posibilidad de que este hierro sí puedan encontrarse formando complejos con otros ligandos que no produzcan señal en el cromatograma de HPLC.



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	$7'5 \cdot 10^{-5}$
3	--	3'6	83514	--



Pico 3

Fig.VI.70. Cromatograma de HPLC y espectros UV-Vis correspondientes correspondientes a la disolución Qc que ha interactuado 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 permanece 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 húmicas 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.

