



NOTA EDITORIAL

Mucho se ha hablado de los quelatos y no siempre se ha comprendido bien su significado. Hoy creemos que es la hora de tener claridad en sus aspectos físico-químicos, su uso, sus antecedentes y sus consecuencias, como son sus costos y por consiguiente el precio que en últimas paga el cultivador.

Cuando se inventaron los Quelatos, por allá en 1930, se buscaba afanosamente una forma de corregir la carencia de Hierro en los Cítricos del Sur de Europa, Francia, Italia y España. Pronto se encontró que los Quelatos de Hierro, de ciertos ácidos eran mejores que los sulfatos de los mismos elementos.

Posteriormente, muchos años después, se vio que dichos productos eran efectivos por vía foliar.

Las razones que muchos dan para este fenómeno es que los Quelatos son más asimilables que los Sulfatos.

Nos preguntamos si será más asimilable un Quelato de Cobre que un Sulfato de Cobre.....? ...si por vía foliar O por vía edáfica.....? ...O si todo depende de la dosis.....?

Creemos que la respuesta a esta y muchos otras interrogantes no ha sido satisfactoria. Por lo tanto, estamos en la búsqueda de permanecer en la verdad y como tal trataremos de contribuir a encontrarla.

Con este objetivo en mente hemos creído conveniente plantear dos temas de trabajo actuales que son: Quelatos por Vía Foliar vs. Quelatos Por Vía Edáfica. Cuales sus similitudes, y cuales sus diferencias. Hoy va una primera contribución a esta discusión, y todas las que vengán serán bienvenidas.

EN QUE CONSISTEN LOS AGENTES QUELANTES Y LA QUELATAción....?

AGENTES QUELANTES (Secuestrantes)..

La Quelatación se define como la formación de complejos solubles de iones metálicos en presencia de agentes químicos que normalmente producirían precipitados en soluciones acuosas. El mismo término se utiliza para describir la solubilización en agua de precipitados de iones metálicos. Los dos procesos son idénticos en el sentido de que el mismo equilibrio se alcanza para el mismo conjunto de componentes. Los compuestos capaces de ligar iones metálicos de tal manera que ellos no exhiban sus reacciones normales en presencia de agentes precipitantes se conocen como agentes secuestradores o secuestrantes. El término secuestración se ha extendido en los últimos años para incluir aquellos sistemas en los cuales el agente secuestrante se usa para enmascarar la actividad química o biológica de un ion metálico en reacciones diferentes a los procesos de precipitación. Es importante enfatizar que la reacción de secuestración es frecuentemente parte de un proceso global en el cual se ha encontrado deseable incrementar o inhibir una reacción influenciada por un ion metálico, la cual tiene lugar independientemente de la reacción de coordinación, o para alterar la influencia de un ion metálico sobre la estabilidad de un producto o

componente. Por ejemplo la presencia de un agente secuestrante en una solución de un jabón de sodio en agua dura ligará los iones Calcio y Magnesio de tal manera que la acción del detergente procede más eficientemente. La adición de un agente secuestrante a una solución de ácido ascórbico estabiliza la vitamina contra la oxidación combinándose con las impurezas de los iones metálicos presentes, las cuales catalizan la degradación oxidativa.

La secuestración pertenece al campo de la química de coordinación. Para entender los mecanismos involucrados en la ligazón de un ion metálico por un agente secuestrante (formación de quelatos metálicos), es necesario considerar los fundamentos de la formación de complejos metálicos en solución. La evaluación de este proceso está asociada con el equilibrio iónico de soluciones acuosas tanto de electrolitos fuertes como débiles.

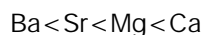
Los agentes secuestrantes disponibles comercialmente se clasifican en general como orgánicos o inorgánicos. Los polifosfatos condensados son los agentes secuestrantes inorgánicos

mas ampliamente usados. De los agentes secuestrantes orgánicos, dos grupos son de importancia económica. Ellos son los ácidos Amino-Policarboxílicos tales como el ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA), y los ácidos hidroxí-carboxílicos tales como el ácido Glucónico, el ácido Cítrico y el ácido Tartárico. La Lignina y sus derivados, el ácido Lignosulfónico, debido a sus grupos hidroxí-fenólicos ha sido sugerido en solución como agente secuestrante para Calcio y Magnesio en sistemas que contienen jabón. También se ha introducido una nueva clase de agentes secuestrantes solubles en aceite u oleosolubles.

ESTABILIDAD DE LOS QUELATOS

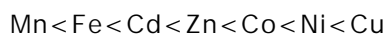
La fuerza de la ligazón entre los iones metálicos y los ligandos ha sido objeto de extensas investigaciones. Las propiedades de los metales tales como número atómico, potencial de ionización, radio iónico, y orbitales-d, han sido usadas para explicar la formación de los quelatos metálicos. También se ha establecido experimentalmente que el orden de estabilidad de los quelatos de los diversos metales es aproximadamente igual para un gran número de agentes secuestrantes y quelatantes.

Para la serie de los metales alcalinotérreos el orden de estabilidad de los quelatos de EDTA es:



El Magnesio ocupa una posición algo variable, ya que, con algunos agentes quelantes, forma complejos más estables que el calcio, aunque para los ácidos aminopolicarboxílicos, los quelatos de Calcio son usualmente más estables.

La estabilidad de algunos de los quelatos de los iones de los metales bivalentes de transición sigue el siguiente orden:



El orden de estabilidad tiene una importante consecuencia en el uso de los agentes secuestrantes en sistemas donde dos o más iones metálicos pueden estar presentes. El equilibrio que gobierna la

TABLA 1. Constantes de estabilidad de los quelatos metálicos de EDTA
($u = 0.1, T = 20^\circ\text{C}$.)

Ion	Log K_1^C	Log K_2^C	Ion	Log K_1^C	Log K_2^C
Na ⁺	-----	1.66	La ³⁺	-----	15.40
Li ⁺	-----	2.79	Co ²⁺	-----	16.10
Ba ²⁺	4.5	7.76	Cd ²⁺	-----	16.48
Sr ²⁺	3.9	8.63	Zn ²⁺	-----	16.58
Mg ²⁺	3.8	8.69	Pb ²⁺	-----	18.20
Ca ²⁺	3.1	10.59	Cu ²⁺	-----	18.38
Mn ²⁺	-----	13.47	Ni ²⁺	-----	18.54
Fe ²⁺	-----	14.22	Fe ³⁺	-----	25.00

actividad de dos o más iones metálicos frente a ligando es complejo. Factores tales como las constantes de estabilidad de los quelatos metálicos, las concentraciones de los iones metálicos y de los ligandos, la naturaleza y la concentración de los electrolitos no competitivos presentes en la solución, el pH, la solubilidad de los hidróxidos metálicos, y otras variables afectan la distribución de la fracción quelatada y no quelatada de los iones metálicos. Para muchas aplicaciones, los ácidos amino-policarboxílicos deben ser clasificados como reactivos no específicos. Sin embargo es posible mediante un adecuado control de las condiciones experimentales, confinar la acción de un agente secuestrante a un número limitado de iones metálicos, y en algunos casos a un ion simple.

Dos iones metálicos pueden ser separados mediante el uso de agentes secuestrantes si el pH se ajusta al punto donde un hidróxido metálico se precipita de la solución. Por ejemplo en soluciones ácidas de Titanio(IV) y Hierro(III) que contienen EDTA, la adición de Amoníaco hasta pH 4 precipitará el Hidróxido de Titanio, dejando el Hierro en solución como complejo EDTA.

Pfeiffer y Schmitz demostraron que las estabilidades de los quelatos metálicos de EDTA se afectan marcadamente por la presencia de otros iones metálicos bivalentes. Así por ejemplo, la sal disódica del quelato de Cobre-EDTA es estable en solución alcalina, pero la adición de iones calcio o zinc producirán un precipitado de hidróxido de cobre. La adición de fosfato amónico u oxalato de sodio a una solución de Zinc-Calcio-

EDTA precipitará fosfato amónico de zinc u oxalato de calcio. La disminución de la estabilidad de los quelatos metálicos en presencia de sales bivalentes puede ser atribuida al efecto de estos electrolitos sobre la fuerza iónica de la solución o por la formación de complejos bimetálicos de EDTA.

ACIDOS AMINOPOLICARBOXILICOS

La tendencia de los aminoácidos naturales a combinarse con los iones metálicos ha sido activamente estudiada por muchos años por ninguno de estos compuestos forma quelatos estables con el Magnesio o con los metales alcalinotérreos. El descubrimiento de que el ácido Nitrilo Triacético (NTA) y el Etilendinitrilotetraacético (EDTA), ambos con un estructura alfa-amino, podían combinarse con el Calcio y el Magnesio para formar complejos altamente estables en el rango de pH de 7 a 12 enfocó la atención de muchos investigadores a esta clase de compuestos. Las primeras aplicaciones de estos agentes secuestrantes para sobrepasar los efectos deletéreos de los iones metálicos del agua dura sobre los textiles y los procesos de lavandería llevaron a un reconocimiento limitado de su utilidad comercial. Las investigaciones de Pfeiffer, Brintzinger y otros sobre las reacciones del ácido Nitrilo Triacético y el EDTA con los metales contribuyeron grandemente a la clarificación de la composición química y de las propiedades de los quelatos metálicos aislados. El trabajo de Schwarzenbach y colaboradores, dilucidó los aspectos físicos y químicos de las interacciones de

los iones metálicos en solución acuosa con los ácidos Amino-policarboxílicos. Schwarzenbach acuñó el término de "Complejones" para esta clase de compuestos. Estos investigadores tuvieron éxito al correlacionar muchas relaciones importantes entre la estructura de estos compuestos y la estabilidad de sus complejos metálicos. Los conceptos básicos desarrollados de este trabajo condujeron a un uso extensivo del EDTA en química analítica y suplieron una más precisa interpretación química y dirección para las aplicaciones prácticas de los agentes secuestrantes.

De los varios ácidos Amino-Policarboxílicos que se han utilizado como agentes secuestrantes, el EDTA es el que tiene las más amplias aplicaciones.

ACIDOS HIDROXI-CARBOXILICOS

El ácido Glucónico, el ácido Cítrico y el ácido Tartárico son de considerable interés como agentes secuestrantes. Un compuesto relacionado, el ácido sacárico, también ha sido usado en pequeña escala como agente secuestrante en solución alcalina. El mecanismo mediante el cual los ácidos Hidroxi-Carboxílicos previenen la formación de sales insolubles de los iones metálicos no ha sido completamente clarificado; esto es especialmente válido para los gluconatos metálicos en soluciones alcalinas.

Las constantes de estabilidad de los complejos de Calcio y Magnesio de los ácidos glucónico y Cítrico han sido determinadas. Ellas son de un orden mucho menor que las del EDTA. En la figura 1. se muestra la actividad secuestrante para el Calcio de estos compuestos, determinada por el método de turbidez del Oxalato. Todos estos hidroxi-ácidos muestran un incremento en la secuestración del Calcio con el incremento de la alcalinidad.

En la figura 2. se ilustra gráficamente la habilidad del ácido Cítrico y del ácido Glucónico para prevenir la precipitación del Hidróxido Férrico (III). El Gluconato de Sodio exhibe la más fuerte actividad secuestrante para Hierro (III) a

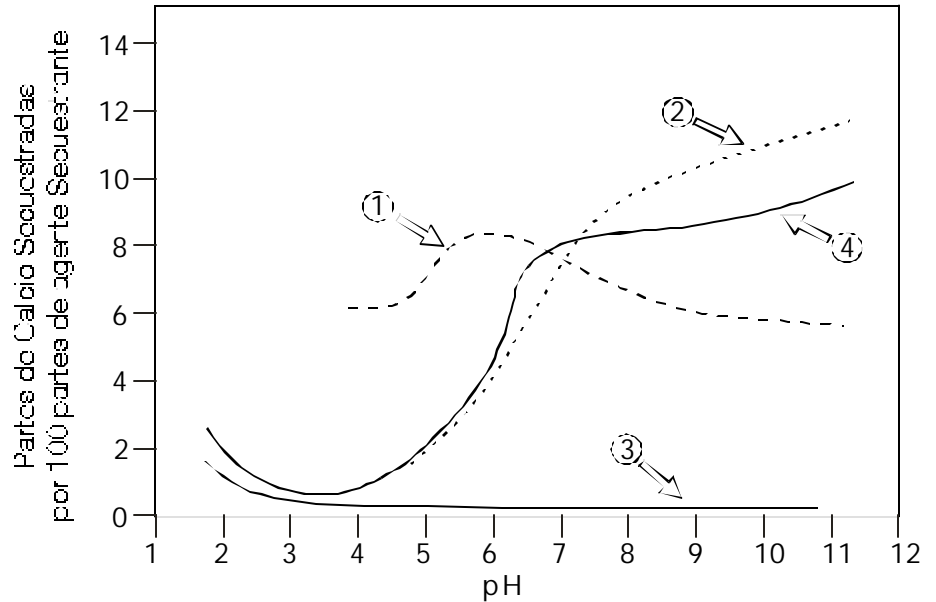


Fig 1. Secuestración del Ión Calcio. (1) Tetrafosfato de Sodio; (2) Derivados del EDTA; (3) Gluconato de Sodio; (4) Citrato de Sodio.

concentraciones de Hidróxido de Sodio del 2-4%. Compárese con la figura No. 1, en la cual el EDTA ofrece un mayor poder secuestrante para el Calcio que el ácido Glucónico. Por esto el ácido Glucónico en medios alcalinos y en presencia de Calcio es un Secuestrante altamente específico para metales como el Hierro y el Manganeseo.

Resultados similares han sido obtenidos con otros ácidos Hidroxi-Carboxílicos. Parece que la prevención de la precipitación por los ácidos Hidroxi-Carboxílicos puede ser debida al efecto "Threshold" también llamado efecto "Umbral", mas que a la verdadera secuestración. En el efecto "Threshold", la reacción entre un ion metálico y un agente precipitante no alcanza el equilibrio debido al efecto inhibitorio del ácido Hidroxi-Carboxílico. En muchas aplicaciones, la formación retardada de un precipitado insoluble es tan efectiva como la verdadera quelatación. Es posible distinguir entre el efecto "Threshold" y la verdadera secuestración por aproximación al equilibrio desde direcciones opuestas. Así, si la cantidad de iones Calcio que

pueden mantenerse en solución por un agente secuestrante en presencia de iones oxalato es la misma que la cantidad de Oxalato de Calcio que puede ser solubilizada por el mismo agente bajo las mismas condiciones, el proceso es verdadera secuestración. En el efecto "Threshold", la cantidad de Calcio que puede ser mantenida en solución excede la cantidad de Oxalato de Calcio que puede ser solubilizada por el agente secuestrante.

USOS DE LOS AGENTES QUELANTES

Entre los principales usos de los agentes quelantes tenemos los siguientes:

- Ablandamiento de agua y Detergencia
- Fabricación de Jabones y Shampoos
- Lavado de Botellas en soluciones alcalinas
- Usos Analíticos
- Separación de Metales
- Tratamiento y Limpieza de Metales
- Electroplateado y grabado del Aluminio
- Descontaminación de Superficies Radioactivas
- Usos Agrícolas
- Usos en Industria Alimenticia

Usos Fisiológicos y Farmacéuticos
 Industria del Caucho y de los Polímeros
 Industria Textil.

USOS AGRICOLAS

La corrección exitosa de deficiencias de Hierro en huertos de cítricos en la Florida Central por tratamiento con la sal trisódica de EDTA o por el quelato de Hierro-EDTA fue reportada por Stewart y Leonard (Citrus Magazine No. 10, 1952). Los suelos que mejor respondieron a este tratamiento fueron los suelos ácidos. Los huertos de cítricos deficientes en Hierro crecidos en suelos alcalinos de la costa este de la Florida y en los suelos alcalinos de California respondieron favorablemente al tratamiento con Hierro-EDTA. Esto fue atribuido a la remoción del Hierro del quelato por los constituyentes alcalinos del suelo. Resultados preliminares indican que los Quelatos de Hierro de los ácidos (Hidroxi etil) Etilendiaminotriacético (HEDTA) y Dietilendiaminopentaacético (DTPA) pueden ser efectivos en suelos alcalinos. Sin embargo la deficiencia de Hierro se corrige mejor con el Quelato de Hierro del ácido Glucónico, el cual es altamente específico para este elemento. Entre las diversas plantas que han sido exitosamente tratadas para deficiencias de Hierro con quelatos de Hierro están el Maíz, la Arveja, la Lechuga, los Aguacates, las Azaleas y las Cosechas de Forraje.

Hoy en día se utilizan ampliamente los quelatos de Zinc, Cobres y Manganos para tratar deficiencias de micronutrientes en diversas clases de plantas.

Las fumigaciones de agroquímicos que se ven afectadas por el agua dura han sido aplicadas con buenos resultados a partir de dispersiones o soluciones que contienen sales solubles de EDTA. La presencia del 2-5% de una sal soluble de EDTA en la formulación al 40% del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) previene la formación de la sal insoluble de Calcio del 2,4-D en agua dura. El Ácido Cítrico neutralizado con aminas tales como la Trietanolamina es ampliamente usado en esta aplicación y ha desplazado en parte el uso de EDTA.

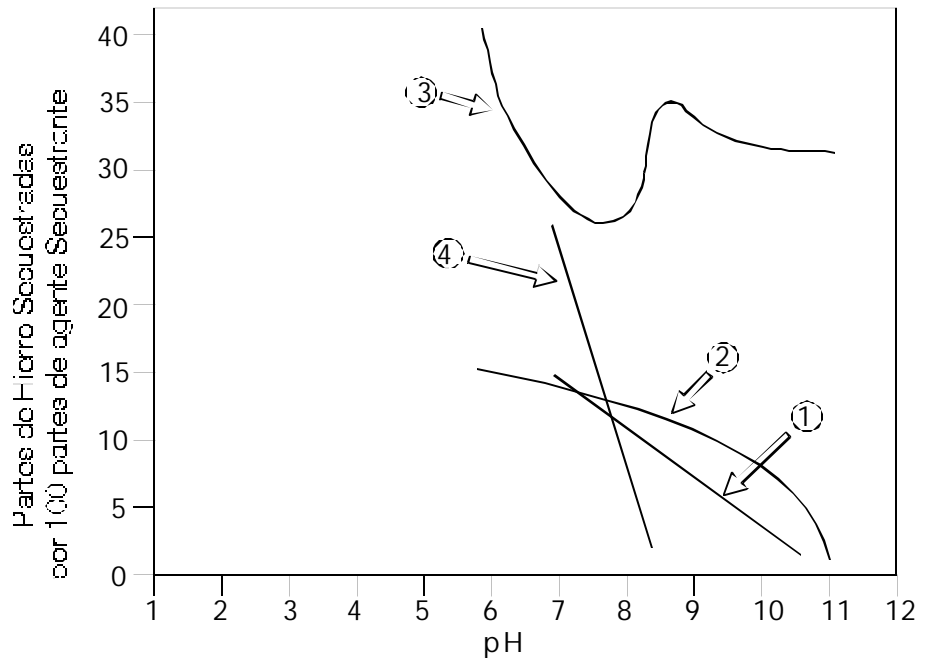


Fig 2. Secuestación del Ion Férrico. (1) Tetrafosfato de Sodio; (2) Derivados de EDTA; (3) Gluconato de Sodio; (4) Citrato de Sodio.

La diferencia la hace...
 Un Quelante específico para cada Elemento

Quelatek-Ail®
 Agente Quelante Líquido e Inhibidor de Precipitación para Uso Agrícola

Quelatek-Fe®
 Quelato de Hierro a Quelatación Total. Contiene Hierro Trivalente 10%

Quelatek-Ca®
 Quelato de Calcio Líquido 10%

Quelatek-Mg®
 Quelato de Magnesio Líquido 10%

Quelatek-Cu®
 Quelato de Cobre Líquido 10%

Quelatek-Zn®
 Quelato de Zinc Líquido 10%

Quelatek-Mn®
 Quelato de Manganeso Líquido 10%