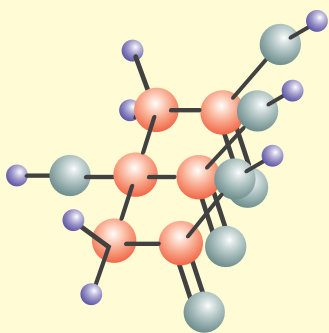


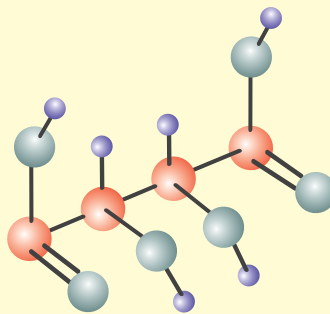
Todo sobre los Quelatos



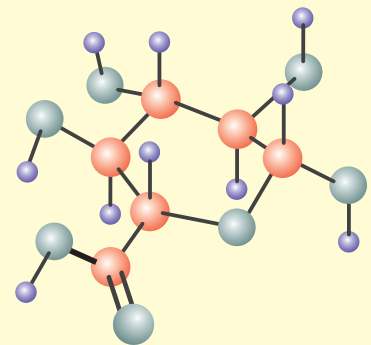
Guía Actualizada y Completa sobre el uso de Quelatos
Mejores Quelatos para Cultivos de Flores
Tipos adecuados de Quelato para Uso Foliar y Edáfico



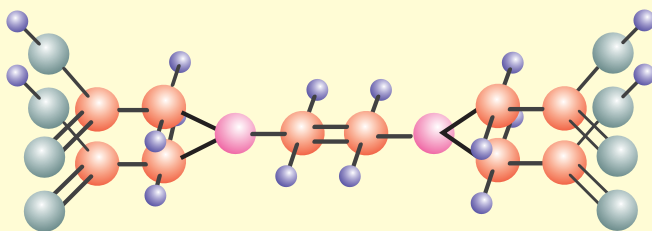
Acido Cítrico



Acido Tartárico

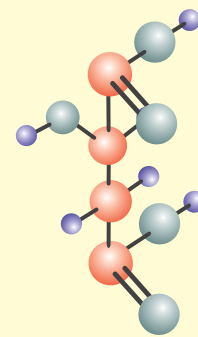


Acido Glucónico

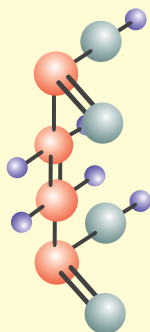


EDTA

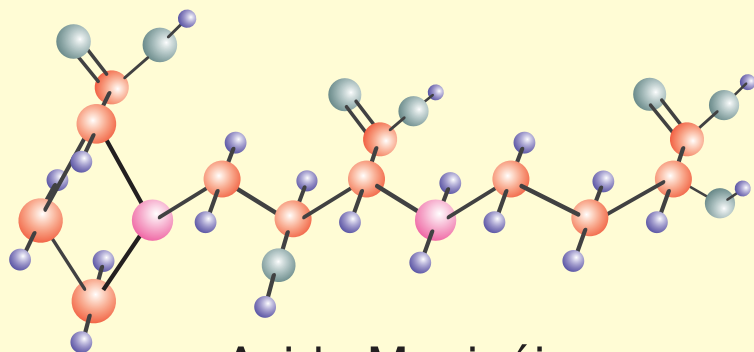
Acido Etilen-Diamino-Tetra-Acético



Acido Málico



Acido Fumárico



Acido Muginéico

"En Tierras deficientes hay más fatiga, menos esperanza; más incertidumbre y fracasos. El hombre de la tierra erodida, desecada, cuarteada por la aridez, empobrecida por el deslave y el uso incorrecto de los cultivos, retrata en sí, su trabajo y el suelo que lo recibe; su traje esta roto o remendado como los retazos de su heredad descalvada a trozos; su rostro surcado, apergaminado, revela el cansancio telúrico que oprime su vida; sus ojos sufren de la radiación excesiva y del polvo que emana de su propia gleba: Otro es el ánimo y otra la geopsique de la tierra fértil, del paisaje pródigo que llama al trabajo fecundo."

Enrique Pérez Arbelaez
Instituto Geográfico Agustín Codazzi
Recursos Naturales de Colombia
1953



Quelatación

La Teoría de los Ligandos

Que es la Quelatación..?

La quelatación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original. (El quelante impide que el metal siga sus reacciones químicas normales).

El nombre Quelato (en ingles "Chelate") se deriva de la palabra griega "Chela", que significa Pinza, porque el anillo que se forma entre el quelante y el metal es similar en apariencia a los brazos de un cangrejo con el metal en sus pinzas.

Que son los Quelantes..? (...Ligandos)

Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua. Por ejemplo los iones de Cobre (+2) estan hidratados con cuatro moléculas de agua. Otros metales pueden tener mas o menos moléculas de agua rodeándolos. Al reemplazo de estas moléculas de agua por una molécula de un agente quelante formando una estructura compleja en anillo se le llama quelatación. A la molécula que reemplaza el agua se la llama "Ligando".

Se puede formar solo un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo del número de coordinación del metal. El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligando que pueden formar uniones de coordinación. Un ligando con 2 sitios se llama bidentado, un ligando con 4 sitios se llama tridentado y así sucesivamente. Ejemplos de ligandos son: el ácido Cítrico, el ácido Málico, el ácido Tartárico, el ácido Glucónico, el ácido Láctico, el ácido Acético, el ácido Nitrilo-Tri-Acético (NTA), el ácido Etilen-Diamino-Tetra-Acético (EDTA) y el ácido Tri-Poli-Fosfórico (TPPA). Hay muchos otros ligandos pero estos son los mas importantes. Muchos otros compuestos

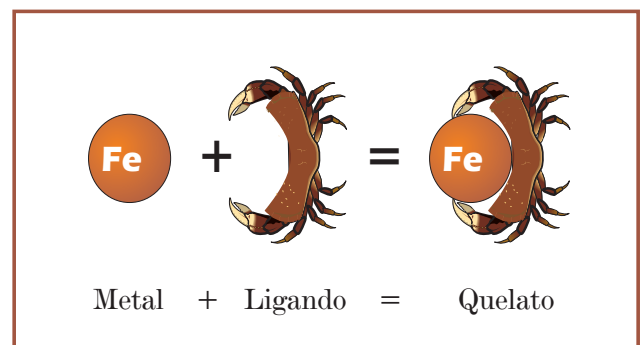
químicos como los ácidos húmicos, los ácidos lignosulfónicos, los poliflavonoides, algunos aminoácidos, algunos polisacáridos y algunos polialcoholes tienen propiedades quelantes.

Solo los metales con una valencia igual o superior a +2 forman quelatos en presencia de ligandos. Los iones metálicos con valencia +1 no forman quelatos sino sales con el ligando como anión o sea un complejo monodentado sin estructura de anillo.

Cuales son las propiedades de los Quelatos..?

Cuando un ligando reemplaza las moléculas de agua y rodea un ión, las propiedades del ión metálico cambian. Puede haber un cambio en el color, la solubilidad, o la reactividad química. Un buen ejemplo se da con el Cobre (+2) el cual usualmente precipita de su solución acuosa cuando el pH se sube a >6 usando Hidróxido de Sodio. Cuando moléculas de un quelante, p ej. ácido cítrico rodean un ión de Cobre Hidratado, ellas reemplazan las moléculas de agua y forman anillos quelatados. La formación de Hidróxido Cúprico insoluble es así prevenida.

Que es la Secuestración.....?



La quelatación puede resultar en un compuesto que sea una de dos, o soluble o insoluble en agua. La formación de quelatos estables solubles en agua se llama secuestro. Los términos quelatación y secuestro están relacionados pero no son idénticos.

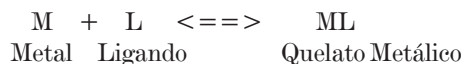
Propiedades Químicas

Estequiometría

Muchos quelatos metálicos se forman en una proporción molar 1:1 entre el ión metálico y el ligando. Bajo ciertas condiciones se puede formar complejos estables con una proporción mayor de ión metálico a ligando. Un ejemplo de esto es el Aluminio, el cual puede formar un quelato soluble con el ácido Cítrico en una proporción de 1.9 moles de Aluminio a 1.0 moles de ácido Cítrico. Este quelato es muy soluble a pH 7.0 al cual el Aluminio no quelatado forma hidróxido de Aluminio el cual es un gel insoluble. Bajo otras condiciones lo contrario también es verdad y se necesita más de 1.0 moles de ligando para formar quelatos estables.

Constantes de estabilidad

La formación de un quelato es una reacción de equilibrio que puede ser desplazada a la derecha o a la izquierda.



Como la reacción es reversible, la remoción del metal libre la desplazará a la izquierda. De la misma manera, la remoción del quelato por precipitación o cualquier otro medio la desplazará a la derecha. La constante de estabilidad es una expresión de la relación entre el ión metálico quelatado y el ión metálico libre.

Las constantes de estabilidad para los quelatos de ácido Cítrico más comunes pueden verse en la tabla No. 1

Las fórmulas usadas para determinar las constantes de estabilidad son las siguientes:

$$\text{Const. de Estabilidad} = K = \frac{[ML]}{[M] \times [L]} = \frac{\text{Quelato Metálico}}{\text{Metal} \times \text{Ligando}}$$

Como K usualmente es un número muy grande, es común expresarlo como Log K.

Otra forma de expresar este concepto es como sigue:

$$\text{Constante de Estabilidad} = \text{Log } K = \frac{\text{Metal Quelatado}}{\text{Metal Libre} \times \text{Ligando}}$$



Metal Libre

La Tabla No. 2 muestra las constantes de estabilidad para los quelatos de Cobre, Cu(II) y Calcio en orden descendente de estabilidad. Los quelatos de la parte superior de la lista casi no permiten metal libre en solución, mientras que los de la parte de abajo permiten cantidades significativas de iones metálicos libres en solución.

Las constantes de estabilidad de los quelatos reportadas en la literatura, usualmente han sido medidas para las

TABLA 1.
Constantes de Estabilidad
de los Quelatos de Acido Cítrico

Ión Metálico	Valencia	Constante de Estabilidad Log K ₁
Fe	+3	12.50
Al	+3	7.00
Pb	+2	6.50
Ni	+2	5.11
Co	+2	4.80
Zn	+2	4.71
Ca	+2	4.68
Cu	+2	4.35
Cd	+2	3.98
Mn	+2	3.67
Mg	+2	3.29
Fe	+2	3.08
Ba	+2	2.98

condiciones óptimas. La constante de estabilidad de un complejo metálico cambiará con los cambios del pH. Esto puede afectar la forma en que los complejos reaccionan. En la Figura 1. se muestra una gráfica con las constantes de

TABLA 2.
Porcentajes de Cobre y Calcio quelatados por diversas clase de agente quelante.

Ligando	Lok K para el Quelato de Cu(II)	% de Metal Quelatado	% de Metal Libre
EDTA	18.7	>99.99999 %	< 0.00001%
NTA	13.1	>99.99999	< 0.00001
TPPA	6.7	99.99998	0.00002
Cítrico	4.35	99.996	0.004
Málico	3.4	99.96	0.04
Láctico	3.02	99.90	0.10
Acético	2.16	99.31	0.69

Ligando	Quelato de Ca	% Quelatado	% Libre
EDTA	11.0	99.99999 %	< 0.00001%
NTA	7.6	99.99999	< 0.00001
TPPA	5.0	99.999	0.001
Cítrico	4.68	99.998	0.002
Málico	1.80	98.413	1.587
Láctico	1.07	91.67	8.333
Acético	0.53	70.6	29.4

estabilidad de un gran número de complejos. Allí se denominan "Constantes de Estabilidad Condicional".

En general los quelatos o no se forman o no son muy estables en condiciones de pHs muy bajos (2-3) o muy altos (10-12)

Ejemplo: El uso de ácido Cítrico y Glucónico para suplir

TABLA 3. Constantes de disociación de los quelatos metálicos de EDTA

($u = 0.1, T = 20\text{ }^{\circ}\text{C.}$)

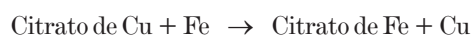
Ion	Log K_1^c	Log K_2^c	Ion	Log K_1^c	Log K_2^c
Na ⁺	-----	1.66	La ³⁺	-----	15.40
Li ⁺	-----	2.79	Co ²⁺	-----	16.10
Ba ²⁺	4.5	7.76	Cd ²⁺	-----	16.48
Sr ²⁺	3.9	8.63	Zn ²⁺	-----	16.58
Mg ²⁺	3.8	8.69	Pb ²⁺	-----	18.20
Ca ²⁺	3.1	10.59	Cu ²⁺	-----	18.38
Mn ²⁺	-----	13.47	Ni ²⁺	-----	18.54
Fe ²⁺	-----	14.22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

Hierro por via foliar a las plantas está basado en las constantes de equilibrio mostradas en la tabla No. 1. El Hierro Quelatado en el espacio extracelular esta en equilibrio con el Hierro libre. El efecto del Acido Cítrico/Glucónico es quelatar la mayoría del Hierro mientras que permite que una pequeña proporción esté libre. El Hierro libre es asimilado por las células del mesófilo. La cantidad de Hierro que permanece en solución disminuye causando un desplazamiento del equilibrio para poner mas Hierro en solución. Así, el sistema de equilibrio del quelato controla la liberación de Fe, resultando en una asimilación gradual y sostenida.

Orden de la Quelatación

Cuando en un sistema hay mas de un metal presente, se formará primero el Quelato cuya constante de estabilidad sea mas grande o, dicho de otra manera, el metal con dicha constante desplazará a los metales con una constante de estabilidad menor.

Un ejemplo de esto es la adición de Hierro a un quelato de Citrato de Cobre soluble. Esto resultará en la disolución del Hierro y en la precipitación del Cobre metálico. El logaritmo de la constante de estabilidad del Citrato de Hierro es 12.5 mientras que el del Citrato de Cobre es solamente 4.35, resultando esto en el desplazamiento del Cu del Quelato por el Fe.



Si hay un exceso de citrato, el Cobre no se precipitará, sino que permanecerá en solución como Quelato de Cobre.

Fuerza de la Quelatación

La fortaleza de los quelantes o ligandos se puede clasificar

de acuerdo a sus constantes de disociación. Los ligandos listados a continuación están en orden descendente de sus constantes de disociación.

EDTA	Muy Fuerte
DTPA	Muy Fuerte
NTA	Fuerte
TPPA	Medio
Glucónico	Medio
Cítrico	Medio
Tartárico	Medio
Málico	Débil
Láctico	Débil
Acético	Débil

En muchas aplicaciones es desventajoso usar un agente quelante fuerte. Por ejemplo, la asimilación del Hierro por vía foliar no trabajaría si el quelante usado tuviera una alta constante de estabilidad ya que la cantidad de Hierro libre disponible para la asimilación sería extremadamente baja, resultando en una tasa de asimilación demasiado lenta e inaceptable.

Otro ejemplo es el uso de quelantes para ablandar el agua en las formulaciones de detergentes líquidos que contienen enzimas. Las metaloenzimas requieren de una cierta cantidad de Calcio libre para poder ser estables. Si se utilizara un agente quelante fuerte en la formulación, la cantidad de Calcio libre sería demasiado baja para mantener la estabilidad de las enzimas y se perdería la actividad de la enzima.

Otro ejemplo más es el de las aplicaciones foliares de quelatos. En estas, los agentes quelantes deben ser altamente fitocompatibles es decir no deben causar ningún desarreglo a los sistemas enzimáticos de las plantas. Se han observado con frecuencia daños consistentes en manchas de color café en las hojas de las Rosas y manchas de color púrpura en las hojas del Clavel, asociadas a las aspersiones foliares cuando contienen agentes quelantes demasiado fuertes.

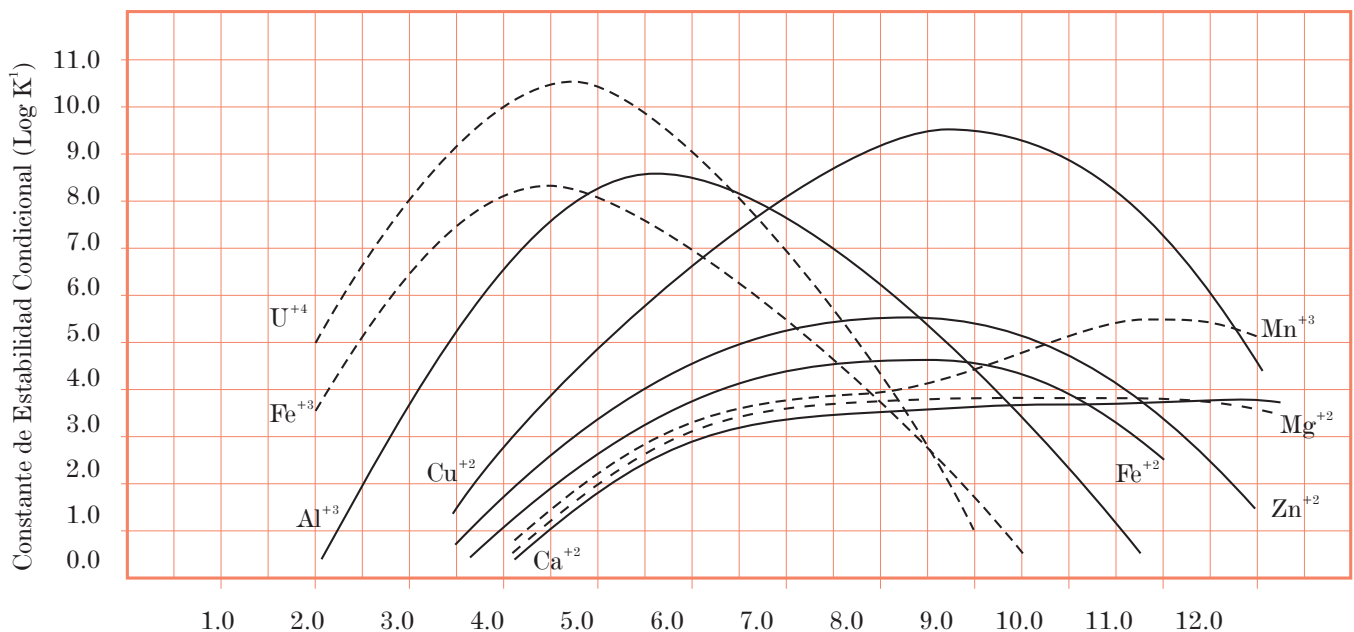
A nivel foliar existen numerosas enzimas, muchas de ellas Metallo-Enzimas. Estas requieren Calcio para poder ser estables. Cuando se utilizan agentes quelantes muy fuertes, estos Secuestran el Calcio dejando muy poco Calcio libre en la solución para mantener la estabilidad de las enzimas y la actividad de la enzimas se pierde.

Necesidad de la Quelatación de los Elementos Nutritivos.

El porqué se deben quelatar los elementos para la nutrición vegetal, cuando se usan edáfica o foliarmente, es una pregunta no bien resuelta en la actualidad. Trataremos de dar algunas de las respuestas que normalmente se dan entre los agrónomos y luego las agruparemos en un cuadro por elemento en el cual trataremos de dar una calificación de 1 a 10 según su necesidad.

A. Para uso edáfico

FIGURA 1. Constantes de Estabilidad Condicional de los Quelatos de Metal-Citrato



1. Para que el elemento no se precipite en el suelo.
2. Para que el elemento en cuestión sea mas asimilable por la planta.
3. Para poder agregar una dosis muy grande sin que sea fitotóxico.

B. Para Uso Foliar

1. Para poder agregar una dosis relativamente grande sin que sea fitotóxico.
2. Para que no se precipite en el medio extracelular.

Cada uno de los elementos metálicos responde de manera diferente a cada uno de los anteriores interrogantes. En los siguientes Capítulos trataremos cada elemento por apate.

Los Micronutrientes Hierro, y en menor extensión Zinc, Manganeso y Cobre son relativamente insolubles en las soluciones nutritivas en contacto con el suelo cuando se ponen como las sales inorgánicas mas comunes, v. gr. Sulfato, Nitrato y Cloruro. Tienden a precipitarse bajo la forma de Hidróxido u otro tipo de óxidos con Productos de Solubilidad extremadamente bajos.

En la Tabla No. 5 puede verse la solubilidad en agua de algunas sales de los elementos metálicos no quelatados. De allí se desprende que para los compuestos de Calcio y



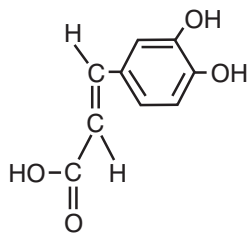
Magnesio, la solubilidad de las sales mas insolubles como el Hidróxido, el Carbonato y el Sulfato, es lo suficientemente alta y no requieren ser quelatados para mantenerse en solución por este concepto.

Por el contrario la solubilidad de los compuestos formados por el Hierro, el Manganeso, el Cobre y en menor extensión el Zinc es bastante inferior, requiriéndose en estos casos la ayuda de la quelatación para mantenerlos en solución en una concentración aceptable.

TABLA 4.
Importancia relativa (Escala de 0 a10) de la quelatación para la nutrición vegetal por via Edáfica y Foliar. (Calderón, 1997)

	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	B
A. Para uso edáfico							
1. Para que el elemento no se precipite en el suelo.	2	2	10	6	8	6	0
2. Para que el elemento en cuestión sea mas asimilable por la planta.	1	1	8	4	8	6	0
3. Para poder agregar una dosis muy grande sin que sea fitotóxico.	0	0	4	4	3	4	0
B. Para Uso Foliar							
1. Para poder agregar una dosis relativamente grande sin que sea fitotóxico.	0	0	8	4	3	4	0
2. Para que no se precipite en el medio extracelular.	0	0	8	6	3	2	0
TOTAL	3	3	38	24	25	22	0

FIGURA 3. Acido Caféico.
Principal Ligando de la Estrategia I



1988). Las Gimnospermas no han sido estudiadas (Salisbury, 1991).

La Estrategia I, presente en las dicotiledóneas y algunas monocotiledóneas implica la liberación de ligandos de tipo fenólico tales como el ácido Caféico. Estos ligandos quelatan principalmente Fe^{+3} ; Luego este Hierro quelatado se mueve hasta la superficie de la raíz, donde se reduce a Fe^{+2} mientras aun está quelatado. Simultáneamente las raíces de las plantas (Estrategia I) estresadas por deficiencia de Hierro forman rapidamente agentes reductores (tal como NADPH) el cual lleva a cabo el proceso de reducción. La reducción causa la liberación del Fe^{+3} del ligando y el Fe^{+2} es inmediatamente absorbido. También las plantas estresadas (Estrategia I) liberan mas rapidamente iones H^+ los cuales favorecen la solubilidad de ambas formas de Hierro, especialmente de Fe^{+3} . Este mecanismo de defensa a menudo falla en suelos calcáreos debido a que el pH del suelo es muy alto y está bien tamponado con iones bicarbonato (HCO_3^-). Esta falla contribuye al desorden fisiológico llamado Clorosis Inducida por Cal. (Koreak, 1987; Mengel, and Geurtzen, 1988).

La Estrategia II está presente solamente en los pastos y en los cereales de grano hasta donde se conoce. Estas plantas responden al estres por deficiencia de Hierro formando y liberando poderosos ligandos que quelatan Fe^{+3} fuerte y específicamente. Estos ligandos se llaman Sideróforos (del griego "Portadores de Hierro") o mas específicamente, Fitosideróforos (Sugiura y Nomoto, 1984; Neilands y Leong, 1986). En la figura No. 2 se muestra la estructura de dos de los mas estudiados fitosideróforos. (*ácido avénico* y *ácido muginéico*). Ambos son ácidos Iminocarboxílicos que ligan Fe^{+3} por átomos de Oxígeno y Nitrógeno. Estos y otros sideróforos son absorbidos con el Hierro aun ligado, de tal manera que las raíces deben absorber el fitosideróforo y luego reducir el Hierro que ellos contienen a Fe^{+2} . Presumiblemente el Fe^{+2} es inmediatamente liberado y usado por la planta, mientras

que el sideróforo debe ser degradado químicamente o liberado por la raíz para capturar mas Hierro.

Una vez absorbidos los metales divalentes son mantenidos solubles en gran parte por quelatación con ciertos ligandos celulares. Entre ellos los aniones de ciertos ácidos orgánicos, especialmente el ácido Cítrico parece ser el mas importante de los ligandos para el transporte de el Hierro, el Zinc y el Manganese a través del Xilema, mientras que los Aminoácidos parecen ser mas importantes para el transporte del Cobre. (White et al., 1981; Mullins et al., 1986).

Quelatación del Manganese

Para que el Manganese pueda ser absorbido por las raíces de las plantas, estas deben encontrarlo como Mn^{+2} o como quelato de Manganese. Al pH prevaleciente en la mayoría de los suelos, (5.5 - 6.5) la mayor parte del Manganese se encuentra como MnO_2 insoluble. Este debe ser reducido y convertido a formas solubles previamente a su asimilación. Experimentos realizados con trigo, han demostrado que los exudados de su raíz pueden disolver de 10 a 50 veces mas Manganese a partir de MnO_2 que una solución Buffer. (Godo y Reisenauer, 1980). El Acido Málico es el componente mas importante de estos exudados. Durante la oxidación de 1 mol de ácido Málico a CO_2 , se liberan 6 moles de Mn^{+2} (Jauregui y Reisenauer, 1982): La subsecuente quelatación del Mn^{+2} previene su reoxidación e incrementa la movilidad del Manganese reducido en la zona de la rizosfera. La reducción del Oxido de Hierro (+3) por el ácido Málico no es tan grande como la del MnO_2 . Los ácidos Fenólicos exudados de la raíz también coadyuvan a la disolución del Manganese, pero mas particularmente a la reducción del Hierro. En términos generales, la asimilación del Manganese para las plantas, es mas fácil que la asimilación del Hierro.

Quelatación del Cobre

Segun Marschner, (Marschner, 1986) el Cobre divalente, Cu^{+2} , se liga fuertemente con los ácidos húmicos y fúlvicos, formando complejos con la materia orgánica. (Stevenson y Fitch, 1981). En la solución del suelo, hasta el 98 % del Cobre se encuentra generalmente quelatado por compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Hogdson et al., 1966). Entre estos compuestos se encuentran Aminoácidos y Acidos Fenólicos así como ácidos Polihidroxicarboxílicos.

El complejo del ión cobre mas simple que existe es el formado con el ión amonio. Al encontrarse el Cobre con una sal amónica, se forma un complejo de color azul oscuro de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ extremadamente soluble. Según la teoría de coordinación de Werner, el número de coordinación del

TABLA 5.
Solubilidad de los principales compuestos inorgánicos de los elementos nutricionales presentes en el suelo.

Elemento	Forma Presente	Solubilidad gr/lt	Producto de Solubilidad
Ca ⁺²	Ca(OH) ₂	1.7	
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4.3 x 10 ⁻¹	6.1 x 10 ⁻⁵
	CaSO ₄	2.1	6.1 x 10 ⁻⁵
	CaCO ₃	1.3 x 10 ⁻¹	1.2 x 10 ⁻⁸
Mg ⁺²	MgCO ₃	9.7 x 10 ⁻¹	2 x 10 ⁻⁴
	Mg(OH) ₂	9 x 10 ⁻³	1.2 x 10 ⁻¹¹
Fe ⁺²	FeCO ₃	i	2.5 x 10 ⁻¹¹
	Fe(OH) ₂	6.7 x 10 ⁻³	3.2 x 10 ⁻¹⁴
Fe ⁺³	Fe(OH) ₃	i	1.1 x 10 ⁻³⁶
Mn ⁺²	Mn(OH) ₂	1.9 x 10 ⁻²	4 x 10 ⁻¹⁴
	MnCO ₃	6.5 x 10 ⁻²	
Mn ⁺⁴	MnO ₂	i	
Cu ⁺²	Cu(OH) ₂	i	
	CuCO ₃	i	
Zn ⁺²	Zn(OH) ₂	1.30 x 10 ⁻³	1.8 x 10 ⁻¹⁴
	ZnCO ₃	1 x 10 ⁻⁴	

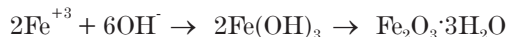
Quelatación del Hierro

Debido a la insolubilidad de los compuestos que se forman cuando este elemento se ponen al suelo en forma de sales simples, es necesario agregarlo en forma de quelatos.

Cuando una sal de Hierro cualquiera que sea se encuentra en contacto con el Oxígeno del aire, tiende a oxidarse a Hierro +3 y este en contacto con un medio de pH neutro tiende a precipitarse como Hidróxido Férrico extremadamente insoluble.

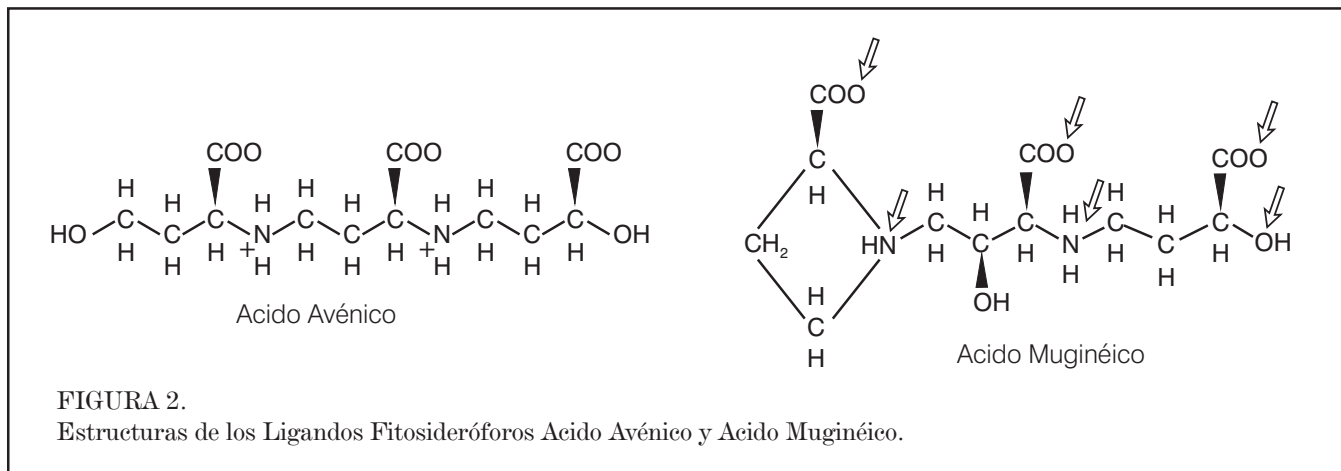
La deficiencia de Hierro caracterizada por la falta de Clorofila (Clorosis) es un problema amplio y mundial en suelos calcáreos así como sobreencalados. Se encuentra tanto en monocotiledóneas (principalmente pastos) como en dicotiledóneas. Es especialmente severa en las Rosáceas.

Debido a que las deficiencias de Hierro son tan amplias, se ha puesto especial interés en los ligandos que puedan mantener el Hierro en solución en el suelo y porqué ellos a veces fallan. Primero observemos que el Fe⁺³ es mucho menos soluble que el Fe⁺², de tal manera que cuando el suelo está bien aireado, el Fe⁺² no quelatado se oxida a Fe⁺³, el cual se precipita según la siguiente reacción:



De las dos formas de Hierro no quelatado, el Fe⁺² es mucho mas facilmente absorbido por las raices, de tal manera que la oxidación restringe severamente la disponibilidad de Fe⁺². Existen en la naturaleza dos grandes grupos de ligandos que forman quelatos con el Hierro y evitan que se precipite totalmente. Los ligandos sintetizados por los microbios y los ligandos sintetizados por las raices. Aquellos producidos por las raices son excretados en el suelo vecino (la rizosfera). En alguna medida la síntesis de ligandos por parte de las raices representa un sistema de defensa o estrategia contra la deficiencia de Hierro.

Parecen existir dos estrategias generales para la adquisición del Hierro por las Angiospermas (revisado por Marschner et al., 1986; Romheld, 1987; Chaney, 1988; Brown and Jolley, 1988; Bienfait, 1988; Longnecker,



Cobre en estos compuestos es 4.

También con el ácido Tartárico el Cobre forma un excelente quelato que se puede mantener en solución aun en medios fuertemente alcalinos.

En solución acuosa, el ion Cu^{+2} es absorbido muchísimo mas rápidamente que el Cobre Quelatado por agentes quelantes como el EDTA (Coombes et al., 1977) o el DTPA. (DietilenoTriaminoPentaAcético)(Wallace, 1980a,b).

En las raíces (savia exprimida) y en la savia xilemática mas del 99% del Cobre se encuentra como quelato. (Graham, 1979). En la savia xilemática y floemática el Cobre muy probablemente se encuentra acompañado con aminoácidos y compuestos relacionados. (White et al., 1981a, b).

Quelatación del Zinc

La concentración de Zinc en el Suelo depende de la composición del material parental y de la mineralogía del suelo, especialmente de la concentración de Cuarzo. Solamente una pequeña fracción del Zinc esta en forma intercambiable o soluble. Cerca de la mitad del Zinc disuelto esta presente como Cation Zinc Hidratado. La concentración de complejos de Zinc con ligandos orgánicos aún no ha sido estudiada adecuadamente. La fracción soluble como Cation divalente hidratado está inmediatamente disponible para las plantas. Casi nunca se ha encontrado un suelo medianamente provisto de Zinc que tenga Zinc soluble en ácido Cítrico y que presente dificultad a las plantas para adquirir este elemento. En resumen, la

TABLA 6.

Efecto de las aspersiones de Calcio durante el período vegetativo en el contenido de Calcio y el porcentaje de pudrición de Manzanas Cox durante el almacenamiento. (Sharpless y Jonhson, 1977)

	Porcentaje (%)	
	Asperjado	No Asperjado
Contenido de Calcio (mg/100 gr Peso Fresco)	3.90	3.35
Desórdenes de Almacenamiento		
Peca Lenticular (Lentical Blotch pit)	0.0	10.4
Descomposición por Senescencia	0.0	10.9
Corazón Amargo Interno	3.4	30.0
Pudrición por <i>Gloesporium</i>	1.7	9.2

absorción del Zinc del suelo es un proceso relativamente fácil para las plantas.

Quelatación del Calcio

Calcio por via Edáfica

El Calcio es un elemento que normalmente es absorbido por las plantas como Ca^{+2} . Una de sus características mas especiales es que el Calcio es un elemento No Tóxico aún a concentraciones muy altas y además es muy efectivo en la detoxificación de altas concentraciones de otros elementos en las plantas.

Las sales de Calcio solubles como el Nitrato y el Sulfato, en general son mas económicas que los quelatos de aquí que difícilmente se justifique la aplicación de un Quelato de Calcio por vía edáfica.

Calcio por via Foliar

En las hojas de las plantas que reciben altos niveles de Ca^{+2} durante el crecimiento o que se cultivan bajo condiciones de alta intensidad luminosa, una gran proporción del material Péctico aparece como Pectato de Calcio. Este material hace el tejido altamente resistente a la degradación por la Polygalacturonasa. Una alta proporción de Pectato de Calcio en las paredes de las células determina alta resistencia de los tejidos a infecciones fungosas así como a la maduración prematura de los frutos.

El incremento del contenido de Calcio en los diversos órganos de la planta, por ejemplo, asperjándolos varias veces con sales de Calcio durante el desarrollo o por inmersión en post-cosecha en soluciones de $CaCl_2$ conduce a un incremento en la firmeza del órgano o fruto respectivo y retarda o aun previene la maduración acelerada.

Altas tasas de crecimiento de órganos que transpiran poco incrementan el riesgo de que los contenidos de Calcio caigan por debajo de los niveles críticos para mantener la integridad de las membranas conduciendo a los asi llamados y típicos desórdenes relacionados a la deficiencia de Calcio como Quemazón de bordes en la Lechuga, Corazón negro en el Apio, Pudrición apical del fruto en Tomate y Sandía y Pudrición amarga de la Manzana (bitter pit) (Shear, 1975; Bangerth, 1979).

Los bajos niveles de Calcio en los frutos carnosos también incrementan las pérdidas causadas por senescencia acelerada del tejido y por las infecciones fungosas (tabla 6). Un incremento aunque relativamente pequeño en el nivel de Calcio de los frutos puede ser efectivo para prevenir o al menos disminuir drásticamente las pérdidas económicas

causadas por varios desórdenes de almacenamiento incluyendo las pudriciones causadas por las infecciones de *Gloesporium*.

Aunque se recomienda con éxito el Nitrato y el Cloruro de Calcio para uso foliar, en algunos tejidos muy sensibles a las sales, estos productos pueden causar quemazones. En tales casos es preferible el uso de quelatos o sales orgánicas de Calcio como el Acetato y el Lactato de Calcio, en las cuales el radical ácido es de muy baja toxicidad y 100 % fitocompatible.

Quelatación del Magnesio

El magnesio es absorbido por las raíces de las plantas principalmente como Mg^{+2} , el cual se encuentra en el suelo en forma de sales solubles como el Sulfato, el Nitrato y el Cloruro.

No se ha reportado en la literatura la necesidad de que el Magnesio deba estar quelatado para que pueda ser absorbido por las raíces de las plantas o que la quelatación mejore su absorción.

Hay dos formas principales de corregir la deficiencia de Magnesio. Las aplicaciones al suelo y las aplicaciones al follaje de sales de Magnesio. El sulfato de Magnesio o sal de Epsom ha sido una de las fuentes más utilizadas. Si embargo hay numerosos reportes en la literatura que muestran que las aplicaciones al suelo o foliares de Sulfato de Magnesio no han corregido adecuadamente la deficiencia.

Las aplicaciones foliares son efectivas y producen una respuesta rápida aunque de corta duración, mientras que las aplicaciones al suelo pueden tomar más tiempo para ser efectivas pero su efecto es más duradero.

Investigaciones recientes han demostrado que el Nitrato de Magnesio y el Cloruro de Magnesio son mucho más efectivos por vía foliar que el más comúnmente usado Sulfato. Fisher y Walker (1985) reportaron que 24 horas después de aplicar varas fuentes a la superficie inferior de hojas de manzano, los siguientes porcentajes del magnesio aplicado habían sido absorbidos por las hojas: Sulfato de Magnesio ... 8.4 %; Cloruro de Magnesio ... 66.6 %; y Nitrato de Magnesio ... 71.0 %

Evidencias Agronómicas

Los micronutrientes quelatados son generalmente la fuente más efectiva de micronutrientes (Mortvedt, 1979). Entre los diversos agentes quelantes, el Ácido Cítrico es un Hidroxi-ácido tricarbónico orgánico que forma quelatos



estables, asimilables y fitocompatibles con la mayoría de los cationes metálicos. El ácido cítrico ha sido usado para la quelatación efectiva de Magnesio, Calcio, Zinc, Manganeso, Hierro, Cobre, Molibdeno, Cobalto y otros metales.

La importancia primaria de los quelatos metálicos solubles en el suelo se debe a su capacidad de incrementar la solubilidad de los cationes metálicos agregados o indígenas. Como consecuencia, la movilidad de estos metales se incrementa, tanto por difusión como por movimiento de masa aumentando así la disponibilidad del metal para las raíces de las plantas.

El ácido Cítrico así como una amplia variedad de otros ácidos orgánicos han sido identificados en los exudados de las raíces de los vegetales comunes, cereales y soya (Vancura & Hovadik, 1965; Riveire, 1960; Tiffin, 1966). Se ha postulado que las plantas varían en susceptibilidad a las deficiencias de micronutrientes debido a las variaciones en las cantidades de los ácidos orgánicos producidos en las diversas especies (Hodgson, 1963; Wallace, 1963). Por ejemplo una variedad de avena conocida por su resistencia a la deficiencia de Manganeso secreta más ácidos orgánicos al suelo que las variedades susceptibles (Charlanes, 1960). Hoy en día está muy bien documentado que los exudados de la raíz están involucrados en la liberación de nutrientes en el suelo. Los ácidos orgánicos más efectivos en formar quelatos complejos estables con los iones metálicos son aquellos del tipo Hidroxi-Tricarboxílicos (Stevenson y Ardakani, 1972) tales como el Ácido Málico, Tartárico,

Cítrico, Glucónico y Láctico.

Rogers & Shive (1982) demostraron que los ácidos orgánicos eran los responsables de mantener el Hierro soluble dentro de las plantas. Tiffin (1972) estableció que el ión Citrato era el compuesto más importante involucrado en mantener el Hierro móvil en las plantas. Tiffin también estableció que el Citrato de Hierro es el compuesto de Hierro fisiológicamente más importante translocado en las especies cultivadas.

Con respecto a la quelatación del Cobre, Droop (1961) demostró que el Citrato tiene ventajas sobre el EDTA en suelos altos en Calcio y Magnesio debido a la inferior afinidad del Citrato por estos nutrientes.

En un experimento simulando sistemas radiculares de plantas, Hodgson, Lindsay y Kemper (1967) demostraron que el Ácido Cítrico agregado a un bloque de Agar incrementó 100 veces la difusión de Zinc a partir de $ZnCO_3$ a través del bloque de Agar hacia una solución externa.

Se ha demostrado que la excreción de ácidos orgánicos por las raíces de las plantas causa la liberación de Fosfatos insolubles en la solución del suelo. (Drake & Steckel, 1955; Pryanishnikov, 1934). Marchesini et al., (1966) estudiaron el efecto de los ácidos orgánicos y de los agentes quelantes sintéticos en la movilización del Fósforo en el suelo. Ellos determinaron que los ácidos Cítrico, HEDTA, DTPA y EDTA fueron los más efectivos agentes quelantes para la movilización del Fósforo en suelos alcalinos. El Ácido Cítrico mostró una acción claramente superior a los agentes quelantes sintéticos en suelos ácidos. Daniel et al., (1966) y Patel et al., (1983) demostraron que el Ácido Cítrico incrementaba la disponibilidad del Fósforo en

suelos Lateríticos. Struthers y Dale (1950) reportaron que el Citrato era el anión más activo en prevenir la precipitación del Fosfato en presencia de Hierro y Aluminio.

Gregoire Terry et al., (1966), investigadores de North Dakota State University, encontraron que el Quelato de Zinc era mejor absorbido por las plantas que el Sulfato. Al mismo tiempo encontraron que los quelatos el EDTA eran fitotóxicos cuando se usaban foliarmente y podían quemar los tejidos jóvenes vegetativos. Estos se recuperaban pero el crecimiento se veía retardado.

Cuatro experimentos fueron conducidos por el Tennessee Valley Authority (TVA) en sus invernaderos en Muscle Shoals, Alabama, (Mortvedt, 1979). El propósito de estos experimentos fue comparar la efectividad de varias fuentes de Zinc mezcladas solas o aplicadas con suspensiones de Orto o Polyfosfatos a un suelo deficiente en Zinc. El maíz se cultivó por siete semanas y el rendimiento en peso seco y la absorción de Zinc fue determinada a la cosecha en cada experimento.

Los resultados mostraron que las fuentes quelatadas de Zinc fueron generalmente superiores a las fuentes inorgánicas. El rendimiento en materia seca fue máximo cuando el Zinc fue aplicado como Citrato de Zinc y también como Zinc EDTA. La efectividad de otros quelatos como el Zinc Heptagluconato y el Zinc Lignosulfonato fueron significativamente inferiores.

Aplicación en Flores

Los quelatos de los elementos nutritivos han venido usándose en los cultivos de Flores desde hace bastante tiempo.

TABLA 7.

Concentración 1F (ppm) de los elementos nutritivos en las plantas como guía para la dosificación de quelatos por vía Foliar en Floricultura. (Calderón, 1997)

	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	B	Mo
Rosas	15000	3500	150	100	12	50	60	3
Clavel	17000	2200	180	200	24	100	70	6
Pompón	25000	4000	400	250	25	150	150	7
Crisantemo	12000	4500	450	90	20	70	65	6
Gypsofila	50000	13000	300	250	20	100	100	6
Limonium	20000	3000	300	200	20	80	100	6
Aster	20000	3500	200	250	15	60	60	4
Alstroemeria	20000	6000	300	90	20	85	75	6

Los objetivos que se persiguen con la aplicación de estos productos siempre buscan de una u otra manera mejorar la calidad de las flores. Aspectos tales como el color, el tamaño de las cabezas, la longitud de los tallos, el grosor y peso de los mismos, la calidad de los pétalos, la corolla y la duración en postcosecha dependen mucho del adecuado suministro de elementos menores.

Aplicación Foliar

Se puede recurrir a la aplicación foliar de nutrientes en algunas de las siguientes situaciones: 1) Cuando es necesario un efecto muy rápido de los nutrientes. 2) Cuando hay limitaciones radicales para la absorción de nutrientes. 3) Cuando hay limitaciones en el suelo para la absorción de nutrientes. 4) Cuando las cantidades son tan pequeñas que se pueden aplicar eficientemente por vía foliar.

Las dosis utilizadas casi siempre han sido guiadas empíricamente. Trataremos de precisar algunos conceptos que nos permitan racionalizar las dosis de los quelatos de los elementos nutritivos a ser aplicados por vía foliar.

Permítasenos introducir el término "Full Fisiológico" (1F) para designar la concentración de un elemento en el tejido vegetal capaz de sostener crecimientos cercanos al máximo.

Una aplicación Foliar debe guiarse por esta concentración. Así p. ej. si la concentración del Hierro en el tejido vegetal es de 150 ppm, una aplicación 1F será de 150 ppm y una aplicación 2F será de 300 ppm respectivamente.

TABLA 8.
Dosis de Mantenimiento Edáficas (gr/cama) para elementos menores recomendadas en fertirriego para floricultura de acuerdo a la frecuencia de aplicación. (Calderón, 1997)

Frecuencia	Fe	Mn	Cu	Zn	B	Mo
	gr/cama					
Diario	0.30	0.15	0.02	0.04	0.04	0.01
3 v/sem	0.7	0.3	0.05	0.10	0.10	0.02
2v/sem	1	0.5	0.08	0.15	0.15	0.04
Semanal	2	1	0.15	0.3	0.3	0.08
Quincenal	4	2	0.30	0.6	0.6	0.15
Mensual	8	4	0.60	1.20	1.20	0.25
Trimestral	24	12	2	3.60	3.60	0.8
Semestral	50	25	4	7	7	1.5
Anual	100	50	7	15	15	3
Bianual	200	100	15	30	30	6

Las aplicaciones foliares de micronutrientes deberán siempre ir acompañadas de un surfactante que ayude a penetrar el producto al interior de las hojas.

Los otros parámetros que condicionan la dosis son el volumen de caldo por hectárea y la frecuencia de aplicación. Usualmente en floricultura se utilizan volúmenes de caldo comprendidos entre 3 y 8 lts por cama de 30 m² según el desarrollo de las plantas.

Cuando las plantas son pequeñas requieren de cantidades de caldo considerablemente menores que cuando tienen mayor desarrollo y área foliar.

Las frecuencias de aplicación van desde una semanal hasta una trimestral. En algunos casos muy críticos pueden recomendarse hasta dos aplicaciones semanales.

El éxito de una aplicación foliar radica en que con el menor número posible de aplicaciones se logre suplir la necesidad de un elemento en particular. Un buen quelato debe permitir aplicaciones hasta 10 F sin resultar fitotóxico. (Esto para los elementos Fe, Mn, Cu, B y Zn.)

También es necesario considerar el área de la planta hacia donde va dirigida la aplicación. La distribución del Boro p. ej. en algunas variedades de Rosas, es piramidal y a veces muy pronunciada, es decir se presenta una alta concentración del elemento en las hojas bajas mientras que a la vez se presenta deficiencia en las hojas superiores. En este caso es necesario dirigir las aplicaciones foliares hacia la parte superior de la planta.

En cuanto al elemento secundario Calcio, no se deben aplicar concentraciones superiores a 0.01- 0.05 F pues de lo contrario se causan fuertes quemaduras del follaje.

En cuanto al Magnesio, se han aplicado concentraciones hasta 0.10 F sin problemas.

Aplicación Edáfica

Muchas veces se recurre a la aplicación edáfica de Quelatos, para que la planta pueda tomarlos permanentemente por el sistema radicular. Esta es la vía normal de nutrición de las plantas y en la gran mayoría de los casos, esta puede tomarlos eficientemente cuando se presentan en forma de quelatos. Para la nutrición adecuada de las plantas, es necesario tener en cuenta que estas generalmente concentran los elementos encontrados en la solución del suelo por un factor de entre 100 a 1 y 200 a 1. Este factor depende de la evapotranspiración y de otros factores fisiológicos.

La dosis para la nutrición permanente por consiguiente deberá estar entre la centésima y la doscientosava parte de la composición Foliar. Si se hacen aplicaciones de menos frecuencia se pueden utilizar dosis mayores. El período máximo de tiempo que se recomienda para concentrar una aplicación radicular es de 100 días. Esto quiere decir que nunca deberíamos aplicar mas de lo que la planta requiere para los próximos 100 días.

Dado que las aplicaciones de elementos mayores en los cultivos de flores se realizan semanalmente, es aconsejable igualmente que los quelatos de los elementos menores sean aplicados con la misma frecuencia que se aplican los elementos mayores.

Conclusiones

En conclusión se puede decir que la mayoría de los elementos nutricionales se mantienen en solución mejor cuando están quelatados que cuando están presentes como sales simples.

Cuando un elemento se presenta en forma iónica a la planta, esta puede absorberlo directamente como ion simple, no siendo necesario para su asimilación que esté quelatado. Esto es válido tanto por las hojas como por las raíces, siempre y cuando la concentración usada no sea fitotóxica.

Los elementos Fe, Mn, Cu y Zn, a concentraciones de ligeramente por encima de las necesarias para las plantas, principalmente en forma de sales simples, pueden resultar fitotóxicos.

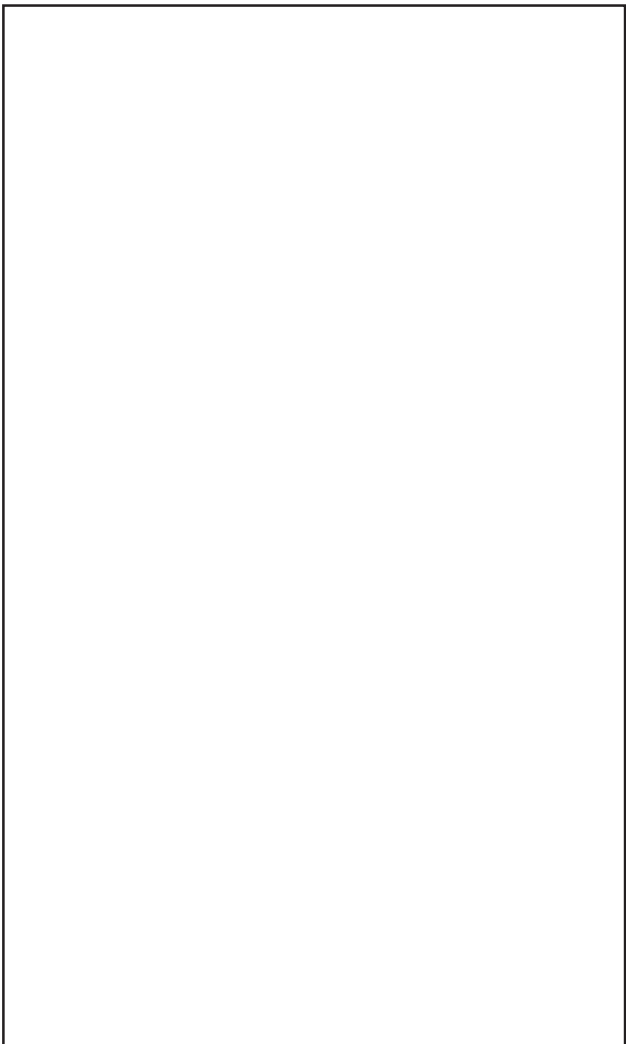
Altas concentraciones de elementos nutritivos Zn, Cu, Fe y Mn tanto en el medio foliar como radicular son menos fitotóxicas cuando estos están bajo la forma de quelatos que cuando están como sales simples.

Los elementos Calcio y Magnesio no requieren ser quelatados ni para ser absorbidos por las plantas, ni para ser mantenidos en solución.

Los quelatos a base de agentes quelantes de fortaleza media y débil como los ácidos Glucónico, Cítrico, Tartárico y Málico parecen ser los mas indicados para la nutrición vegetal, tanto por la estabilidad y asimilabilidad de sus compuestos como por la fitocompatibilidad de su agente quelante.

BIBLIOGRAFIA

- Salisbury, Frank B. ; Ross, Cleon F. 1991 Plant Physiology. Wadsworth Publishing Company, Belmont, California.
- Wilkins, Malcolm B. 1984. Advanced Plant Physiology. Pitman Publishin Ltd. London.
- Cotton, F. Albert.; Wilkinson, Geoffrey. 1969. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa-Wiley, S.A. Mexico.
- Curtman, Luis J. 1940. Análisis Químico Cualitativo. Manuel Marín Editor. Barcelona.
- Willard, Howard H.; Furman, N. Howell; Bricker, Clark E. 1963. Análisis Químico Cuantitativo, Teoría y Práctica. Editorial Marín S.A. Barcelona
- Blair, Gary T.; Zienty, Mitchell F. 1979. Citric Acid: Properties and Reactions. Citro-tech Division, Miles Laboratories, Inc. Elkhart, Indiana.
- Glass, A.D.M. 1989. Plant Nutrition, An Introduction to Current Concepts. The University of British Columbia. Jones and Bartlett Publishers. Boston.
- Kirk-Othmer. 1954. Sequestering Agents in.. "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol 12. pp 164-180. Eaton, Pa. U.S.A.
- Marschner, Horst. 1986. Mineral Nutrition of Higher Plants. Institute of Plant Nutrition University of Hohenheim. Academic Press, Inc. London.
- Garrels, Robert M.; Christ, Charles L. 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row and John Weatherhill, Inc., Tokyo.
- Terry, Gregory, Ed. 1996. Zinc Nutrition Efficiency. North Dakota State University.; zinnut06.txt at ndsuext.nodak.edu
- Mortvedt, J.J. 1979. Micronutrient Technology and use in the United States. Presented at the India/FAO/Norway Seminar on Micronutrients in Agriculture, New Delhi, India, Sept. 17-21
- Hodgson, J.F., Lindsay, W.L., Kemper, W.D. 1967. Contribution of fixed charge and mobile complexing agents to the diffusion of Zinc. Soil. Sci. Soc. of Amer. Proc. 31:410-413
- Bobtelsky, M. and Jordan, J. 1945. The metallic complexes of tartrates and citrates, their structure and behavior in dilute solutions. J. Amer. Chem. Soc., 67:1824.
- Lucas, E.L. and Knezek, B.D. 1972. Climatic and Soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plants. in "Micronutrients in Agriculture" p. 265. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, WI. U.S.A.
- Koreak, R.F. 1987. Iron deficiency Chlorosis. Horticultural Reviews 9:135-186.
- Mengel, K. and Geurtzen, G. 1988. Relationship between iron chlorosis and alkalinity in *Zea mays*. *Phisiologia Plantarum* 72:460-465



La efectividad consiste en... Un Agente Quelante Específico para cada Elemento.

WALCO S.A. Investigación y Desarrollo ofrece a los agricultores una amplia gama de quelatos para uso foliar, Quelatek, y uso edáfico, Terasol, formulados y adaptados específicamente de comun acuerdo entre comprador y vendedor a las necesidades de cada tipo de suelos.

Póngase en contacto con el representante de WALCO en su zona para mayor información. Tel 57-1-6222687 Fax 57-1-2578443
Santafé de Bogotá - Colombia. S.A.
E-Mail: acaldero@colomsat.net.co

WALCO S.A.
Agente Quelante e Inhibidor de Precipitación para Uso Agrícola

Quelatek-All

Agente Quelatante Líquido e Inhibidor de Precipitación

COMPOSICION GARANTIZADA
Sales Amónicas de:
Ácidos Poli-Hidrox Carboxílicos (APHC) 540 gr/lit
Ácidos TriPolifosforicos (TPPA) 300 gr/lit
Ácidos R-Sulfato 60 gr/lit

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Hierro Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Fe

Quelato de Hierro a Quelatación Total
Contiene Hierro Trivalente 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Hierro III (Fe³⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes (APHC) 34.60 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Calcio Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Ca

Quelato de Calcio Líquido 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Calcio (Ca²⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes 4.00 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Magnesio Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Mg

Quelato de Magnesio Líquido 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Magnesio (Mg²⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes 4.00 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Cobre Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Cu

Quelato de Cobre Líquido 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Cobre (Cu²⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes 4.00 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

Número del Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Zinc Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Zn

Quelato de Zinc Líquido 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Zinc (Zn²⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes 4.00 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento:

WALCO S.A.
Quelato de Manganeso Líquido para uso Agrícola

Quelatek-Mn

Quelato de Manganeso Líquido 10 %

COMPOSICION GARANTIZADA
Manganeso (Mn²⁺) 10.00 %
Agentes Quelantes 4.00 %

Fabricado por: WALCO S.A. Av. 13 No. 87-81 Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

No. de Lote: Cont. Neto **1 lt.** Fecha de Vencimiento: