

SÍNTESIS DE FERTILIZANTES EN UN REACTOR A ESCALA LABORATORIO USANDO
COMO INGREDIENTES ACTIVOS FOSFITO DE MANGANESO Y CALCIO

MARÍA HELENA QUIÑONES BACCA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERIAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
2019

SÍNTESIS DE FERTILIZANTES EN UN REACTOR A ESCALA LABORATORIO USANDO
COMO INGREDIENTES ACTIVOS FOSFITO DE MANGANESO Y CALCIO

MARÍA HELENA QUIÑONES BACCA

Asesor interno:

JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA

Químico, Magister en Química

Trabajo de grado opción pasantía, presentado para optar por el título de

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERIAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER

2019

Tabla de contenido

Introducción	8
Resumen.....	9
Palabras clave	9
Planteamiento del problema	10
Objetivos	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos.....	11
1 Maco teórico	12
1.1 Fertilizantes	13
1.2 Clasificación de los fertilizantes.....	14
1.3 Introducción a la nutrición	15
1.3.1 Nutrición de las plantas y el uso de fertilizantes	15
1.4 Descripción e importancia de los macro y micronutrientes en la agricultura	16
1.4.1 Macronutrientes	16
1.4.2 Micronutrientes	19
1.4.3 Fosfitos: composición y desarrollo	21
2 Estado del arte y antecedentes	25
3 Técnicas.....	28
3.1 Espectrometría de infrarrojo: fundamentos de la técnica	28
3.2 Absorción atómica.....	29
3.2.1 Partes del equipo	29
3.3 Absorción atómica con llama.....	30
3.3.1 Combinaciones de llamas usadas comúnmente	30

3.3.2 Propiedades de la llama	31
3.4 UV-VIS	31
3.4.1 Haz sencillo	31
3.4.2 Haz doble	32
3.5 Partes del equipo:	32
4 Diseño experimental	33
4.1 Implementos	33
4.2 Reactivos	33
4.3 Software	33
4.4 Metodología de síntesis	33
4.5 Toma de Variación de la temperatura	36
4.6 Análisis espectrometría de infrarrojo	37
4.6.1 Condiciones del equipo:	37
4.7 Metodología análisis de Calcio por Absorción Atómica	37
4.7.1 Preparación de las soluciones	37
4.7.2 Condiciones del equipo	38
4.7.3 Fórmulas	38
4.8 Metodología de análisis UV-VIS para determinación de Manganeso	38
4.8.1 Reactivos	38
4.8.2 Preparación de estándares:	38
4.8.3 Condiciones del equipo	39
4.8.4 Preparación muestras	39
4.8.5 Cálculos:	39
5 Resultados y análisis	40
10.3, Análisis por UV-VIS: Determinación de Manganeso	50

5.1 Análisis por absorción atómica: determinación de calcio.....	54
5.1.1 Resultados	54
Variación de la temperatura.....	56
5.1.2 Selección del mejor ensayo	57
6 Conclusiones.....	58
Referencias	58
Anexos	68
Anexo 1: resultados.....	68

Lista de tablas

Tabla 1. Resumen y características importantes en la aplicación de fosfitos en diferentes cultivos	24
Tabla 2. Resumen combinaciones de llamas.	30
Tabla 3. Propiedades de los reactivos	33
Tabla 4. Datos estequiométricos Ruta 1 Síntesis de fosfito de Manganeso.....	34
Tabla 5. Datos estequiométricos síntesis de fosfito de manganeso para la ruta 2	34
Tabla 6. Datos estequiométricos en la síntesis de fosfito de manganeso para la ruta 3	35
Tabla 7. Datos estequiométricos en la síntesis de fosfito de Manganeso para la ruta 4	35
Tabla 8. Datos estequiométricos Fosfito de Calcio	36
Tabla 9. Datos para la ruta 1 de fosfitos a partir de MnO.	40
Tabla 10. Datos de la variación de la base para ruta por MnO	45
Tabla 11. Datos para la ruta 1 de fosfitos a partir de MnSO ₄	46
Tabla 12. Datos de la variación de la base para ruta por MnSO ₄ *H ₂ O	48
Tabla 13. Resultados datos experimentales	50
Tabla 14. Datos síntesis del fosfito de calcio	51
Tabla 16. Datos experimentales Absorción Atómica.	54
Tabla 17. Resultados síntesis fosfito de Potasio	56

Tabla de ilustraciones

Ilustración 1. Clasificación de fertilizantes	14
Ilustración 2. Distribución Mundial de los principales depósitos de la roca fosfato	16
Ilustración 3. Modos de vibración de los átomos de una molécula	28
Ilustración 4. Esquema UV-VIS de haz sencillo	31
Ilustración 5. Esquema UV-VIS haz doble	32
Ilustración 6. Montaje Calorímetro para determinar la importancia de la temperatura	37

Lista de ecuaciones

Ecuación 1. Cálculo porcentaje de Calcio.	38
Ecuación 2. Cálculo concentración desconocida en la muestra	39
Ecuación 3. Cálculo porcentaje de Manganeso en la muestra	40

Lista de gráficos

Gráfico 1. Variación del rendimiento Vs porcentaje de H ₂ O sin evaporar	41
Gráfico 2. Relación del cambio de pH, con rendimiento y volumen recuperado, para ruta de MnO	42
Gráfico 3. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de MnO	42
Gráfico 4. Infrarrojos para ruta sintética a partir de MnO	43
Gráfico 5. Recopilación primera derivada de los espectros de Infrarrojo fosfito de manganeso ruta 1, rango de 1200 a 100 cm ⁻¹	44
Gráfico 6. Variación de la temperatura síntesis fosfito de manganeso usando como precursor óxido de manganeso	44
Gráfico 7. Relación del cambio de pH, con rendimiento y volumen recuperado, para ruta de MnSO ₄ *H ₂ O	46
Gráfico 8. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de MnSO ₄ *H ₂ O	47
Gráfico 9. Infrarrojos para ruta sintética a partir de MnSO ₄ *H ₂ O	47
Gráfico 10. Variación de la temperatura síntesis fosfito de manganeso usando como precursor MnSO ₄ *H ₂ O para el mejor ensayo.....	48
Gráfico 11. Comparación rutas de MnO y MnSO ₄	49
Gráfico 12. Curva de calibración estándar	50

Gráfico 13. Relación del cambio de pH, con el volumen y rendimiento del fosfito de calcio	51
Gráfico 14. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de CaCO ₃	52
Gráfico 15. Infrarrojos para la ruta sintética de fosfito de calcio	52
Gráfico 16. Recopilación primera derivada de los espectros de infrarrojo fosfito de Calcio	53
Gráfico 17. Variación de la Temperatura vs tiempo	54
Gráfico 18. Curva de calibración por Absorción Atómica	55
Gráfico 20.Comparación ensayos de temperatura vs tiempo para la síntesis de fosfito de potasio	56

Abreviaturas, acrónimos y símbolos g/mol= gramos/moles, AA= Ácido Ascórbico, Phi= Fosfito, IR= Infrarrojo, NIRS= Infrarrojo cercano

Introducción

Este proyecto es un estudio teórico y sintético con el objetivo de evaluar la mejor ruta de síntesis de fertilizantes inorgánicos basados en fosfitos; determinando las condiciones necesarias para desarrollar productos de alta calidad. Además, para llevar a cabo el análisis de los resultados, se hace uso de la técnica de Espectrometría de Infrarrojo, con el fin de conocer las bandas características de la molécula PO_3 ; luego haciendo uso del programa Origin pro v.8 se aplica normalización de datos para eliminar cualquier interferencia en los valores arrojados por el equipo, después se aplica primera derivada a los datos de cada ensayo, donde se selecciona la mejor ruta de síntesis.

Finalmente se determinó la concentración de fosfitos de Calcio y Manganeso por los métodos de Absorción atómica y UV-VIS respectivamente, cada técnica instrumental posee su respectiva metodología validada para pre-acondicionar la muestra según la empresa Gonher farmacéutica Ltda. Por otra parte, los equipos arrojaban la cantidad de los metales, pero por relación de pesos moleculares se calculó la concentración de fosfito por cada 1000 mg de muestra, en el caso de fosfito de Calcio su valor fue 38,2% y para phi de manganeso solo un 4,3%.

Es relevante esta obtención de indicios sobre el efecto de las variables el proceso, para generar bajos costos de producción y obtener mayor rendimiento; Así mismo se busca ampliar el mercado a nivel nacional de la empresa Fyapac S.A.S y darse a conocer por el desarrollo de los mismos; debido a que actualmente en Colombia los fosfitos son importados y no sintetizados por compañías nacionales. Lo cual favorece a la industria agronómica y genera mayor competitividad a productos internacionales presentes en el mercado.

Resumen

Se propone un procedimiento empírico para desarrollar Fosfitos de manganeso y calcio dentro de la industria de fertilizantes inorgánicos. En la metodología se emplean dos rutas sintéticas para fosfito de manganeso y una para fosfito de calcio; los ensayos se realizan variando el porcentaje de volumen inicial de agua agregados a cada recipiente, esto con el objetivo de evaluar las variables que afectan el proceso sintético. Para cada ensayo se tomó nota de la variación en el pH, la cantidad final de sólido, el volumen final de líquido.

Por otro lado, para conocer la variación de la temperatura de reacción a lo largo del tiempo se usó un calorímetro hermético de 4 litros, con termocupla de cuatro decimales para mayor sensibilidad; concluyendo que en la síntesis de fosfito de Potasio el rendimiento de la reacción depende del orden de adición de reactivos.

Para los nuevos fosfitos se determinó que el factor importante en la síntesis es la variación del volumen inicial de agua.

Palabras clave

Calcio, condiciones de síntesis, fosfitos, Manganeso, Potasio

Planteamiento del problema

En la actualidad se presentan grandes retos para la agricultura, como una medida para afrontar los problemas en el crecimiento de las plantas, la devaluación en la producción de frutos, el incremento de enfermedades que afectan seriamente a los cultivos, como consecuencias de la cosecha continua. Es decir, ofrecer alternativas a los suelos, los cuales no tienen el tiempo suficiente para lograr su recuperación al finalizar cada cosecha y, a causa de la pérdida de nutrientes, los cultivos bajan su rendimiento, lo que afecta la calidad de los productos (Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes, 2008).

En Colombia, esta situación es común debido al limitado acceso a la tierra que tiene el campesino promedio. Por lo que, se hace necesario el uso de fertilizantes que reduzcan el tiempo requerido para volver a cultivar el terreno, aumentar la productividad de las semillas sembradas y mejorar la calidad de los cultivos que el agricultor necesita para suplir las necesidades del consumidor nacional e internacional, así como la manutención de su familia (TRAXCO, 2011).

En consecuencia, este proyecto adquiere una relevancia al ofrecer una síntesis de los productos que cumplen varias funciones, ofreciendo al campesino un mayor acceso a fertilizantes que disminuyen el costo de producción, por tanto, la rentabilidad se verá en aumento. En este sentido, se espera que el mercado nacional sea más competitivo frente al internacional.

Objetivos

Objetivo general

Obtener fosfitos de manganeso y calcio en un reactor a escala laboratorio, utilizados como ingredientes activos en la formulación de nuevos fertilizantes inorgánicos, para la empresa Fyapac S.A.S.

Objetivos específicos

- Seleccionar una ruta de síntesis que conduzca a productos de buena calidad, cumpliendo con los parámetros necesarios en producción.
- Establecer las variables que afectan el proceso de los fosfitos.
- Evaluar por técnicas de análisis instrumental la concentración de fosfitos en la muestra.
- Aportar las bases necesarias para realizar una elaboración futura de los productos.

1 Maco teórico

En sus inicios la humanidad era nómada. Vivían de la pesca, la cacería y la recolección de frutos en diferentes regiones. Hace aproximadamente 10.000 años, este modo de vida cambió cuando los hombres y mujeres de la época se asentaron alrededor de grandes ríos, lo que condujo a cultivar la tierra, debido al aumento poblacional, y a las demandas cotidianas frente a la búsqueda de alimento para las nuevas civilizaciones.

El surgimiento de la agricultura se presentó en Medio Oriente y el Mediterráneo. Diferentes investigaciones basadas en las pruebas de carbono 14, han determinado que el trigo y la cebada se cultivaron inicialmente en Siria y Mesopotamia, entre el río Tigris y Éufrates; extendiéndose desde el Líbano e Israel hasta el Valle del Nilo. En Asia, específicamente en China, empezó a cultivarse el arroz y la soya. Por su parte, en América latina inició la explotación agrícola; en Mesoamérica, los pueblos Aztecas y Mayas sembraban maíz, frijol, cacao, yuca, piña; y, más al sur de América, los Incas fueron pioneros en el cultivo de la papa (Herráiz, 2015).

De esta manera, la agricultura se convirtió en la mayor fuente de riqueza, como una labor del más del 80% de los pobladores. Los pagos en diezmos, arriendos, derechos señoriales e impuestos de los campesinos, eran los que proporcionaban la parte más significativa para las rentas de la Iglesia, la nobleza y el Estado. La vida agrícola se modificó muy poco con el pasar de los años, hasta el surgimiento del arado de nuevas tierras y a la lenta mejora de los medios de cultivo (Herráiz, 2015).

A finales del siglo XIX, el desarrollo de la agricultura se vio favorecido por la iniciativa del arado de vertedera, tirado por caballos y bueyes. Desde ahí, el progreso tecnológico agrícola ha sido constante, favorecido por los avances científicos en las áreas de biología y química, con sus respectivas aplicaciones industriales. Estos cambios se han materializado en mejores condiciones de trabajo, mayor calidad en el producto y diversidad del mismo (Tejada, 2013; Herráiz, 2015).

El descubrimiento de nuevos territorios ha favorecido el desarrollo de la agricultura en todas las partes del mundo. La colonización de civilizaciones ha traído a sitios muy remotos costumbres que benefician el trabajo agrícola. El aumento de la población mundial ha obligado a las diferentes regiones a implementar técnicas diferentes a las usadas en la antigüedad, desde la mejora en el arado, hasta la búsqueda de acondicionadores de los suelos infértiles luego de cosechas frecuentes.

Para lograr el mejoramiento de los suelos, en 1840 el químico alemán Liebig descubrió el sistema que permitía la obtención de superfosfatos, a partir de huesos machacados y nitratos, con el guano y el grano de Perú. Esta técnica se introdujo a la agricultura como un fertilizante que, por primera vez, permitió mitigar el deterioro que sufre cualquier suelo en cosecha continua.

Por otra parte, la inclusión de maquinaria agrícola tuvo como consecuencia una notoria disminución en los costes de producción y favoreció los mercados generando precios competitivos (Herráiz, 2015). Durante el siglo XVII, los terratenientes ingleses llevaron a cabo mejoras que aumentaron la producción y productividad de la tierra. La técnica que causó mayor impacto fue la rotación de cultivos. Gracias a esta técnica, se pudo abandonar el sistema de barbecho e implementar una alternativa para dejar el suelo libre de vegetación por duración prolongada, entre la última cosecha del cultivo y la siembra del siguiente, con el propósito de proporcionar mejor acumulación de agua y nutrientes en el terreno (Romanyà, 2012).

El uso de fertilizantes se hizo necesario dadas las deficiencias de nutrientes en los suelos; por ello, el primer fertilizante con nitrógeno usó como componente principal nitrato de amonio en el año 1903, el cual fue declarado como producto estrella. Por otro lado, la producción moderna de fertilizantes químicos empezó en el año 1842 cuando Sir John Lawes simplificó el proceso de la roca fosfato con ácido sulfúrico para obtención de superfosfato. En la década de 1960, los fertilizantes de fosfato de amonio se obtuvieron mayor acogida por su mejora en la formulación. En cuanto a fertilizantes de potasio, derivados de la ceniza y salitre de madera, en 1861 se inició en Alemania la síntesis de fertilizantes con potasio (Villareal, 2012).

En los últimos tiempos, los fertilizantes de clasificación orgánica han incrementado su auge para reemplazar los inorgánicos, con el objeto de reducir la generación de residuos tóxicos para el suelo; un ejemplo de ello, es el estiércol de animal y compostaje. Esta composta se obtiene de residuos de cocina, residuos agrícolas que se dejan fermentar por determinado tiempo.

1.1 Fertilizantes

Los fertilizantes son sustancias que contienen elementos o compuestos orgánicos e inorgánicos nutritivos que son absorbidos por las plantas. Estos son necesarios para mejorar la producción, restituir y evitar deficiencias de nutrientes; poseen efectos perjudiciales en su uso excesivo, pero a dosis adecuadas solventan grandes problemas (Muro, 2015).

1.2 Clasificación de los fertilizantes

Para comprender sobre la clasificación de fertilizantes, en la Ilustración 1 se presentan los fertilizantes inorgánicos, orgánicos, simples y compuestos.

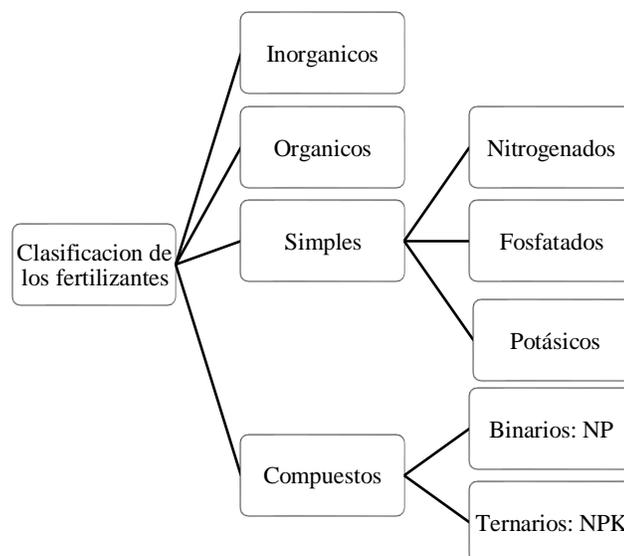


Ilustración 1. Clasificación de fertilizantes

Fuente: basado en Pitty (2009).

De esta manera, la diferenciación de los fertilizantes se presenta desde:

- **Inorgánicos:** obtenidos mediante procesos químicos, elaborados de forma sintética a partir de minerales, como el fósforo que es encontrado en la roca fosfato.
- **Orgánicos:** producidos por la descomposición de materiales vegetales y animales muertos.
- **Simples:** estos contienen uno de los tres componentes primarios, a saber:
 - **Nitrogenados:** el más usado como fuente de nitrógeno es la urea, además de nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato amónico, entre otros. Cada uno depende del requerimiento del cultivo o la carencia del suelo.
 - **Fosfatados:** las principales fuentes de obtención son las rocas fosfatos y los superfosfatos, sintetizados tratando la roca con ácido sulfúrico.
 - **Potásicos:** la mayor parte se obtiene de sales de potasio, como sulfato de potasio, cloruro de potasio.
- **Compuestos:**
 - **Binarios:** producto obtenido por mezcla o químicamente, incorporando materia orgánica vegetal o animal. Contiene dos elementos en su composición, por ejemplo

el DAP, resulta de la combinación de nitrógeno-fosforo. El más empleado es fosfato mono amónico; también puede ser NK o PK.

- **Ternarios (NPK):** contiene los tres macronutrientes esenciales, su combinación depende de la concentración requerida para el cultivo (Pitty, 2009).

1.3 Introducción a la nutrición.

1.3.1 Nutrición de las plantas y el uso de fertilizantes.

Naturalmente las plantas consiguen su alimento por medio del entorno que las rodea, donde el mayor porcentaje de absorción de nutrientes es captado por la raíz. Asimismo, se debe tener en cuenta en cada cosecha que tipo de minerales son retirados del suelo para llevar a cabo, lo que se conoce como principio de restitución (Meléndez y Eloy, 2003).

Los fertilizantes en la agricultura tomaron gran importancia debido al suministro de nutrientes que aportan a los suelos, dando solución al agotamiento y deterioro de los mismos. Dependiendo de las necesidades de los cultivos se puede encontrar gran variedad de fertilizantes en el mercado actual. Para realizar un proceso adecuado de fertilización, Meléndez y Eloy (2003), afirman que se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- *El cultivo y sus necesidades:* para entender y desarrollar un proceso de fertilización se hace necesario estudiar el ciclo fenológico del cultivo. Este dará indicios para determinar qué tanta afectación existe entre los factores climáticos y las plantas, y así poder establecer los estándares de aplicaciones adecuadas para cada cultivo.
- *Calidad y características del suelo:* para determinar qué tipo de fertilizante usar dependiendo de los nutrientes y componentes ya establecidos naturalmente, se debe tener en cuenta los niveles de pH, niveles de humedad, poder de fijación de los elementos. Con esto se logran reacciones químicas satisfactorias entre el fertilizante y el suelo.
- *Aspecto climatológico:* es crucial este punto para alcanzar buena efectividad en la aplicación del fertilizante. Es importante tener en cuenta elementos básicos como luminosidad, precipitación, temperatura, humedad, entre otros.
- *Aplicación adecuada:* establecer la cantidad necesaria para cada tipo de cultivo, creando cronogramas con el fin de determinar los periodos y frecuencia en la dosificación de los mismos. En efecto, si no se lleva un control, el cultivo puede carecer de nutrientes o saturarse de ellos y el rendimiento no sería el esperado.

- *Factor económico:* es adecuado mantener un equilibrio en la relación costo beneficio.

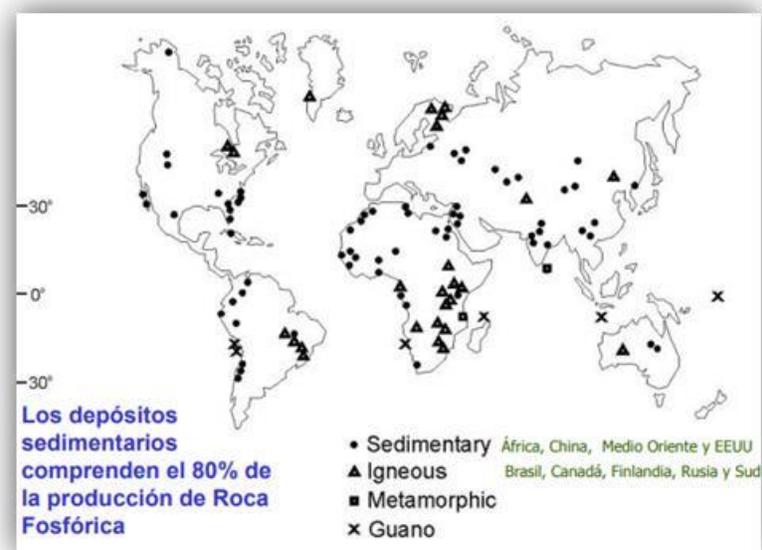
1.4 Descripción e importancia de los macro y micronutrientes en la agricultura

1.4.1 Macronutrientes.

1.4.1.1 Fósforo: fundamentos y funciones.

El fósforo es un elemento con masa atómica de 30,97 g/mol, con estados de oxidación +3, +4 y +5. No se encuentra puro debido a su alta reactividad, pero si en conjunto naturalmente en estado sólido, por ejemplo, en la roca fosfato y en apatita un mineral que posee grandes proporciones de fosforo. Cuando el químico alemán Brand descubrió este elemento era hasta ahora el cuarto luego del arsénico, el bismuto y zinc. De manera muy particular, él encontró que si destilaba su orina el fosforo se hallaba en trazas, excretado como producto de desecho, caracterizado con color blanco, ceroso y con brillo en la oscuridad (Halka, 2010).

En Alemania se ha producido fertilizantes comerciales a partir de aguas residuales municipales (Adam, Kley, Simon, & Lehmann, 2008) y algunos biofertilizantes, llamados así por hacer uso de efluentes del ganado (Microfert, 2009). En la Figura 2, se observa la distribución de los diferentes tipos de roca fosfato en el mundo: ígneas, metamórficas y sedimentarias. Las sedimentarias o blandas son las más importantes porque se pueden usar directamente, debido a sus características de bajo grado de cristalización, mayor contenido de carbonatos y mayor sustitución de PO_4 .



Ilustración

2. Distribución Mundial de los principales depósitos de la roca fosfato

Fuente: Van Straaten (s.f., p.28).

Debido a su reducida forma de obtención se hace necesaria la recuperación de fosfato mediante buenas prácticas agrícolas, el reciclaje y reutilización de desechos de fosforo, como los huesos, fluidos de humanos y animales de granja o cultivos industriales (Hilton, Johnston, & Dawson, 2010; Mitchell, Fam, & Cordell, 2011). Por consiguiente, se ve la necesidad de generar fertilizantes renovables, donde el fosforo es recuperado de una fuente alterna para sustituir la escasa roca fosfato (Britton, Prasad, & Cabbage, 2009).

1.4.1.2 Efecto en la agricultura.

El fósforo contribuye de 0,1 a 0,4% del extracto seco de la planta, es fundamental en la recepción, conservación y transferencia de energía; beneficiando la instauración de enlaces altamente energizados. Para las plantas el fosforo es un componente primordial en la producción de glucosa, la cual es alimento para contribuir al crecimiento de las hojas, flores, frutas y semillas a través del proceso de fotosíntesis (IFA, 2002).

El aprovechamiento del fósforo se da en tres formas iónicas distintas, el de mayor aceptación por las plantas es el fosfato monobásico. Por otro lado, el fosfato dibásico es asimilable, pero en menor proporción que el monobásico y, finalmente, el fosfato tribásico se encuentra fuera de la capacidad de absorción de las plantas (Meléndez y Eloy, 2003). Desde el uso del fósforo, los resultados reflejan gran estimulación en el desarrollo precoz de la raíz y la planta; favorece el crecimiento acelerado y vital de las plantas jóvenes; aumenta la resistencia sin importar las condiciones adversas, potencializa la floración y la producción de los frutos.

1.4.1.3 Deficiencia de fósforo en las plantas: características generales.

Con base en las diferencias naturales que presentan las especies de plantas, se establecen rasgos generales para determinar si las cosechas tienen deficiencia de fosforo, atendiendo a:

- a) La planta refleja problemas en el crecimiento, desarrollo y maduración
- b) Las hojas jóvenes presentan coloración verde oscuro, en hojas viejas se observan tonalidades púrpura-naranja en varias partes de las hojas, tallo y ramas.

1.4.1.4 Potasio: historia y obtención.

El potasio es un elemento químico identificado como metal alcalino de color blancoplateado. Abunda en la naturaleza, se oxida velozmente en el aire, reacciona violentamente con el agua desprendiendo hidrogeno y se asemeja químicamente al sodio. Descubierta por

Humphry Davy en 1807, como el primer elemento metálico aislado por electrólisis, se utilizó el KOH para tal fin.

1.4.1.5 En la agricultura

El Potasio (K), acciona más de 60 enzimas, las cuales regulan la vida. Por tanto, es primordial en la síntesis de carbohidratos y proteínas. Se cree que las plantas con buena proporción de este elemento son menos vulnerables a sufrir enfermedades que afecten su sano desarrollo (Asociación Internacional de la industria de los fertilizantes, 2002). Además, el potasio eleva la tolerancia a la sequía, heladas y la salinidad.

Por otro lado, el elemento posee buen índice de solubilidad, lo cual favorece la capacidad de absorción de agua en la raíz. Estudios actuales han demostrado que el K representa gran impacto en la disposición de minerales, además es caracterizado por favorecer la captación de agua en los suelos y mejora la consistencia de terrenos arenosos (Holthusen & Peth, 2010).

El potasio en el suelo se clasifica en cuatro grupos, teniendo en cuenta la disposición para las plantas, a saber:

- Solubles en agua, esta forma está disponible directamente para las plantas es la de mayor asimilación.
- Intercambiables, entrelazado a las superficies de minerales arcillosos y sustancias húmicas (Barre, Montagnier, Chenu, & Abbadie, 2008).
- No intercambiables y estructurales, fuentes lentas de difícil absorción para las plantas; aunque a largo plazo pueden contribuir al suministro de nutrientes (Pal, Srivastava, & Durge, 2001).

1.4.1.6 Deficiencia de potasio en las plantas: características generales

Para identificar de forma visual si el suelo posee deficiencias de potasio, por lo general el terreno parece arenoso, se tiende a saturar de agua, además la escases de este elemento se interpreta en fragilidad del tallo, aumento en la susceptibilidad al ataque por patógenos (Agro Estrategias, s.f). A continuación, se resumen los efectos adversos debido a la deficiencia de potasio en las plantas y el suelo:

- Retraso en el crecimiento natural

- Decoloración del borde de hojas (Amarillento o rojizo), para terminar en la coloración pardo con apariencia a quemado o muerto (necrosis), puntas dobladas o curvadas (Coronel, 2003).
- Frutos pequeños, con lesiones o puntos de daño, poco llenado (Asociación Internacional de la industria de los fertilizantes , 2002).

1.4.2 Micronutrientes.

1.4.2.1 Manganeso: historia y obtención.

El manganeso es un metal blanco-plateado, de peso molecular 54,9380 g/mol, tiene densidad de 7.2–7.46 g/cm³, con estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7, aunque han reportado compuestos con números de oxidación del +1 al +7; los presentados con estado de oxidación +7 son agentes oxidantes muy energéticos. En el siglo XVII el químico alemán Glauber, sintetizó por primera vez el permanganato. El químico Scheele determinó que el manganeso era un elemento, pero el señor Johan Gottlieb Gahn fue quien aisló el Mn por medio de la reducción con carbono.

Es un componente de los minerales metamórficos los silicatos. En la tierra este metal constituye aproximadamente el 0,1% en peso del total, se encuentra clasificada en dos subgrupos así:

- Rocas sedimentarias: (manganolitas), los componentes principales comúnmente son óxidos e hidróxidos de manganeso, los cuales naturalmente se hallan en forma de capas.
- Rocas subsuperficiales: Contenido de Mn (5-15%) y manganíferas (hasta 5% Mn).

1.4.2.2 En la agricultura.

Según Schmidt & Jensen (2016) el Mn es un micronutriente fundamental para las plantas con función imprescindible como catalizador en el complejo fotosistema que genera oxígeno. Se determinó que el Mn era móvil solamente en el xilema (Page, 2005), el cual contribuye al proceso de fotosíntesis y como enzima antioxidante (Millaleo, Reyes, Ivanov, & Mora, 2010). Esta absorción depende de la solubilidad y disponibilidad en los suelos (relacionada con la acidez del suelo).

Además, interviene en la síntesis de clorofila, favorece el aprovechamiento de nitratos, síntesis de vitaminas (riboflavina, ácido ascórbico y carotina), síntesis de aminoácidos, síntesis de ATP, síntesis de lignina, activación hormonal y la división celular. De igual forma ayuda a la asimilación del dióxido de carbono, activación de enzimas, metabolismo de lípidos, absorción y

transporte de nitrógeno, fósforo, calcio y magnesio. Tiene gran importancia en la germinación y madurez fisiológica del grano, por lo que es esencial un buen contenido de este elemento en el grano. Este elemento puede reemplazar al magnesio en reacciones en las que intervienen componentes enzimáticos (INTAGRI, 2017).

1.4.2.3 Deficiencia de manganeso en las plantas: características generales

Si presenta leve deficiencia de Manganeso se ve limitado el proceso de fotosíntesis y se disminuye el nivel de carbohidratos solubles en la planta. Para deficiencia severa el elemento quiebra la estructura de cloroplastos; esto implica problemas mayores debido que el Mn tiene participación activa en la cadena de transporte de electrones durante el proceso de fotosíntesis, por tanto, la reacción a la luz se limita, igual que todas las reacciones relacionadas al transporte de electrones.

Los síntomas de deficiencia más comunes y visibles se dan en las hojas jóvenes, en general aparecen pequeñas manchas amarillas; en otros casos en la parte basal de las hojas se observan manchas o tiras color gris-verdosas (Kyrkby, 2007).

1.4.2.4 Calcio: historia y obtención.

El Ca es un elemento químico perteneciente al grupo de los alcalinotérreos, posee masa atómica de 40,078 g/mol. Es un metal blando, grisáceo y es el quinto más abundante en la tierra. También, es el ion que mayor proporción disuelta representa en el agua de mar, después del sodio, cloruros, magnesio y sulfatos. Se encuentra disponible como ion de calcio (Ca^{2+}) o conjugado en otras moléculas (Peña, 2012). Una fuente relevante de calcio es la dolomita, un mineral que se encuentra compuesto por carbonato cálcico y magnesio; a través del intercambio iónico se puede obtener calcio usando agua de mar.

Su descubrimiento se debe a un experimento realizado por Humphrey Davy en el año 1808, el cual realizó electrolisis a una mezcla de cal humedecida con óxido de mercurio, la que puso encima de una lámina de platino identificada como ánodo y sumergió la parte del óxido de mercurio (cátodo), para así mediante electrolisis obtuvo una combinación muy oxidable, la que destiló y obtuvo Ca (Mendez, 2011).

1.4.2.5 En la agricultura.

El Calcio (Ca) es primordial para el desarrollo de las raíces, también como constituyente del tejido celular de las membranas. Aunque la mayoría de los suelos tiene buena disponibilidad

de Ca para las plantas, la escasa cantidad puede presentarse comúnmente en suelos tropicales muy limitados de Ca. Sin embargo, la finalidad de la aplicación de Ca es usualmente el del encalado, es decir, reducir la acidez del suelo (Asociación Internacional de la industria de los fertilizantes , 2002).

El calcio es absorbido por las raíces en forma iónica como Ca^{2+} , es el nutriente básico más abundante en las plantas después del K, la concentración en la planta es varía entre 0,04 y 1,3% (Larcher, 2003). Es de naturaleza estructural, hace parte de la composición de las paredes y membranas, por ende, es indispensable para la constitución de nuevas células. Se dice que este elemento neutraliza los efectos tóxicos del ácido oxálico porque forma oxalato de calcio en las vacuolas. Las funciones que cumple en la planta el calcio son: Regula la hidratación, sirve como activador de enzimas (Amilasa, ATPasa), regulación de elongación y crecimiento.

Finalmente, el calcio desempeña, a nivel de raíz, una protección a la acidez, salinidad y el efecto de desbalance de iones en el suelo. Por lo anterior, se desprende que el calcio es de escasa movilidad en la planta, con desplazamiento limitado en sentido ascendente, vía floema. Esto produce una acumulación progresiva e irreversible del calcio en los tejidos. A diferencia de otros nutrimentos, una deficiencia de calcio se manifiesta preferentemente en las plantas jóvenes (Melendez y Eloy, 2003).

1.4.2.6 Deficiencia de calcio en las plantas: características generales

- En hojas jóvenes hay cambio de coloración amarillentas a ennegrecidas y curvadas con manchas marrones.
- Las plantas tienen apariencia de marchitas.
- La mayoría de frutos están podridos.
- Las raíces crecen de forma irregular (Asociación Internacional de la industria de los fertilizantes , 2002).

1.4.3 Fosfitos: composición y desarrollo

El ion fosfito (PO_3^{3-}) es un ion poliatómico de geometría piramidal, que posee en su estructura química una conjugación de iones sintetizados con Ácido Fosforoso y una base, los cuales se encuentran en forma reducida (el Fósforo en estado de valencia +3). Estas sales son más solubles que las especies químicas del ácido fosfórico y por ende exhiben mayor movimiento en

el interior de las plantas. Al comparar la proporción de Fósforo en la molécula de ácido fosforoso es de 39%, superior al ácido fosfórico con 32% (Hortitec, s. f).

El H_3PO_3 es un ácido débil de característica diprótica (en disolución acuosa dona dos protones), su reacción con medio básico es exotérmica y dependiendo de la conjugación es más fuerte (Textos científicos, 2006), sus características más relevantes son buena solubilidad en agua, etanol y altamente higroscópico. Al reaccionar fuertemente con ciertos compuestos sus reacciones no son estables, por lo que genera cantidades considerables de calor (ACIDOS.INFO, 2018).

Las rutas de síntesis de fosfitos son diversas, se fundamentan en emplear como precursor Ácido fosforoso (H_3PO_3), el cual, combinado con hidróxidos de cationes como el Potasio, Magnesio, Calcio, Manganeso, permiten la producción del material fosfito con el respectivo catión derivado de la base. La reacción de neutralización anteriormente mencionada, alcanza temperaturas entre 15 °C y 100 °C. Un ejemplo, consiste en mezclar KOH al 90% y H_3PO_3 al 70% donde con cantidades determinadas se obtiene un fosfito acuoso, en este caso el KOH aporta el potasio necesario para ser un fertilizante adecuado para las plantas (United States Patente n° 9,663409 B2, 2017).

Por otro lado los phi son compuestos químicos inorgánicos usados principalmente para inducir respuestas de defensa en plantas (Eshraghi, y otros, 2011), influyentes en el pH, en la señalización hormonal y las enzimas involucradas en la respuesta al estrés (Du Jardin, 2015). Su importancia en la agricultura es vital porque no solo cumple la función anterior, sino que también sirve como fungicida, insecticida y de manera indirecta es un fertilizante que aporta según su conjugación elementos menores.

En la agricultura los phi intervienen en funciones relevantes como en la calidad de los frutos, por medio de activación en la síntesis del ácido ascórbico y antocianinas. El ácido ascórbico está presente en cloroplastos, citosol, vacuolas y espacio apoplástico, es el antioxidante no enzimático más importante en las plantas, participa en la defensa contra el estrés (Shen & Yeh, 2010). El AA ayuda en procesos fisiológicos como lo es la fotosíntesis, cofactor enzimático, precursor en las rutas de síntesis de moléculas del metabolismo primario y secundario. Además, está involucrado en el crecimiento, desarrollo y modulación del ciclo celular y/o división celular (De Pint & De Gara, 2004).

1.4.3.1 Uso del fosfito en aplicaciones agronómicas

1.4.3.1.1 Fungicida.

Los fosfitos presentan acción fungicida efectuada mediante dos vías, la forma indirecta fundamentada en su acción como elicitores de resistencia (inductores de los mecanismos de defensa), es decir, se estimula la vía de formación del ácido Shiquímico, con lo que se promueve el desarrollo de peroxidases, fitoalexinas y la lignina ubicándose en el lugar de la infección (Ávila, y otros, 2011). Las fitoalexinas son de gran importancia y por varios años se ha creído que contribuyen en la defensa de las plantas; por ejemplo las fitoalexinas terpenoides encontradas en el maíz actúan en conjunto con otros mecanismos de defensa como lo son las proteínas antimicrobianas (Huffaker, y otros, 2011). Lo último que se conoce es que en el maíz se produce fitoalexinas diterpenoides denominadas Kauralexinas, lo cual demuestra que es un componente importante en la defensa de patógenos que afecten el cultivo (Schmelz, y otros, 2011).

Actúa de manera indirecta ya que favorece la inhibición del crecimiento del patógeno y consecuentemente la alteración en su metabolismo (King *et al.*, 2010). Estudios determinaron que una planta bien dotada de cobre favorece eficazmente a las enzimas que dan lugar a la producción de fitoalexinas y melaninas de acción fungicida y de lignina que refuerza las paredes celulares contra la invasión de patógenos (Rodríguez, 2017).

1.4.3.1.2 Insecticida.

En trabajos desarrollados en la Universidad Autónoma Chapingo en los cultivos de cebolla, lechuga y tomate, se obtuvieron resultados muy prometedores en su acción insecticida (Díaz, 2014).

Por otro lado, Briano (2016) evaluó el fosfito de potasio en el control de plagas y enfermedades para un cultivo de lechuga, se concluyó que el número de pulgones por planta disminuyó hasta el 80% con la dosis de 6 ml del producto comercial/ L de solución, mientras que los trips se abatieron en 48% con la misma dosis.

Para tomate de cáscara, Rodríguez (2013) encontró que el fosfito de potasio con silicato de calcio, redujo la incidencia de trips hasta un 59%.

1.4.3.1.3 Fertilizante.

En la nutrición phi ha actuado como bio-estimulante, como lo determinaron (Gómez Merino, 2015); A continuación se hace un revisión del efecto de estos en horticultura: en el apio (*Apium graveolens*) se aumentó significativamente el rendimiento; en lechuga (*Lactuca Sativa*) y tomate (*Solanum lycopersicum*) se obtuvo mayor biomasa y contenido de fósforo; en cebolla

(*Allium cepa*) se incrementó el tamaño; en papa (*Solanum tuberosum*) se alcanzó mayor rendimiento y calidad.

La mayoría de los casos se obtuvo más fitoalexinas y quitinasas, se notó una pared celular fortalecida, se cuantificó mayor colonización de micorriza los cuales son grandes aliados de las plantas, mayor producción de clorofila y mejor protección contra rayos UV; en pimiento se observó mayor rendimiento y tamaño; en aguacate (*Persea americana*) se tuvo un aumento del rendimiento y tamaño de fruto; en plátano (*Musa x paradisiaca*) mayor biomasa, área foliar y contenido de fósforo; en cítricos incrementó el rendimiento y calidad del fruto; en fresa (*Fragaria*) se fomentó mayor crecimiento de raíces y tallos, aumento notoriamente la clorofila, los aminoácidos y proteínas en hoja, se elevó la cantidad de antocianinas en fruto.

Por otra parte para mejorar la calidad a los cultivos, las antocianinas representan el grupo más significativo de pigmentos hidrosolubles, son responsables de la variación de colores, están presentes en diferentes órganos de las plantas como: frutas, flores, tallos, hojas y raíces (Aguilera, Reza, & Chew, 2011).

1.4.3.2 Antecedentes del fosfito como bioestimulante.

En la Tabla 1 se presentan algunos estudios del fosfito en diferentes métodos de aplicación, con el objetivo de observar la mejora de las condiciones de los cultivos.

Tabla 1. Resumen y características importantes en la aplicación de fosfitos en diferentes cultivos

Tipo de cultivo	Método de aplicación	Rasgos mejorados	Referencia
Papa (<i>solanum tuberosum</i>)	Foliar	Contenido de fitoalexinas y quitinasa, mejora del rendimiento.	Lobato, y otros (2011).
	Aerosol aplicado tubérculo follaje	Refuerzo de la pared celular y respuesta de defensa.	Olivieri, y otros (2012).

	Solución líquida aplicada a tubérculos	Aparición, crecimiento temprano y colonización de micorriza.	Tambascio, y otros (2014).
	Spray foliar	Contenido de clorofila, protección contra rayos uv y activación del sistema antioxidante	Oyarburo, y otros (2015)
Fresa (<i>fragaria</i>)	Aplicación a la raíz a través de un sistema de riego controlado	Crecimiento de raíces y brotes	Glinicki, Sas, & Jadczyk (2010)
	Plantas empapadas e irrigadas	Acidez de la fruta, contenido de ácido ascórbico y antocianina.	Moor, Põldma, Tõnutare, Karp, & Starast (2009).
Arroz	Spray	Control de podredumbre del tallo de arroz, mejora el rendimiento	Martínez (2016).

Fuente: elaboración propia.

2 Estado del arte y antecedentes

El interés por el fosfito volvió a ser significativo cuando se comprobó que la sal de fosfonato de aluminio denominada FOSETIL-Al se transportaba desde las hojas hasta las raíces por el floema en forma de (PO_3) y mostraba control de algunas enfermedades de la raíz. A continuación, se reseñan algunos antecedentes del fosfito en la agricultura

1985 - Peg et al. determinaron que las plantas de aguacate afectadas severamente por *Phytophthora Cinnamomi* (también llamada tinta del castaño), tuvieron rápida recuperación con una aplicación de Fosfito. Además, se evidenció que los árboles tratados presentaron mayor rendimiento, al mismo tiempo que los residuos de fosfito generados fueron inferiores a los admitidos.

1987 - Magarey *et. al.* (1989) Wicks *et. al.* (1989) y Magarey *et. al.* (1990) demostraron el control de la *Plasmopara viticola* en cultivos de vid. Culminaron las investigaciones sobre el control del mildiu de la vid, probaron la buena efectividad en el control aplicándolo durante los 7 días siguientes al inicio de la infección.

1989 - En hortalizas, el control de mildiu en coliflor causado por *Phytophthora parasitica*, *Phytophthora nicotianae* en tomates, en diversidad de cucurbitáceas, cebolla, guisante y lechuga tanto en cultivos a cielo abierto como en invernaderos, redujo la severidad de la putrefacción y simultáneamente el rendimiento de las cosechas aumentó en porcentajes significativos.

1990 - Se demostraron resultados similares en cítricos, comparado con otros fungicidas, que ya habían sido establecidos por Walker. En este mismo año, se utilizó el fosfito en ananás (piña tropical) antes de la plantación, las raíces duraron protegidas los 2 años siguientes a la plantación. En frutales de hueso (almendros, cerezos, melocotones) inhibió el incremento de lesiones en los tallos inoculados con *Phytophthora Cambivora* y *Phytophthora cactorum* (Wicks *et. al.*, 1989).

Aunque hay varios informes donde los phi son eficaces para controlar enfermedades principalmente causadas por Oomycetes, estudios también demostraron la efectividad del uso de fosfito en *Hemileia vastatrix* la cual es un basidiomiceto causante de la roya en las hojas de café (Dalio, y otros, 2012).

2014- Costa, y otros (2014) encontraron que MnPhi disminuyó la severidad de la herrumbre en un 62 % y la *Cercosporiosis* en los árboles de café a campo abierto.

Los estudios demuestran que los fosfitos también actúan indirectamente al inducir resistencia en las plantas (Deliopoulos *et al.*, 2010; Eshraghi *et al.*, 2011; Pilbeam, *et al.*, 2011; Lim, *et al.*, 2013). Además, el manganeso presente en MnPhi está involucrado en procesos metabólicos importantes como la biosíntesis de fenoles solubles y lignina, siendo un cofactor de fenilalanina amoniaco-liasa y superóxido dismutasa (Graham y Webb 1991; Marschner 2012).

En Estados Unidos, los fosfitos se registran para el control de *Oomicetes* (King, y otros, 2010) mientras que en Brasil se consideran fertilizantes foliares y reducen la severidad de la enfermedad en cultivos como la cebolla (*Allium cepa*) (Wordell Filho JA, 2006), papaya (*Carica papaya*) (Dianese, Blum, Dutra, & Lopes, 2009), vid (*Vitis*) (Pereira, y otros, 2012), mango (*Mangifera indica*) (Araujo, Bispo, Rios, Fernandes, & Rodrigues, 2015), eucalipto (*Eucalyptus*) (Silva, y otros, 2013) y café (*Coffea*) (Nojosa, Resende, Barguil, SRG, & Vilas Boas, 2009; Dalio,

y otros, 2012; Costa, Resende, & Ribeiro, 2014). También, existe evidencia que este compuesto tiene acción antifúngica directa sobre algunos patógenos no pertenecientes al orden de los *Oomycetes* en el cultivo de papa (*Solanum tuberosum*), como *Streptomyces scabies*, *Rhizoctonia solani* & *Fusarium solani* (Lobato, Olivieri, Daleo, & Andreu, 2010).

En Colombia se realizaron estudios en cultivos de papa en municipios de Cundinamarca donde se tomó FytoFert PK de la empresa Ceradis Colombia Ltda, con el objeto de conocer su efectividad en diferentes condiciones climáticas, este fosfito presentó buen efecto en cualquier condición en la que sea aplicado, además la relación costo beneficio en la utilización del producto para los agricultores (Torres P, 2016).

En la actualidad, Colombia no ha producido fosfitos de manganeso y Calcio, los cuales se importan; hay empresas que sintetizan fosfito de potasio, como en Palmira Valle y Fyapac S.A.S. Otro estudio realizado en nuestro país también se hizo para evaluar la efectividad del fosfito en la palma de aceite, estudio de vital importancia porque hay grandes extensiones de Palma de aceite y los problemas en la PC (pudrición del cogollo) han ido en aumento, los experimentos realizados presentaron mejoras al ser aplicados directamente al cogollo, no presentando incidencia en la pudrición del cogollo (Sanchez, 2013).

En Argentina se han llevado a cabo estudios con buenos resultados en soja para el manejo de enfermedades que afectan potencialmente estos cultivos (Carmona & Sautua, 2011). Por otro lado, entre el 2005 al 2014 el uso de fosfito demostró que reduce la severidad de las EFC (enfermedades en el fin del ciclo, tales se manifiestan en estados reproductivos intermedios y avanzados, que causan disminución del área foliar sana y defoliación, madurez anticipada del cultivo, reducción del rendimiento (Gally, Carmona, & Barreto, 2004), aumentando el rendimiento (Carmona, Abello, Sautua, & Gally, 2006; Kistner, 2013).

Por otro lado, en cultivos de fresa, Estrada, Trejo, Gomez, Núñez, & Sandoval (2013) encontraron efectos importantes de Phi en la calidad de la fruta y el estímulo de mecanismos de protección de la planta; también reportada por Rickard (2000) en varias especies de cultivos. Del mismo modo, Glinicki, Sas, & Jadczyk (2010) informaron efectos beneficiosos de Phi en los parámetros de crecimiento de tres tipos de fresa.

3 Técnicas

3.1 Espectrometría de infrarrojo: fundamentos de la técnica

La espectroscopia de absorción infrarroja que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético en el que da lugar, región comprendida entre $12.800-10\text{ cm}^{-1}$. Esta zona está dividida por tres partes: IR cercano (NIR): $12.800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4.000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400-10\text{ cm}^{-1}$.

La técnica se fundamenta en analizar la radiación infrarroja (IR), la cual es absorbida al traspasar un compuesto determinado, de tal forma que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente. Para que las moléculas absorban IR que induzca a la vibración en los enlaces, debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula y sus vibraos.

Dichas vibraciones en el IR son más fuertes cuanto mayor es el cambio del momento dipolar (el enlace C-O es mucho más fuerte que el enlace C-C). Es decir, en una molécula, los átomos no se encuentran en posiciones fijas, sino que vibran dentro de un espacio determinado.

Las vibraciones entre los átomos de una molécula son:

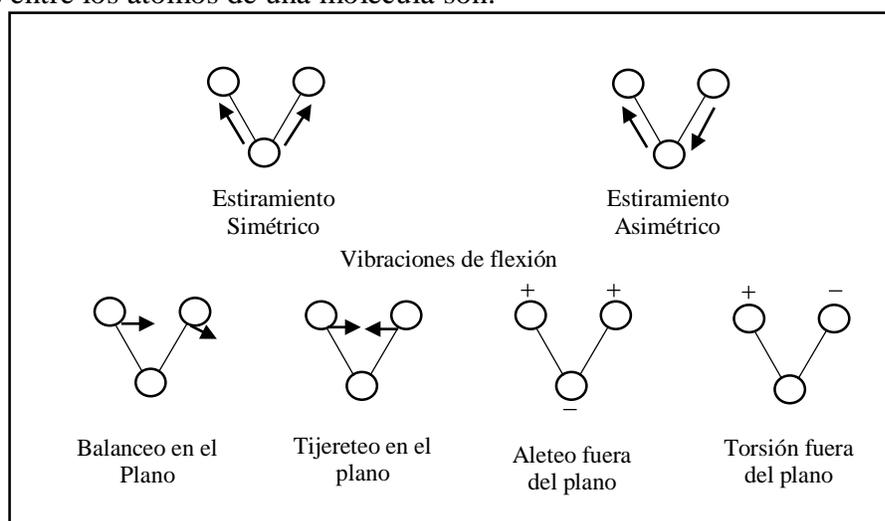


Ilustración 3. Modos de vibración de los átomos de una molécula

Cada modo de vibración que se puede observar en la figura anterior, con una frecuencia establecida que se encuentra en una banda de absorción en la región infrarroja. No todo tipo de vibraciones que tenga cada compuesto se pueden detectar en forma de radiaciones infrarrojas; sólo se dan las que implican un cambio en su momento dipolar (Tema 5. Espectroscopias: Infrarroja,

Ultravioleta-Visible, Absorción y Emisión Atómica). Los factores que determinan la energía de un fotón para que produzca vibración en una molécula son:

- a) La masa de los átomos.
- b) La geometría de la molécula.
- c) La rigidez de los enlaces químicos.
- d) Los períodos de las vibraciones atómicas

3.2 Absorción atómica

Técnica para determinar la concentración de un elemento metálico en una muestra, puede usarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución. La absorción atómica puede expresarse en tres grandes conceptos:

1. Todos los átomos pueden absorber
2. La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de los átomos absorbentes
3. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida, es específica para cada elemento en particular

3.2.1 Partes del equipo.

3.2.1.1 Lámparas.

- De descarga sin electrodos: Se compone de un tubo de cuarzo cerrado herméticamente, contiene gas inerte (Argón). No posee electrodos, pero si un campo intenso de radio frecuencia o radiación de microondas.
- Lámpara de cátodo hueco: Cerrado herméticamente en un tubo de vidrio lleno de Argón o Neón, a una presión de 1 a 5 torr. El ánodo generalmente es de Níquel o tungsteno. El cátodo es en forma de cilindro hueco, que tiene en su interior una forma de capa del elemento que se va analizar (Skoog, James, & Crouch, 2008).

3.2.1.2 Funcionamiento de la lámpara.

El efecto del voltaje aplicado entre los dos electrodos ocurre una descarga eléctrica, estas descargas eléctricas aumentan la energía cinética y favorecen la ionización de las moléculas de gas inerte. Estas especies ionizadas requieren carga positiva, por lo cual son atraídas hacia el cátodo. Al chocar los iones de gas inerte con las paredes del cátodo, son desprendidos átomos de metal del que está en el cátodo o depositado sobre la superficie del mismo.

Luego de desprenderse del cátodo, los átomos producidos son excitados por choques moleculares con los iones y átomos del gas inerte, estos no pueden permanecer indefinidamente en un estado de energía superior y procede el paso de emisión electromagnética.

3.3 Absorción atómica con llama

En este método la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo que se transporta a una llama donde se produce la atomización.

- *Transporte de la muestra:* se realiza desde el recipiente hasta el nebulizador, las muestras deben ser iguales para que el método sea reproducible. Evitar en lo posible las muestras turbias y partículas en suspensión.
- *Nebulización:* convierte la disolución de la muestra en un fino aerosol. El 90% de la muestra se drena a un recipiente de desechos en esta etapa.
- *Desolvatación:* primera etapa en donde el aerosol alcanza la llama, se evapora el disolvente y convierte el aerosol hasta producir partículas moleculares solidas finamente divididas.
- *Volatilización:* se transforman las partículas gas/solido en gas atómico. Variables importantes que afectan esta etapa son tamaño de partícula, composición de la misma, temperatura de la llama, tiempo y altura de la llama.
- *Disociación:* en esta etapa la mayoría de las moléculas producen gas atómico.
- *Ionización:* los átomos quedan libres, estos se excitan por el calor de la llama, produciendo espectros de emisión moleculares, atómicos e iónicos (Skoog, James, & Crouch, 2008).

3.3.1 Combinaciones de llamas usadas comúnmente.

Tabla 2. Resumen combinaciones de llamas.

Combustible	Oxidante	Temperaturas (°C)
Gas natural	Aire	1700-1900
Gas natural	Oxígeno	2700-2800
Hidrógeno	Aire	2000-2100
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700
Acetileno	Aire	2100-2400
Acetileno	Oxígeno	3050-3150

Acetileno	Óxido nítrico	2600-2800
-----------	---------------	-----------

Fuente: elaboración propia.

3.3.2 Propiedades de la llama.

Tamaño y aspecto que depende de la relación combustible-oxidante (Skoog, James, & Crouch, 2008).

3.4 UV-VIS

La región ultravioleta comprende entre 10 y 400 nm y la región visible comprende entre 350 y 750 nm. En esta técnica se manejan dos configuraciones y son las siguientes:

3.4.1 Haz sencillo.

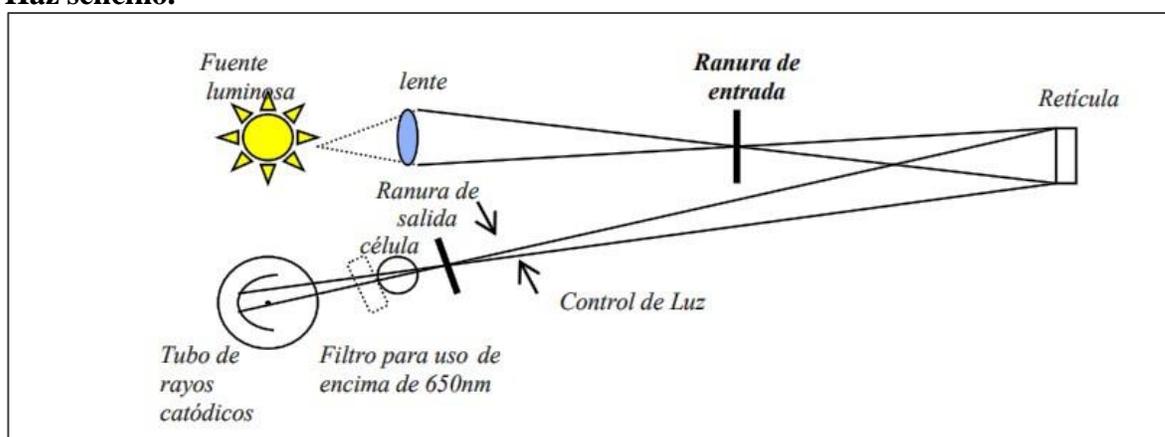


Ilustración 4. Esquema UV-VIS de haz sencillo

Fuente: García (2016, p. 23).

3.4.2 Haz doble.

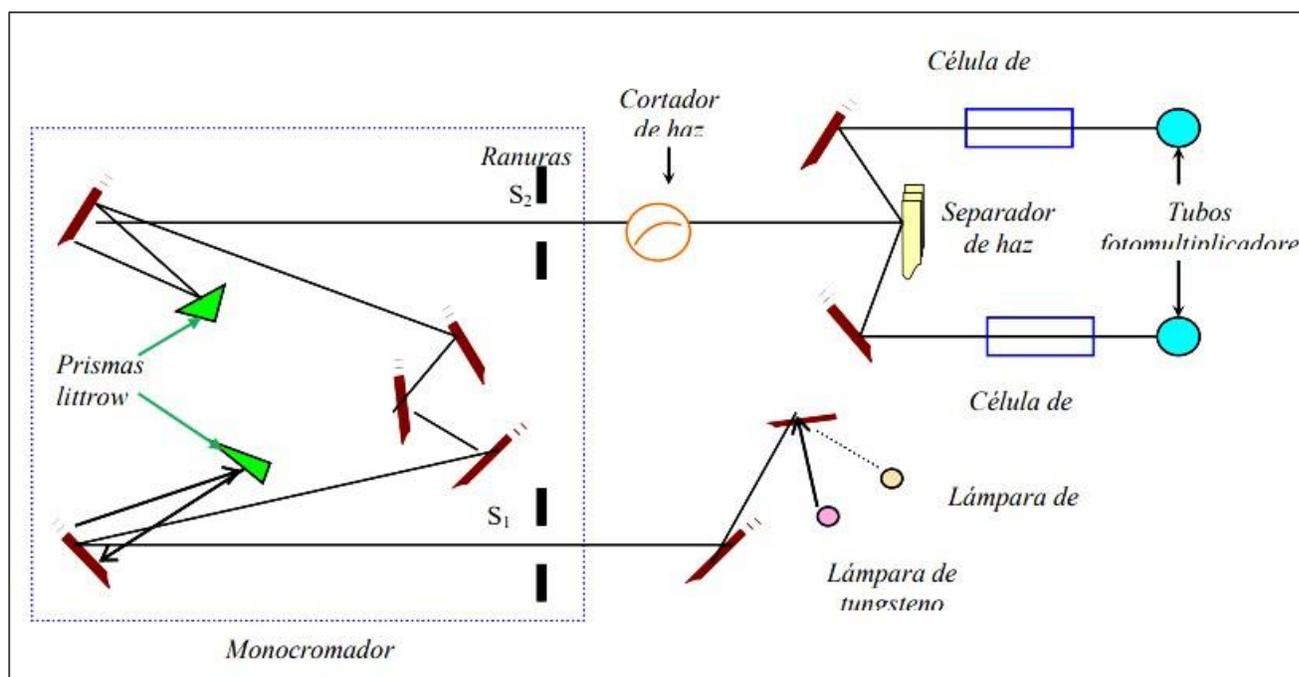


Ilustración 5. Esquema UV-VIS haz doble

Fuente: García (2016, p. 24).

3.5 Partes del equipo:

- *Lámparas o fuentes:* comúnmente de deuterio, mercurio, Xenón para UV, para Visible en Tungsteno.
- *Monocromador:* selecciona la longitud de onda determinada, que es dividida en dos haces.
- *Muestra absorbente:* disolución que contiene el compuesto orgánico e inorgánico, se emplean disolventes que no absorben arriba de 200-220nm (agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, hexano, ciclohexano, octano, éter dietílico, dioxano, acetonitrilo).
- *Detector:* mide de forma continua la relación de intensidad entre el haz de luz que atraviesa la celda de referencia y el haz que atraviesa la muestra.
- *Registrador:* traza una gráfica (espectro) de absorbancia de la muestra frente a la longitud de onda de una muestra (García, 2016).

4 Diseño experimental

Durante el desarrollo de la pasantía se ejecutó la ruta de investigación expuesta a continuación.

4.1 Implementos

□ Termocupla adaptada a medidor de Temperatura digital con 4 cifras decimales

□ Calorímetro hermético de 4L

4.2 Reactivos

Tabla 3. Propiedades de los reactivos

Reactivo	Marca	Densidad g/cm ³	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	P. Fusión (°C)	Solubilidad en agua
Sulfato de manganeso monohidratado	Manuchar	1,97	169,02	95,36	100	965 g/l
Acido fosforoso	Disan		97,994	98,5		Excelente
Oxido de manganeso	Comercial fox		86,9368	77,09		Baja
Hidróxido de potasio	Disan		56,105	90,00	360	Buena
Hidróxido de sodio	Manuchar	1,09	39,997	90,00	323	Buena
Carbonato de calcio	Disan	2,70-2,95	100,09	98,00	925	Excelente

4.3 Software

- Origin pro v8
- Excel 2016

Fuente: elaboración propia.

4.4 Metodología de síntesis

Para la síntesis del fosfito de Manganeso se ejecutaron cuatro rutas sintéticas. La primera se basó en cuatro ensayos, en los que se conservó la estequiometría de los precursores y se varió

el porcentaje de volumen de reacción para en reactor de 100mL de polipropileno, tal como se muestra en la Tabla 5. En la aplicación de la estequiometría de las reacciones 1 y 2.

Tabla 4. Datos estequiométricos Ruta 1 Síntesis de fosfito de Manganeso

Reacción 1	$2 MnO(s) + KOH (s) \rightarrow Mn(OH)(ac) + KMnO_2(ac)$				
Reacción 2	$3Mn(OH)(ac) + 2H_3PO_3(s) \rightarrow Mn_3(PO_3)_2(ac) + 3H_2O(ac)$				
Ensayo	Gramos KOH	Gramos MnO	Gramos H ₃ PO ₃	Temperatura	Volumen (mL) H ₂ O agregado
161804-1	0,8980	1,9935	0,4157	60 °C	40
161804-2	0,8595	2,0078	0,3944	60 °C	50
161804-3	0,8215	2,0067	0,3845	60 °C	70
161804-4	0,8218	2,0056	0,3874	60 °C	80

Fuente: elaboración propia.

La segunda ruta se efectuó reemplazando una especie precursora (KOH) por NaOH, sin embargo, igual que en la ruta anterior se conservó la estequiometría dada tal como se especifica en la Tabla 5. Usando las reacciones 3 y 4.

Tabla 5. Datos estequiométricos síntesis de fosfito de manganeso para la ruta 2

Reacción 3	$2MnO(s) + NaOH (s) \rightarrow Mn(OH)(ac) + NaMnO_2(ac)$				
Reacción 4	$3Mn(OH)_2(ac) + 2H_3PO_3(s) \rightarrow Mn_3(PO_3)_2(ac) + 6H_2O(ac)$				
ENSAYO	Gramos NaOH	Gramos MnO	Gramos H ₃ PO ₃	Temperatura	Volumen de reacción (mL agua)
161804-5	0,6152	2,0049	0,3952	35 °C	40

Fuente: elaboración propia.

Para la ruta sintética número 3, se realizaron dos ensayos variando nuevamente el volumen de reacción, cada valor pesado se denota en la Tabla 6. Siguiendo la estequiometria de las reacciones 5 y 6.

Tabla 6. Datos estequiométricos en la síntesis de fosfito de manganeso para la ruta 3

Reacción 5	$MnSO_4 * H_2O(s) + 2KOH(s) \rightarrow Mn(OH)_2(ac) + K_2SO_4 + H_2O$				
Reacción 6	$3Mn(OH)_2(ac) + 2H_3PO_3(s) \rightarrow Mn_3(PO_3)_2(ac) + 6H_2O(ac)$				

ENSAYO	Gramos KOH	Gramos MnSO ₄ *H ₂ O	Gramos H ₃ PO ₃	Temperatura	Volumen de reacción (mL agua)
171805-1	2,0015	3,0058	0,9785	28 °C	40
				33 °C	
				29 °C	
171805-2	1,4604	2,2221	0,6332	28 °C	30
				34 °C	
				32 °C	

Fuente: elaboración propia.

Finalmente, se llevó a cabo la ruta 4, teniendo en cuenta la estequiometria de las reacciones 7 y 8, para este único ensayo se reemplazó nuevamente el KOH por NaOH y la recopilación de datos se muestran con detalle en la Tabla 8.

Tabla 7. Datos estequiométricos en la síntesis de fosfito de Manganeso para la ruta 4

Reacción 7	$MnSO_4 * H_2O_{(s)} + 2 NaOH_{(s)} \rightarrow Mn(OH)_{2(ac)} + Na_2SO_4 + H_2O$				
Reacción 8	$3 Mn(OH)_{2(ac)} + 2 H_3(PO_3)_{2(s)} \rightarrow Mn_3(PO_3)_{2(ac)} + 6H_2O_{(ac)}$				
Ensayo	Gramos NaOH	Gramos MnSO ₄ *H ₂ O	Gramos H ₃ PO ₃	Temperatura	Volumen de reacción (mL agua)
171805-3	2,1873	4,3098	0,9785	28 °C	40
				33 °C	
				29 °C	

Fuente: elaboración propia.

En cuanto a la síntesis de fosfito de Calcio se llevaron a cabo 2 ensayos para una única ruta, los valores presentados en la Tabla 8, muestran las cantidades necesarias para efectuar las reacciones 9 y 10.

Tabla 8. Datos estequiométricos Fosfito de Calcio

Reacción 9	$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2(ac)} + CO_{2(g)}$
Reacción 10	$3Ca(OH)_{2(ac)} + 2H_3PO_{3(s)} \rightarrow Ca_3(PO_3)_{2(ac)} + 6H_2O_{(ac)}$

Ensayo	Gramos CaCO ₃	Gramos H ₃ PO ₃	Temperatura	Cantidad agua (mL)
181805-1	2,0213	1,6294	30 °C	30
			31 °C	
181805-2	2,0283	1,6605	29 °C	40
			30 °C	

Fuente: elaboración propia.

Cada ensayo realizado se añadió en frascos transparentes de plástico sellados (previamente rotulados), esto con el fin de no tener pérdidas por evaporación, el tiempo de residencia de cada muestra en los frascos fue de 24 horas, después de completado este periodo se procedió a tomar el pH de reacción (completamente homogéneo), seguido de una filtración por gravedad, el volumen de líquido se midió con probeta y también se midió el pH.

El sólido depositado en el papel filtro se secó en una plancha de calentamiento a 50°C, hasta completa eliminación de humedad, cabe resaltar que cada papel filtro se pesó previamente en una balanza analítica; después de secado se pesó nuevamente, cada muestra fue depositada en bolsas metalizadas para ser enviadas a análisis por espectroscopia de infrarrojo con ATR.

4.5 Toma de Variación de la temperatura.

En esta etapa de la síntesis se hizo necesario conseguir un equipo y adaptarlo con el fin de realizar ensayos cinéticos, el recipiente es totalmente hermético para no generar pérdidas por evaporación debido que las reacciones son exotérmicas; se hicieron tres ensayos para verificar cual es el mejor procedimiento, cambiando la forma de adición de las materias primas para mejorar el rendimiento en la obtención de fosfito de Potasio replicando las cantidades usadas normalmente en la formulación de este producto.

Por otro lado, para los fosfitos nuevos (Manganeso y Calcio) se realizaron ensayos por duplicado modificando la forma de adición de los precursores, las cantidades usadas se discutieron con el asesor en planta el cual dio las recomendaciones pertinentes. Para todas las rutas estudiadas se llevaron a cabo relaciones estequiométricas sugeridas por el Ingeniero Químico de planta y se registró la temperatura cada 30 segundos hasta observar estabilidad.



Ilustración 6. Montaje Calorímetro para determinar la importancia de la temperatura

4.6 Análisis espectrometría de infrarrojo

4.6.1 Condiciones del equipo:

Se realizó análisis por espectrometría de infrarrojo con las siguientes especificaciones en el equipo:

- Rango: 600-4000 cm^{-1}
- Apodización: Happ-genzel
- Scans: 20

4.7 Metodología análisis de Calcio por Absorción Atómica

4.7.1 Preparación de las soluciones.

Solución estándar: Se pesaron 366,8 mg de cloruro de calcio dihidrato y se diluye en un balón aforado de 100 ml, esto corresponde a una solución de Ca de 1000 ppm, se tomó 1 ml de esta solución en un balón de 100 ml que corresponde a 100 ppm de calcio, tomar alícuotas de 10, 2 y 1 ml que corresponden a 5, 1 y 0,5 ppm de calcio.

Preparación de la Muestra: Se pesaron 23,16 mg de muestra y llevaron a 100 ml en balón aforado con diluyente, correspondiente a 100 ppm de calcio, se tomó una alícuota de 1 ml y se llevó a 100 ml aforado con diluyente. La muestra finalmente quedó con concentración de 1 ppm. Esto se realizó con el duplicado del ensayo 181805-10, para cada una de las concentraciones se tuvo lectura de absorbancia con el fin de obtener una curva de calibración y determinar la concentración de calcio en la muestra. Usando como diluyente Ácido nítrico relación 1:10.

4.7.2 Condiciones del equipo

Se realizó análisis por absorción atómica con las siguientes especificaciones en el equipo:

- Longitud de onda: 422,75 nm
- Rendija: 0,7
- Llama: Aire- Acetileno
- Lámpara: Cátodo hueco

4.7.3 Fórmulas

Los porcentajes de Calcio se calculan con la siguiente fórmula:

$$\% = \frac{\text{Area mta}}{\text{Area std}} * \frac{w \text{ std}}{\text{vol 1 std}} * \frac{\text{aliquota 1 std}}{\text{vol 2 std}} * \frac{\text{aliquota 2 std}}{\text{vol 3 std}} * \text{Potencia std} * \frac{\text{vol 1 mta}}{w \text{ mta}} * \frac{\text{vol 2 mta}}{\text{aliquota 2 mta}} * \frac{\text{vol 3 mta}}{\text{aliquota 2 mta}}$$

Ecuación 1. Cálculo porcentaje de Calcio.

4.8 Metodología de análisis UV-VIS para determinación de Manganeso

4.8.1 Reactivos.

1. Solución valorada de permanganato de potasio 0,02 M (KMnO₄)
2. Solución de Ácido nítrico 6M (HNO₃)
3. Solido de peroxidisulfito de amonio((NH₄) S₂O₈)
4. Solución de ácido fosfórico (H₃PO₄ al 85%)
5. Solido de peryodato de potasio (KIO₄)
6. Solido de bisulfito sódico (NaHSO₃)
7. Solución ácido sulfúrico 1 M (H₂SO₄)

4.8.2 Preparación de estándares:

Solución madre: Permanganato de potasio 0,02 M estandarizado.

Todas las alícuotas se toman de la reacción madre

4.8.3 Condiciones del equipo.

Se realizó análisis por Ultravioleta visible con las siguientes especificaciones en el equipo:

□ Longitud de onda: 525 nm

4.8.4 Preparación muestras.

- Pesar dos muestras de 1,5 gramos, una muestra se nombrará como desconocido y la otra como blanco, disolver las muestras en 10 ml de HNO₃ 6M. Calentar las muestras hasta que se disuelva el sólido, no permitir evaporación total de HNO₃.
- Añada 1,5 de peroxidisulfato de amonio y colocar a hervir ligeramente las muestras de 10 a 15 min, después añadir 0,6 gramos de NaHSO₃ y calentar por 5 minutos adicionales.
- Enfriar un poco las soluciones y añada 25 ml de agua desionizada a cada muestra.
- Añada 18 ml de H₃PO₄ 85% a cada muestra.
- La muestra que se nombró como desconocido se añade 0,6 gramos de KIO₄ y se dejar hervir durante 3 minutos, luego de los 3 minutos esperamos que la temperatura baje un poco y añadir otros 0.6 mg de KIO₄, luego hervir suavemente la solución 1 minuto. Dejar enfriar la solución desconocido hasta temperatura ambiente.

Luego las dos soluciones transferirlas cuantitativamente a matraces volumétricos de 100 ml.

4.8.5 Cálculos:

Realizar la gráfica de los valores de absorbancia como función de concentración de KMnO₄. Luego se aplica línea de tendencia a los datos y de esta regresión lineal se toman los valores de m= pendiente, b= intercepto, M_{desco} = concentración desconocida y A_{desco}= Absorbancia arrojada por el equipo.

$$A_{des} = (m)(M_{desco}) + b$$

Ecuación 2. Cálculo concentración desconocida en la muestra

$$\% Mn = \frac{M_{desco} * V_{desco} * P_{AMn} * 100}{Peso\ muestra}$$

Ecuación 3. Calculo porcentaje de Manganeso en la muestra

5 Resultados y análisis

Al aplicar la metodología descrita se obtuvieron los resultados descritos y discutidos a continuación.

10.1.1. Síntesis de fosfitos a partir de MnO.

Durante la ejecución de la reacción en la etapa 1, se recopilaron los datos mostrados en la tabla 10.

Tabla 9. Datos para la ruta 1 de fosfitos a partir de MnO.

$2 \text{MnO}_{(s)} + \text{KOH}_{(s)} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_{(ac)} + \text{KMnO}_{2(ac)}$ $3\text{Mn}(\text{OH})_{(ac)} + 2\text{H}_3\text{PO}_{3(s)} \rightarrow \text{Mn}_3(\text{PO}_3)_2(ac) + 3\text{H}_2\text{O}_{(ac)}$					
Ensayo	pH mezcla	pH Filtrado	Peso sólido	% Volumen H ₂ O sin evaporar	Rendimiento reacción
161804-1	13,25	13,20	2,4567 g	62,5	70,3
161804-2	13,13	13,11	1,5631 g	74,0	44,4
161804-3	13,11	12,89	1,2837 g	77,1	36,5
161804-4	12,92	12,63	1,2098 g	98,8	34,6

A partir de los datos de la tabla 9, se puede establecer que la síntesis de fosfito de manganeso, por la ruta expuesta se ve afectada por la presión autógena del reactor, donde a menor cantidad de volumen recuperado, mayor rendimiento en la reacción, lo anterior implica que las reacciones son exotérmicas y que las solubilidad e interacción de la interface soluble y suspendida, requiere de una presión amplia que promueva la interacción, Ver gráfico 1.

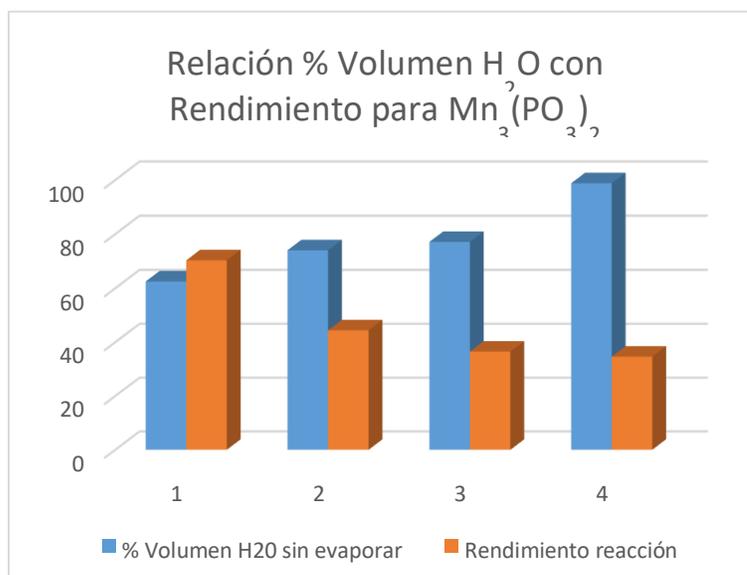


Gráfico 1. Variación del rendimiento Vs porcentaje de H₂O sin evaporar

Otra tendencia importante en la ruta de síntesis a través del MnO, es el cambio de pH, con respecto al porcentaje de solución acuosa recuperada después de la reacción, tanto para la mezcla de partida como para el filtrado ver gráfico 2. Lo anterior se debe a que la presión autógena ejercida por la cantidad de vapor en la cabeza del reactor influye en la disociación de las sales de MnO y la solubilidad del MnOH y, por tanto, la concentración de grupos hidroxilos presentes en la solución es mayor, ya que, a mayor pH, mayor concentración de OH en la solución. Para ello la gráfica 2, se normaliza el pH donde el 100%, es para pH=14.

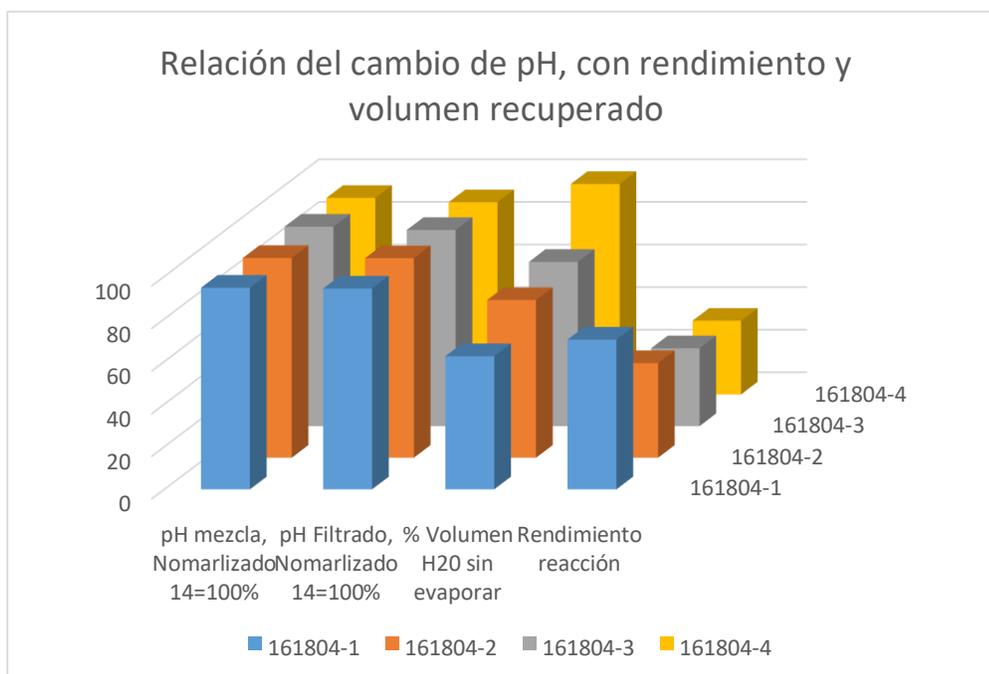


Gráfico 2. Relación del cambio de pH, con rendimiento y volumen recuperado, para ruta de MnO

De lo anterior, se logra establecer que la mejor condición para la síntesis del fosfito de manganeso a partir de MnO, es para cuando el reactor se diseña, con un llenado del 40% y con 60% de cabeza de reacción, ver gráfico 3. Debido a que genera mayor rendimiento en la reacción, mayor concentración de grupos hidroxilo en la solución y garantiza una mejor distribución y solubilidad de los cationes involucrados en la reacción.



Gráfico 3. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de MnO

Para confirmar la anterior aseveración, se realizó una caracterización por espectroscopia de infrarrojo con atenuación, a los cuatro productos sintéticos, lo anterior, permitió establecer que las cuatro muestran interacciones del tipo P-O en 876,7 y 981,5 cm^{-1} , P-H que se muestra en la banda

2345,2 cm^{-1} y la banda del enlace P=O en 1038,25 cm^{-1} , además de la hidratación del fosfito por parte del agua en la banda comprendida entre 3200 y 3000 cm^{-1} , gráfico 4.

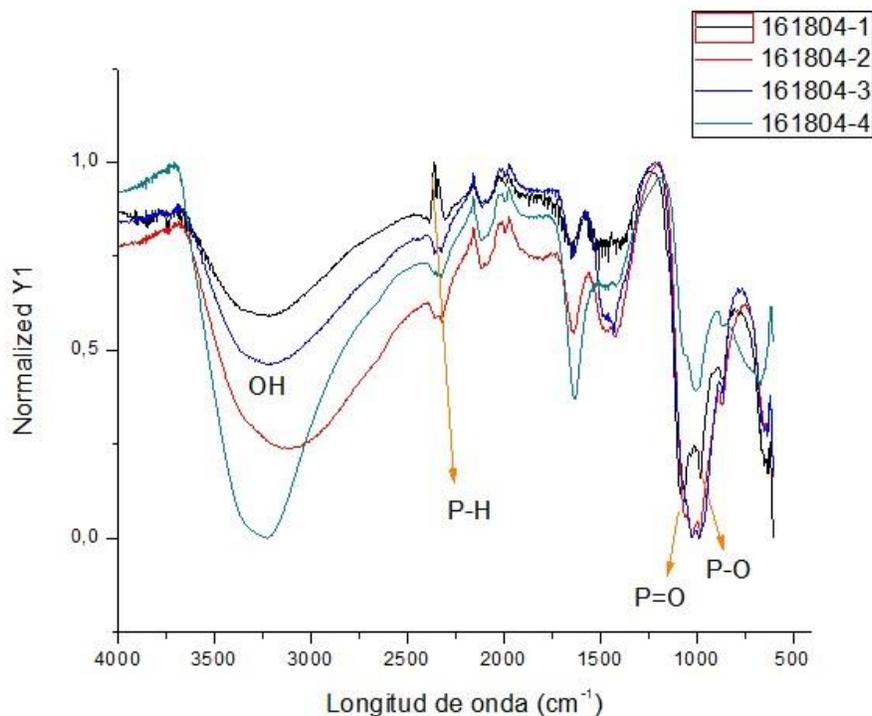


Gráfico 4. Infrarrojos para ruta sintética a partir de MnO

Para poder establecer si en las cuatro muestras sintetizadas, se presenta alguna diferencia en la concentración de los fosfitos en sus sólidos, se realizó una derivada de cada espectro, haciendo una amplitud alrededor del número de onda 1038 cm^{-1} , para la interacción P=O, ver gráfico 5, a partir de lo anterior, se logra establecer que todos los sólidos presentan la misma relación y distribución de fosfitos.

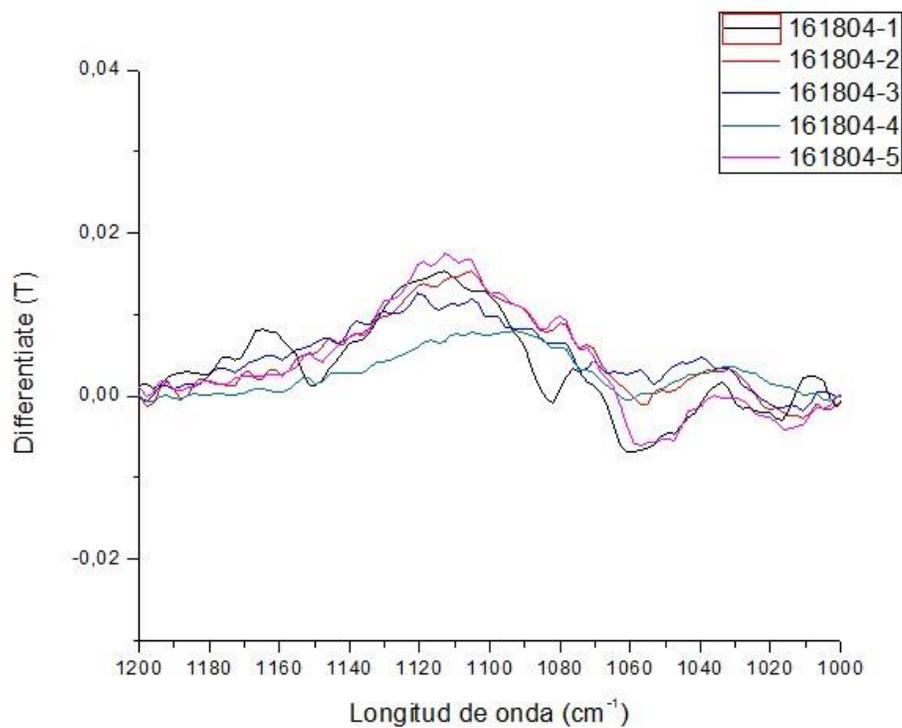


Gráfico 5. Recopilación primera derivada de los espectros de Infrarrojo fosfito de manganeso ruta 1, rango de 1200 a 1000 cm^{-1}

Partiendo de la mejor condición sintética establecida, se llevó el ensayo a un reactor de 4L y se realizó el cambio de temperatura a medida que transcurría el tiempo de la reacción hasta que se estabilizó. Ver gráfico 6.

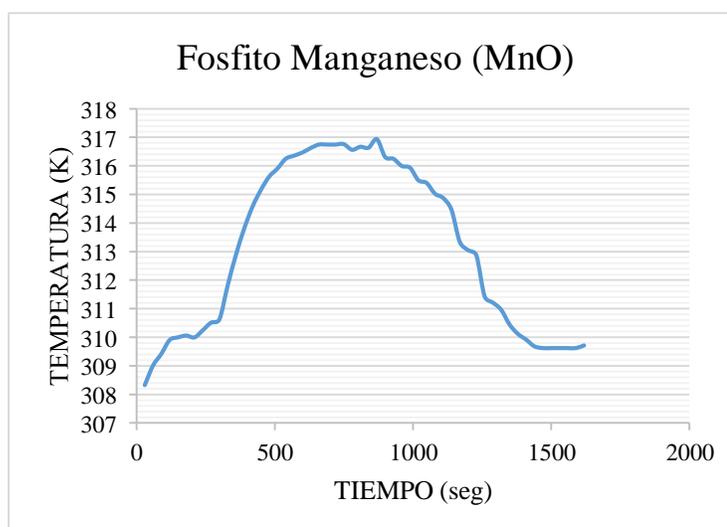


Gráfico 6. Variación de la temperatura síntesis fosfito de manganeso usando como precursor oxido de manganeso

Del gráfico 6, se puede establecer que la ruta sintética es exotérmica, en sus dos etapas, la primera liberación de energía en los 300 segundos y la segunda a los 500 segundos con un tiempo de estabilización de 500 segundos, antes de la disipación del calor. Lo anterior es importante establecerlo, para poder garantizar los mecanismos de control y estabilidad de un posible reactor a escala industrial, y demuestra que la reacción se da en dos etapas.

10.1.2 Síntesis del fosfito de manganeso variando la base.

Con el objeto de evaluar el grupo de influencia al cambiar la base alcalina, sobre las variables estudiadas en la síntesis del fosfito de manganeso desde el MnO, se aplicaron las mismas condiciones de la ruta uno, pero empleando como base NaOH. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Datos de la variación de la base para ruta por MnO

$2MnO_{(s)} + (Na \text{ o } K)OH_{(s)} \rightarrow Mn(OH)_{(ac)} + (Na \text{ o } K)MnO_{2(ac)}$ $3Mn(OH)_{2(ac)} + 2H_3PO_{3(s)} \rightarrow Mn_3(PO_3)_{2(ac)} + 6H_2O_{(ac)}$					
Ensayo	pH mezcla	pH Líquido	Peso sólido	% Volumen H ₂ O sin evaporar	Rendimiento reacción
161804-5 con NaOH	13,02	12,91	1,5729 g	72,5	44,8 %
161804-1 con KOH	13,25	13,20	2,4567 g	62,5	70,3

A partir de los datos de la tabla 10, se puede evidenciar que el cambio de la base no contribuye a mejorar el rendimiento de la reacción, si no por el contrario lo disminuye, lo anterior, se puede deber a la mayor carga nuclear efectiva que presenta el catión sodio con respecto al catión potasio, lo cual, implica que la disociación de la base OH, es mayor para el catión potasio al estar unida con menor fuerza al anión hidroxilo.

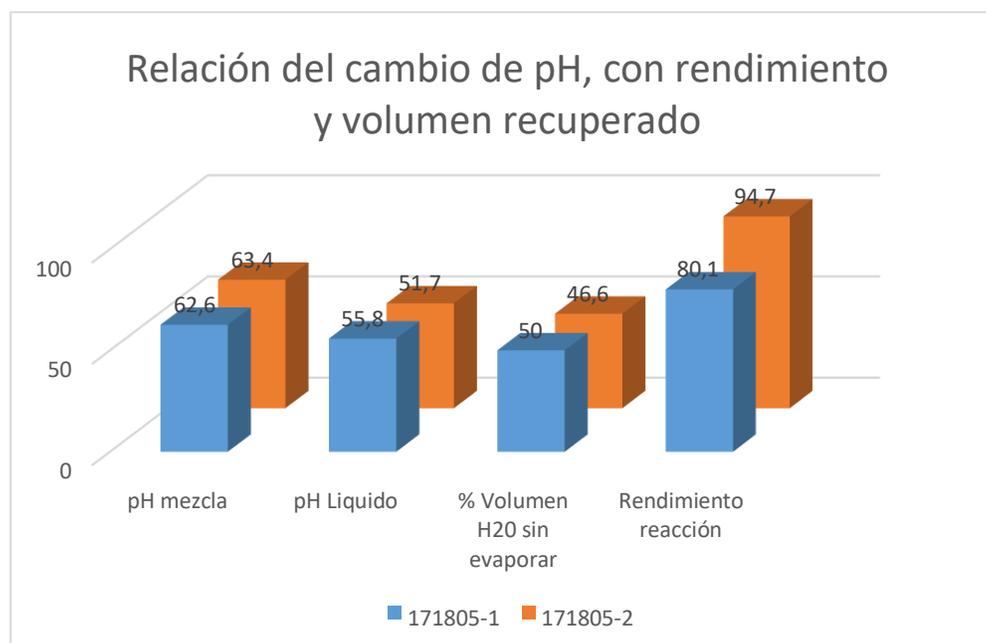
10.2.1. Síntesis del fosfito de manganeso desde MnSO₄*H₂O.

Durante la aplicación de la ruta de síntesis número dos, se registraron los datos descritos en la tabla 11, en los cuales se varió el volumen del reactor, en 40 y 30% para la reacción 171805-1 y 1718052, respectivamente.

Tabla 11. Datos para la ruta 1 de fosfitos a partir de $MnSO_4 \cdot H_2O$

$MnSO_4 \cdot H_2O_{(s)} + 2KOH_{(s)} \rightarrow Mn(OH)_{2(ac)} + K_2SO_4 + H_2O$ $3Mn(OH)_{2(ac)} + 2H_3PO_{3(s)} \rightarrow Mn_3(PO_3)_{2(ac)} + 6H_2O_{(ac)}$				
Ensayo	pH mezcla	pH Líquido	% Volumen H ₂ O sin evaporar	Rendimiento reacción
171805-1	8,77	7,81	50,0	80,1 %
171805-2	8,88	7,24	46,6	94,7 %

De lo anterior se puede establecer, que la disminución en la cantidad de volumen ocupado del reactor aumenta significativamente el rendimiento de la reacción, lo cual se puede explicar por la buena saturación en el crudo de reacción, lo que conlleva a mayor número de colisiones efectivas entre los reactivos lo cual promueve la reacción. Por otro lado, el pH de solución es ligeramente básico y se observa una tendencia de la reacción a llegar a pH neutro, esto facilita el consumo de los grupos hidroxilo, desplazando la reacción hacia el fosfito de manganeso, ver grafica 7.

Gráfico 7. Relación del cambio de pH, con rendimiento y volumen recuperado, para ruta de $MnSO_4 \cdot H_2O$

A partir del gráfico 8, se puede establecer que para la síntesis de fosfito de manganeso a usando $MnSO_4$, el reactor debe cumplir las relaciones estequiometrias y llenarse hasta un 30% de

su volumen en crudo de reacción y 70% como cabeza de reacción, lo anterior con el objeto de garantizar rendimientos superiores al 94%, ver gráfico 8.



Gráfico 8. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de $MnSO_4 \cdot H_2O$

Para confirmar que los sólidos sintetizados contengan grupos funcionales característicos para el anión fosfito, se realizó una caracterización por FT-IR-ATR, obteniendo los espectros descritos en el gráfico 9.

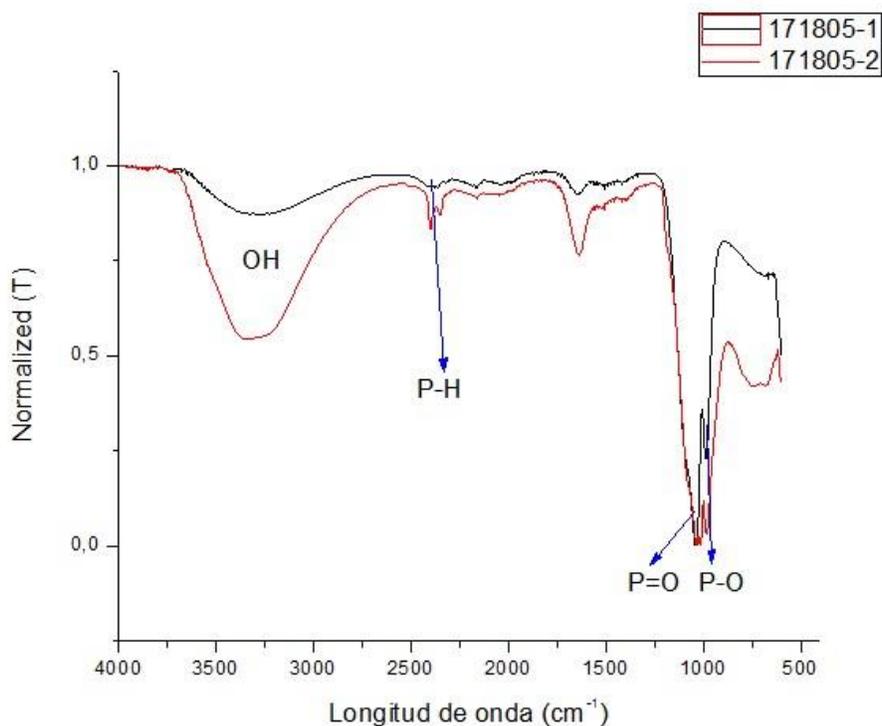


Gráfico 9. Infrarrojos para ruta sintética a partir de $MnSO_4 \cdot H_2O$

A partir del gráfico 9, se logra establecer que los sólidos contienen las bandas características para los fosfitos, las cuales se describen como pertenecientes al enlace P-O con banda característica en

la longitud de $973,5 \text{ cm}^{-1}$; en $1038,26 \text{ cm}^{-1}$ se presenta la absorción del enlace P=O y como en los espectros anteriores se muestra el enlace OH entre 3000 y 3200 cm^{-1} . Al comparar los espectros se confirma la mayor pureza para la condición del llenado en un 30% de su volumen en crudo de reacción y 70% como cabeza de reacción.

Partiendo de la mejor condición del ensayo anterior, se realizó un seguimiento a la temperatura en un reactor de 4L, obteniendo los resultados descritos en el gráfico 10. De la cual, se puede afirmar que la reacción es exotérmica en sus dos rutas, la primera con un máximo de temperatura de 332K al transcurrir 200 segundos de reacción, y la otra con máximo de 327K a los 750 segundos de reacción.

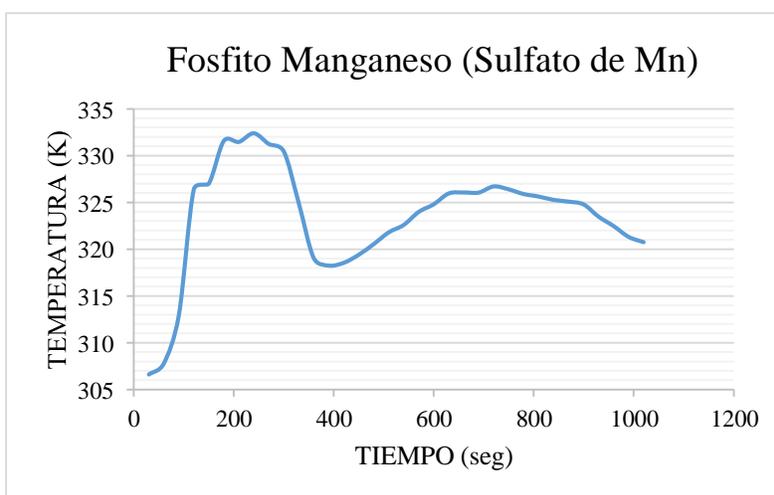
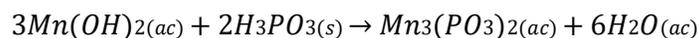
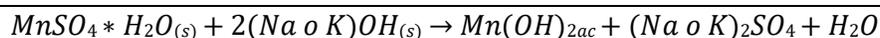


Gráfico 10. Variación de la temperatura síntesis fosfito de manganeso usando como precursor $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para el mejor ensayo

Al establecer la mejor condición para la síntesis de fosfito de manganeso a partir del sulfato e hidróxido de potasio, se decidió evaluar la influencia del cambio de la base en el rendimiento, obteniendo los resultados descritos en la tabla 11.

Tabla 12. Datos de la variación de la base para ruta por $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Ensayo	pH mezcla	pH Líquido	% Volumen H ₂ O sin evaporar	Rendimiento reacción

171805-2 KOH	8,88	7,24	46,6	94,7 %
171805-3 NaOH	9,35	7,59	37,5	84,8 %

De los datos descritos en la tabla 12, se puede afirmar que el cambio de la base de potasio por la de sodio, afecta significativamente el rendimiento de la reacción, disminuyéndolo en un 10%, lo anterior se debe a que la base potásica presenta menor concentración de grupos hidroxilos en la solución, lo cual, favorece el desplazamiento de la reacción hacia los productos.

Al comparar las dos rutas sintéticas para el fosfito de manganeso, se establece que la mejor ruta, para obtener este compuesto es a partir del sulfato de manganeso, ya que se obtiene un rendimiento del 94,7, el cual es 24% superior al de la ruta por óxido de manganeso, adicionalmente, se evidencia que el consumo de la base está directamente relacionado con el mayor porcentaje de fosfito de manganeso precipitado, es decir que tiende al 50% en pH que indica un pH de 7. Ver gráfico 11.

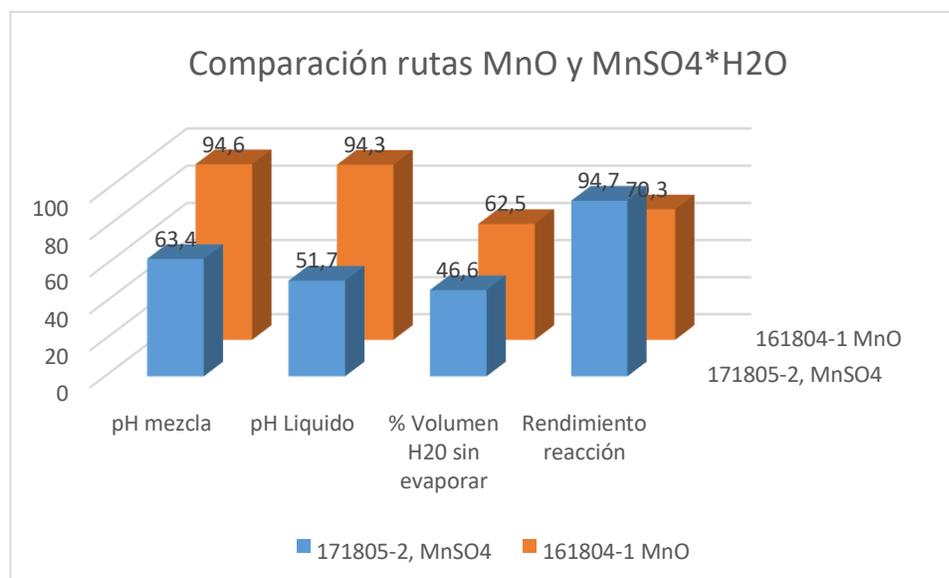


Gráfico 11. Comparación rutas de MnO y MnSO₄

10.3, Análisis por UV-VIS: Determinación de Manganeso

Para las dos rutas seleccionadas se determinó el porcentaje de manganeso presente, basados en los datos descritos en la tabla 14.

Tabla 13. Resultados datos experimentales

Solución	Alícuota (mL)	Concentración (M)	Volumen final (mL)
1	1,5	0,0015	20
2	1,1	0,0011	20
3	1	0,0008	25

Fuente: Elaboración propia

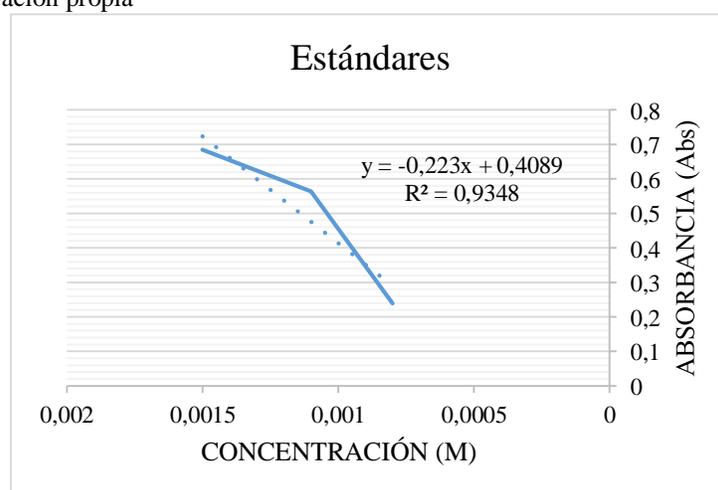


Gráfico 12. Curva de calibración estándar

De la curva de calibración se tomaron los valores m y b del gráfico 12, como se puede observar en este los valores son muy dispersos debido a la baja concentración de activo (Manganeso) en la muestra, para mejorar la respuesta se puede usar un método más sensible u otra metodología más rigurosa. Luego haciendo uso de la ecuación 2 se reemplazan estos valores y se obtiene que $M_{des} = 0,039$, después se calcula el porcentaje de Manganeso en la muestra con la ecuación 3, dando como resultado un valor de 2,14 % Mn. Finalmente, con la relación de pesos moleculares se calcula la cantidad de fosfito de manganeso en la muestra dando como resultado un valor de 4,26 % $Mn_3(PO_3)_2$. Este procedimiento analítico está validado en la empresa Gonher Farmaceutica Ltda, por tanto, se puede decir que el valor de concentración dado es confiable.

10.3.1 Síntesis del fosfito de calcio.

Durante el desarrollo de la síntesis del fosfito de calcio se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 14.

Tabla 14. Datos síntesis del fosfito de calcio

$\text{CaCO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(ac) + \text{CO}_2(g)$ $3\text{Ca}(\text{OH})_2(ac) + 2\text{H}_3\text{PO}_3(s) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2(ac) + 6\text{H}_2\text{O}(ac)$				
Ensayo	pH mezcla	pH Líquido	% Volumen H ₂ O sin evaporar	Rendimiento reacción
181805-1	5,58	6,01	70,0	75,3 %
181805-2	3,65	3,57	75,0	70,2 %

Teniendo en cuenta los datos de la tabla 14, se puede establecer que la síntesis de fosfito de calcio es afectada por la presión autógena del reactor, la cual es inversamente proporcional al rendimiento, es decir, a mayor cantidad de volumen recuperado, menor va a ser el rendimiento en la reacción, de lo anterior se determina que las reacciones son exotérmicas, por otro lado, la solubilidad y la interacción de la interface soluble, necesitan una presión amplia para que favorecer la reacción.

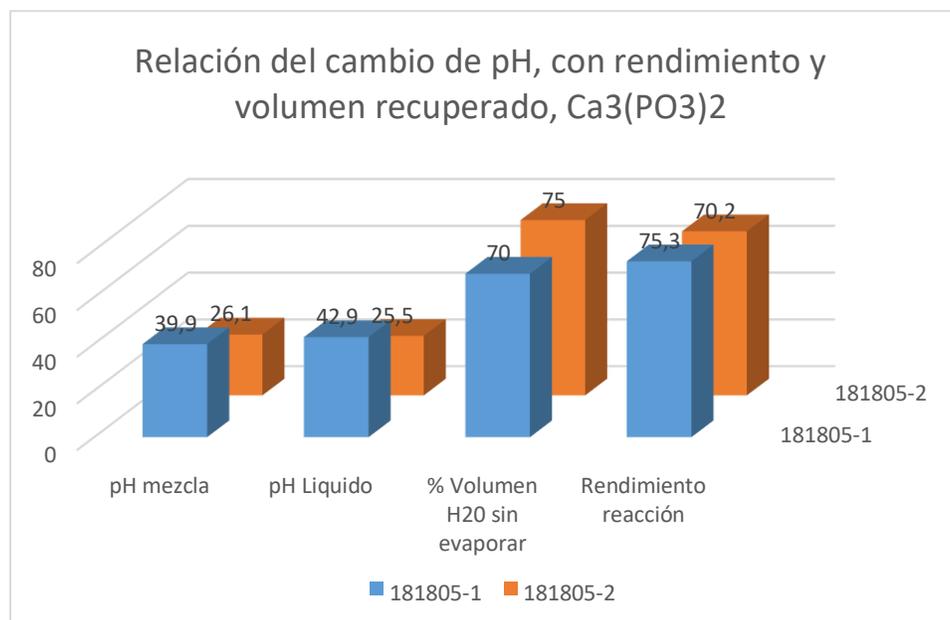


Gráfico 13. Relación del cambio de pH, con el volumen y rendimiento del fosfito de calcio

De lo anterior se puede decir que la mejor condición es diseñar el reactor con un llenado del 30% y con 70% de cabeza, ver gráfico 14. De esto se determina que hay mayor rendimiento en la reacción, mejor distribución de las moléculas y solubilidad de los cationes comprometidos.



Gráfico 14. Reactor de 100mL y su distribución para ruta a partir de CaCO_3

Con el fin de comprobar las anteriores afirmaciones, se realizó caracterización por espectroscopia de infrarrojo, a los dos ensayos sintéticos, esto con el fin de determinar que los dos ensayos muestran interacciones del tipo P-O en $989,5$ y $1046,3 \text{ cm}^{-1}$, P=O se presenta en $1119,04 \text{ cm}^{-1}$ y la banda del enlace P-H en 2426 cm^{-1} , grafico 15.

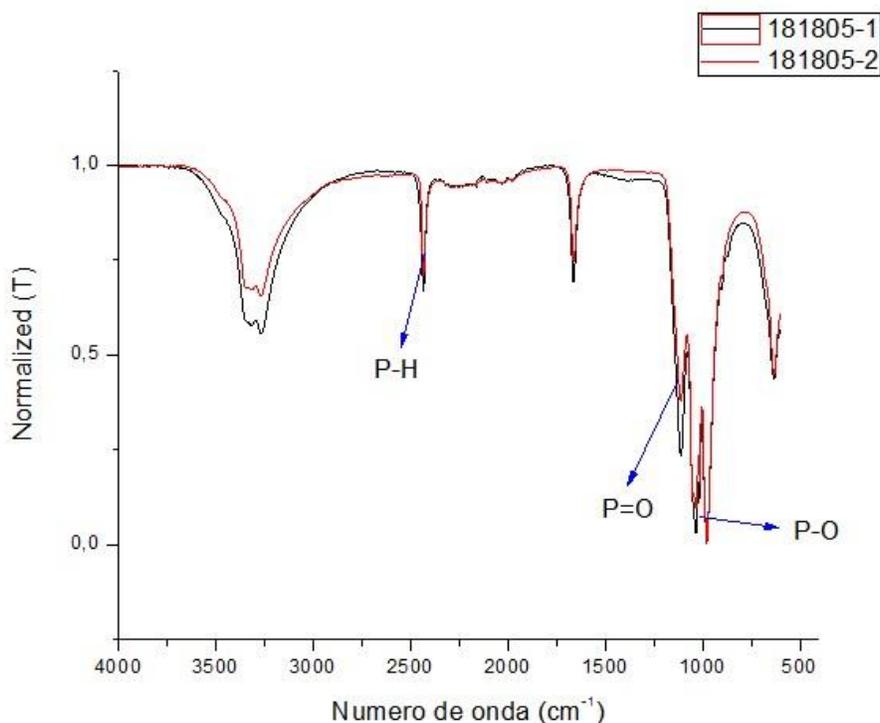


Gráfico 15. Infrarrojos para la ruta sintética de fosfito de calcio

Con el fin de establecer si en las dos muestras sintetizadas hay presencia de alguna diferencia en la concentración de fosfitos en el sólido, se realizó la primera derivada en cada espectro, y al hacer un acercamiento en el rango de 1000 a 1200 cm^{-1} , para la interacción $\text{P}=\text{O}$, ver gráfico 16, teniendo en cuenta lo mostrado en este, se puede establecer que los sólidos presentan la misma relación y distribución de enlaces pertenecientes al fosfito.

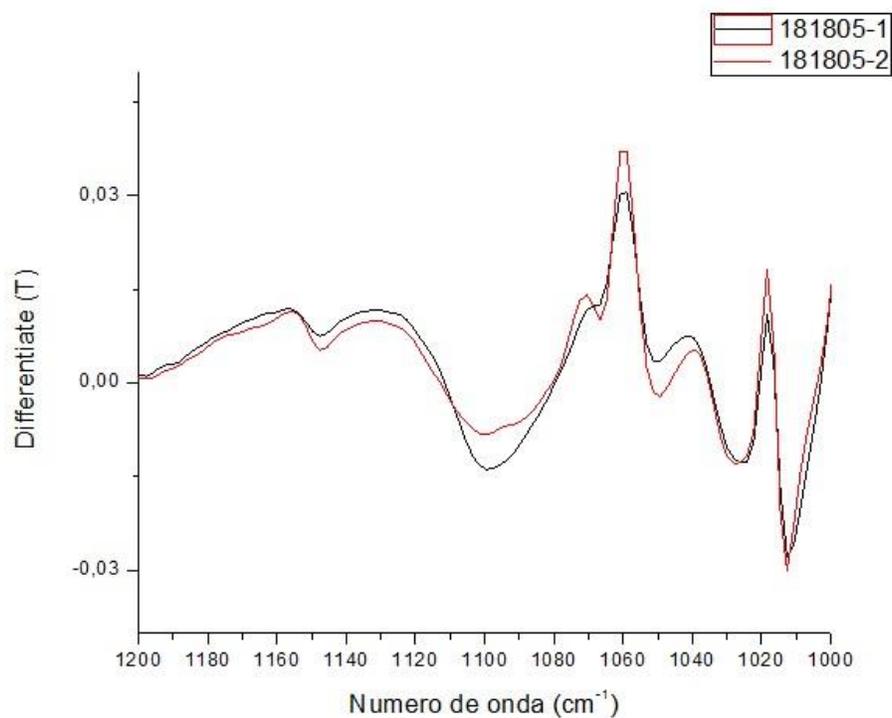


Gráfico 16. Recopilación primera derivada de los espectros de infrarrojo fosfito de Calcio

A partir de la mejor condición sintética, se llevó a cabo el ensayo en un reactor de 4L y se determinó la variación de la temperatura en función del tiempo de reacción, hasta que los datos fueran estables ver gráfico 17.

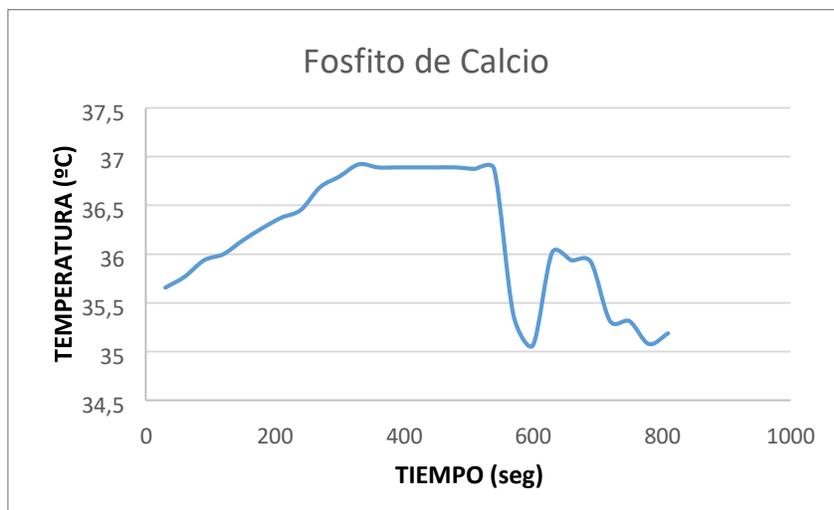


Gráfico 17. Variación de la Temperatura vs tiempo

Del gráfico 17, se puede establecer que la ruta es exotérmica, en ambas muestras, la variación de la temperatura en la síntesis de fosfito de calcio es constante durante los primeros 500 segundos después de empezado el ensayo, entre el rango de 330 y 540 se presenta temperatura constante, pero después de esto la temperatura decrece drásticamente, la reacción dura aproximadamente 800 segundos en llevarse a cabo completamente, es decir, presenta disipación de calor después de este tiempo. Lo anterior representa relevancia significativa para poder garantizar los parámetros de control y estabilidad de un posible reactor a escala industrial.

5.1 Análisis por absorción atómica: determinación de calcio.

5.1.1 Resultados

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 15. Datos experimentales Absorción Atómica.

Concentración(ppm)	Absorbancia(Abs)
0,5	0,0212
0,5	0,0235
0,5	0,0243
0,5	0,0251
0,5	0,0257
1	0,0666
1	0,0659

1	0,0678
1	0,0688
1	0,0677
5	0,2692
5	0,2719
5	0,2698
5	0,2724
5	0,2768

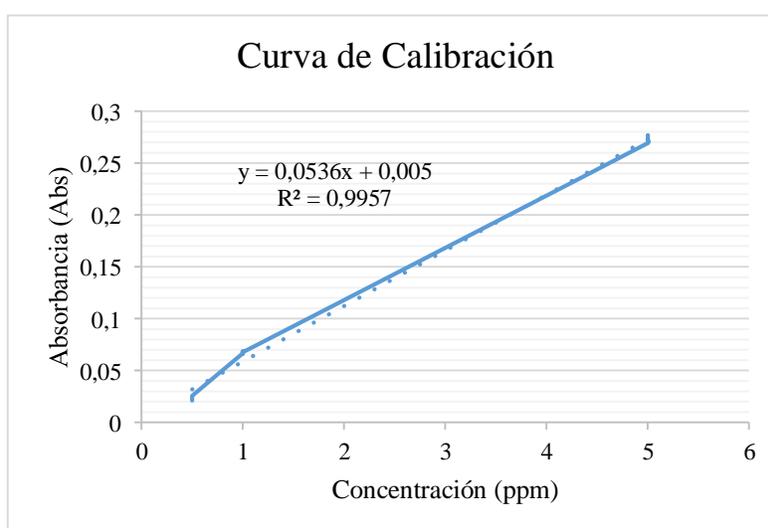


Gráfico 18. Curva de calibración por Absorción Atómica

La respuesta de absorbancia para la concentración 0,5 ppm fue de 0,0258; para 1 ppm fue 0,0253 y para 5 ppm fue 0,0258; arrojando una cantidad de Calcio de 38,4%, 37,7% y 38,4 % respectivamente. Calculados con la ecuación 1 (ver en metodología de Absorción Atómica).

Estos valores de concentración se promediaron dando como resultado un valor de 38,2% de Fosfito de Calcio presente en la muestra. Esto se llevó a cabo con el fin de evaluar mediante métodos analíticos validados la concentración de Fosfito en la muestra, técnica analítica implementada exclusivamente por la empresa Gonher Farmacéutica Ltda.

El valor del 38,2 % de Fosfito de manganeso determina la cantidad de esta sal en 1 g de solución, si se requiere con mayor concentración se puede hacer cálculos estequiométricos y aumentar la proporción tomando como punto de partida la ruta a convenir. La técnica analítica

arroja la cantidad de calcio, pero por relación de pesos moleculares se obtiene el dato de concentración de fosfito en la muestra.

Variación de la temperatura

Para mejorar el rendimiento inicial del producto Fyatof-k se tuvo en cuenta los siguientes valores 699,6 g H_3PO_3 , 403,3 g KOH y 415 g H_2O dados por la formulación de la empresa, se hizo seguimiento exhaustivo de la temperatura en la reacción, en un calorímetro hermético de 4 L. Los volúmenes obtenidos al finalizar cada ensayo son los presentados en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados síntesis fosfito de Potasio

Ensayo	Volumen final de producto	Rendimiento
1	985 ml	97%
2	998 ml	99,8%
3	985 ml	98,5%

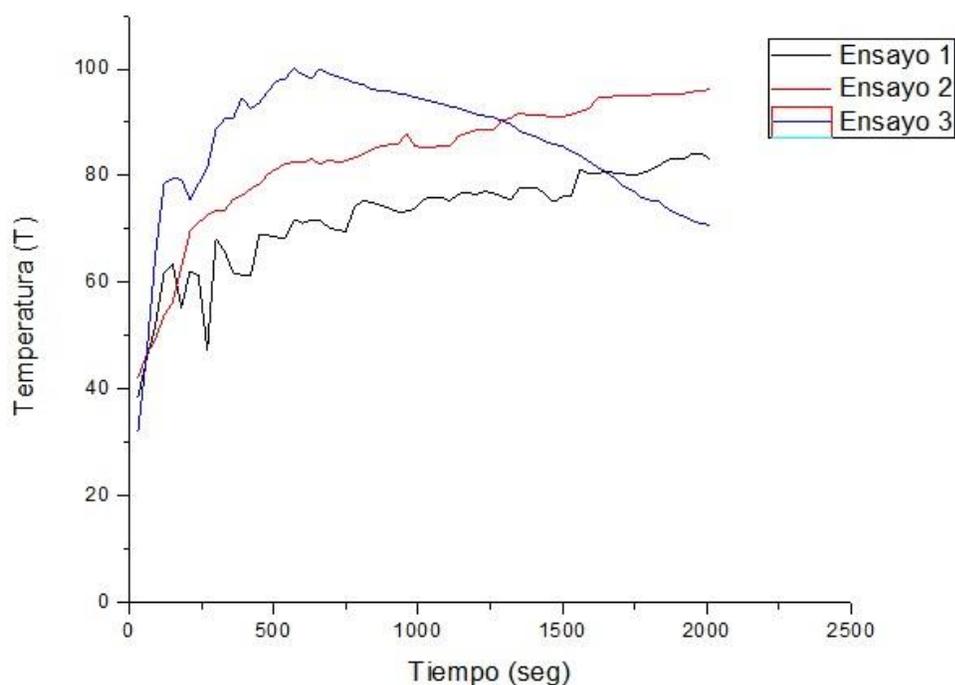


Gráfico 19. Comparación ensayos de temperatura vs tiempo para la síntesis de fosfito de potasio

En el ensayo 1 se añadió en primer lugar el hidróxido de potasio, luego el ácido fosforoso previamente diluido en 200 g de agua, después se añadió la cantidad restante de agua al

calorímetro, es decir, 215 g; finalmente se realizó seguimiento de la temperatura cada 30 segundos ver gráfico 20, se puede notar que esta es muy variante en todos los casos, entre los 1200 y 1300 segundos se observan valores un poco constantes en los ensayos 1 y 2. Se puede observar que se logran temperaturas elevadas. La temperatura máxima para el ensayo 1 fue 84°C, para el ensayo 2 y 3 fue 100°C; por otra parte, la cantidad final en volumen de producto fue de 985 ml, El rendimiento para este ensayo es del 97%.

Para el ensayo 2 se añadió en primer lugar el hidróxido de potasio, luego el ácido fosforoso también en estado sólido, después se añadieron los 415 gramos de agua al calorímetro, dando como resultado que antes de los 1500 segundos el crecimiento en la temperatura es elevado, a los 3000 segundos se muestra que la temperatura máxima alcanza los 100°C, lo que indica que es mucho más exotérmica que el ensayo 1, para la cantidad final en volumen de producto fue de 998 ml, con un rendimiento para este ensayo es de 99,8%.

Para el ensayo 3 se añadió en primer lugar el hidróxido de potasio, luego el ácido fosforoso diluido en 300 gramos de agua, esta solución ácida se agregó poco a poco al calorímetro, y finalmente estos valores dados se pueden visualizar en el gráfico 1, a los 570 segundos se muestra que la temperatura máxima alcanza los 100°C; la cantidad final en volumen de producto fue de 985 ml, y el rendimiento para este fue de 98,5%.

5.1.2 Selección del mejor ensayo

Determinando dos alternativas viables para la mejora del producto, la primera consiste en duplicar el ensayo 2 para mejorar el proceso de producción, obteniendo que este fue el que mayor rendimiento final con un valor del 99,8%, por tanto, se demuestra que el rendimiento actual en la empresa para este producto se puede mejorar llevando a cabo lo recomendado en esta parte del proyecto. observando reacción endotérmica, y finalmente añadir la disolución anterior al reactor en pequeñas cantidades. Dando como resultado aumento en el rendimiento del 85 al 99,8%.

La segunda alternativa en el desarrollo sintético a mayor escala es poner a la salida del reactor de 400 litros un recipiente en acero inoxidable con agua fría para recolectar el vapor de salida. Esto con el fin de evitar pérdida de producto por evaporación, ya que la reacción alcanza valores superiores a 90°C y al ser una reacción exotérmica es crucial controlar la temperatura.

6 Conclusiones

Las variables determinantes en la selección de la mejor ruta son, porcentaje volumen inicial del recipiente, solubilidad de los componentes, pH final. Por tal motivo, se recomienda replicar a 400 L el ensayo 171805-2, este ensayo aporta más claridad en las bandas, genera mejor producto teniendo en cuenta el rendimiento de reacción dado del 94,7 %.

Por otro lado, la concentración de manganeso es buena, porque comúnmente para fosfitos de Manganeso se maneja un 5% y en este trabajo se presenta un 4,26%. Factor determinante porque el exceso de este metal genera toxicidad para las plantas.

Para aumentar el rendimiento en la síntesis de fosfito de potasio, se especifica que el orden de adición de materia prima favorece la mejora del bajo rendimiento del producto, se aumentó de un 85% a un 99%. Determinando que la opción es diluir el ácido fosforoso en agua y finalmente agregarlo al reactor cargado con hidróxido de potasio; otra alternativa es adecuar un recipiente con agua fría a la de salida del escape de gases, para recuperar el producto en forma de vapor.

Según los requerimientos a futuro por el cliente se pueden sintetizar fertilizantes con nutrientes adicionales, como por ejemplo el fosfito de Manganeso con trazas de Sodio, usando como precursor NaOH y no KOH. Como se vio en los resultados los espectros no tienen mayor cambio entre ellos, pero si se debe tener en cuenta las condiciones críticas del proceso.

Para la síntesis de fosfito de calcio el ensayo 181805-1 presenta un rendimiento del 65% lo cual indica que el volumen es un factor determinante en el rendimiento final, el pH en este ensayo es menos ácido, por tanto, a la hora de mezclarlo con otros fertilizantes va presentar menor incompatibilidad.

Teniendo en cuenta el rendimiento de la reacción se corrobora que la selección de la ruta 2 es correcta, en general alcanza los valores más altos y también coincide con los mejores ensayos por cada ruta, seleccionados por IR.

Referencias

Ácidos Info. (01 de 06 de 2018). *Ácidos. Info*. Recuperado de <https://acidos.info/fosforoso/>

- Adam, C., Kley, G., Simon, F., & Lehmann, A. (2008). Recovery of Nutrients from Sewage Sludge-Results of the European Research-project. *Water Pract.Technol 3*.
- Agro Estrategias. (s.f.). *Nutrición mineral de las plantas*. Rosario: Agro Estrategias Consultores.
- Aguilera, M., Reza, M., & Chew, R. (2011). Propiedades funcionales de las antocianinas. *Revista de ciencias biológicas y de la salud*.
- Araujo, L., Bispo, W., Rios, V., Fernandes, S., & Rodrigues, F. (2015). Introduction of the phenylpropanoid pathway by acibenzolar-smethyl and potassium phosphite increases mango resistance to *Ceratocystis fimbriata* infection. *Plant Dis*.
- IFA. (2002). *Los fertilizantes y su uso*. Recuperado de <http://static.elmercurio.cl/Documentos/Campo/2012/08/06/201208069103.pdf>
- Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes. (2008). *Anffe*. Recuperado de <http://www.anffe.com/noticias/2008/2008-06-02%20La%20importancia%20de%20los%20fertilizantes%20en%20una%20agricultura%20actual%20productiva%20y%20sostenible/LA%20IMPORTANCIA%20DE%20LOS%20FERTILIZANTES.pdf>
- Ávila, F., Faquin, V., Lopes, J., Marques, D., Ribeiro, M., da Silva, A., & Ramos, S. (2011). Phosphite supply affects phosphorus nutrition and biochemical responses in maize plants. *Australian Journal of Crop Science*.
- Barre, P., Montagnier, C., Chenu, L., & Abbadie, L. a. (2008). Clay minerals as a soil potassium reservoir: observation and quantification through X-ray diffraction. *Journal of Plant Physiology*.
- Barrett, S., & Shearer, B. &. (2003). The efficacy of phosphite applied after inoculation on the colonisation of *Banksia brownii* stems by *Phytophthora cinnamomi*. *Plant Pathology*.
- Briano, E. y. (2016). *Fosfito de potasio en el control de plagas y enfermedades en lechuga (Lactuca sativa L.) en la región de Texcoco*. Texcoco.
- Britton, A., Prasad, R. B., & Cabbage, L. (2009). Pilot testing and economic evaluation of struvite recovery from dewatering centrate at HRSD's Nansmond WWTP. *International*

- Conference on Nutrient Recovery from Wastewater streams Vancouver*. London: IWWA Publishing.
- Butusov, M., & Jernelöv, A. (2013). Phosphorus in the organic life: cells, tissues. *Springer Briefs in Environmental Science*, 13-17.
- Carmona, M., & Sautua, F. (2011). Os fosfitos no manejo de doenças nas culturas extensivas.
- Carmona, M., Abello, A., Sautua, F., & Gally, M. (2006). Fertilizantes foliares para el manejo de las enfermedades de fin de ciclo de la soja en el sur de Santa Fe. *3er Congreso de Soja del Mercosur*. Rosario, Buenos Aires.
- Coronel, N. L. (2003). *Síntesis de la importancia del potasio en el suelo y plantas*. Cuenca, Ecuador.
- Costa, B., Resende, M., & Ribeiro, J. (2014). Suppression of rust and brown eye spot diseases on coffee by phosphites and by-products of coffee and citrus industries.
- Costa, B., Resende, M., Ribeiro, J. P., Mathioni, S., Pádua, M., & Silva, J. M. (2014). Suppression of rust and brown eye spot diseases on coffee by phosphites and by-products of coffee and citrus industries. *J Phytopathol. Journal Phytopathol.*
- Dalio, R., Ribeiro, J. P., Resende, M., Silva, A., Blummer, S., Pereira, V., . . . Pascholati, S. (2012). O triplo modo de ação dos fosfitos no controle de doenças de plantas. *Revisão Anual de Patologia de Plantas*.
- Dalio, R., Ribeiro, J. P., Silva, A., Blummer, S., VF, P., Osswald, W., & Pascholati, S. (2012). O triplo modo de ação dos fosfitos no controle de doenças de plantas. *Revisão Anual de Patologia de Plantas*.
- Daniel, R. &. (2006). Defence responses induced by potassium phosphonate in *Phytophthora palmivora*-challenged. *Physiological and Molecular Plant Pathology*.
- De Pint, M., & De Gara, L. (2004). Changes in the ascorbate metabolism of apoplastic and symplastic spaces are associated with cell differentiation. *Journal of Experimental Botany*.

- Dianese AC, B. L., Dutra JB, L. L., MC, S., & LF, F. (2008). Avaliação do efeito de fosfitos na redução da vaiola (*Asperisporium caricae*) do mamoeiro (*Carica papaya*). *Bras Frutic.*
- Dianese, A., Blum, L., Dutra, J., & Lopes, L. (2009). Aplicação de fosfito de potássio, cálcio ou magnésio para a redução da podridão-do-pé do mamoeiro em casa de vegetação. *Ciência Rural.*
- Díaz, I. a. (2014). *Evaluación de fosfitos de potasio en el control de plagas y enfermedades en el cultivo de cebolla en Texcoco, Méx.* Texcoco.
- Du Jardin, P. (2015). Plant biostimulants: definition, concept, main categories and regulation. *Science Hortic.*
- Eshraghi, L. A., Aryamanesh, N., Shearer, B., McComb, J., Hardy, G., & O'Brien, P. (2011). Phosphite primed defence responses and enhanced expression of defence genes in *Arabidopsis thaliana* infected with *Phytophthora*. *Journal of Phytopathology.*
- Estrada, E., Trejo, L., Gómez, F., & Núñez, R. a. (2012). Phosphite on growth and fruit quality in strawberry. *International Symposium on Soilless Culture and Hydroponics.*
- Estrada, E., Trejo, L., Gomez, F., Núñez, R., & Sandoval, M. (2013). The effects of phosphite on strawberry yield and fruit quality. *Journal Soil science Plant Nutr.*
- European Commission. (2010). A strategy paper on transmissible spongiform Encephalopathies for 2010-2015. *European Commission.*
- Fanning, B., Gilliland, R., & Frankart, M. (2017). *United States Patente n° 9,663409 B2.*
- FAO. (16 de febrero de 2015). *El uso de fertilizantes sobrepasará los 200 millones de toneladas en 2018.* Obtenido de Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura: <http://www.fao.org/news/story/es/item/277654/icode/>
- Gally, M., Carmona, M., & Barreto, D. &. (2004). Control of soybean seed-borne pathogens by foliar fungicide applications in Argentina. *27 th ISTA Congress Seed Symposium.* Budapest, Hungría.
- Garcia, M. (2016). *Apuntes para espectrofotometria de radiacion Ultravioleta visible (UV/VIS).* Toluca.

- Garzón, A. (2008). Anthocyanins as natural colorants and bioactive compounds. *Acta Biologica Colombiana*.
- Glinicki, R., Sas, L., & Jadczyk, E. (2010). The effect of plant stimulant/fertilizer resistim on growth and development of strawberry plants. *Journal Fruit Ornamental* .
- Global Phosphate Forum. (2010). Perspectives for phosphates in detergents. *Phosphates 2010 International Conference*. Brussels.
- Gómez Merino, F. a. (2015). Biostimulant activity of phosphite in horticulturae. *Scientia Horticulturae*.
- Halka, M. a. (2010). *Periodic Table of the elements*. New York: Facts On File, Inc.
- Herráiz, L. X. (2015). *La Revolución Agrícola*. Debate.
- Hilton, J., Johnston, A., & Dawson, C. (2010). The phosphate life-cycle: rethinking the options for a finite resource. *Proceedings International Fertiliser Society*.
- Holthusen, D., & Peth, P. a. (2010). Impact of potassium concentration and matric potential on soil stability derived from rheological parameters. *Journal of plant physiology*.
- HORTITEC, Iberoamérica. (s.f.). *HORTITEC*. Obtenido de <http://www.dunemexicali.com.mx/archivos/FERTILIZANTES/CONVENCIONALES/LIQUIDOS/HORTITEC/PHOS%20Cu/FOSFITOS%20PHOS%20Cu%20HT.pdf>
- Huffaker, A., Kaplon, F., Vaughan, M., Dafoe, N., Ni, X., & Rocca, J. (2011). Novel acidic sesquiterpenoids constitute a dominant class of pathogen-induced phytoalexins in maize. *Plant Physiology*.
- Intagri. (2017). *Intagri*. Recuperado el 2018, de Fosfito como Bioestimulante en la Agricultura: <https://www.intagri.com/articulos/nutricion-vegetal/fosfito-como-bioestimulante-en-laagricultura>
- JA, W. F., & MJ, S. (2006). Controle da mancha acinzentada da cebola e seu impacto sobre a qualidade de mudas. *Horticulture Brasileira*.
- Johnston, A. (2008). Resource or waste: the reality of nutrient recycling to land. *Proceedings International Fertiliser Society*.

- King, M., Reeve, W., MB, V. d., N, W., J, M., PA, O., & GE, H. (2010). Defining the phosphiteregulated transcriptome of the plant pathogen *Phytophthora cinnamomi*. *Mol Genet Genomics*.
- Kistner, M. (2013). *Efecto in vitro del fosfito de manganeso sobre hongos causantes*. Tesis de grado, Buenos Aires.
- Kuleshov, V. (2011). Chapter 1 - Manganese Rocks and Ores. En V. Kuleshov, *Isotope Geochemistry: The Origin and Formation of Manganese Rocks and Ores*. El sevier.
- Kyrkby, E. a. (2007). Micronutrientes en la fisiología de las plantas: Funciones, absorción y movilidad. *The International Fertilizer Society*, 21.
- Larcher, W. (2003). *Physiological plant ecology; Ecophysiology and stress physiology of*.
- Lobato, M., Machinandiarena, M., Tambascio, C., Dosio, G., Caldiz, D., Daleo, G., . . . Olivieri, F. (2011). Effect of foliar applications of phosphite on post-harvest potato tubers. *European Journal of Plant Pathology*.
- Lobato, M., Olivieri, F., Daleo, G., & Andreu, A. (2010). Antimicrobial activity of phosphites against different potato pathogens. *Journal of Plant Diseases and Protection*.
- Lovatt, C. &. (2006). FOSFITO: Que es? Se puede usar? Qué puede hacer? *Informaciones agronómicas*.
- Marschner, H. (2012). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants* (3rd ed.). London.
- Martínez, S. (2016). Effects of combined application of potassium phosphite and fungicide on stem and sheath disease control, yield, and quality of rice. *Crop Protection*.
- Mendez, A. (24 de Enero de 2011). *Guia de la Química*. Recuperado de <https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/el-calcio>
- Meléndez, G., y Eloy. M. (2003). Fertilizantes: Características y manejo. CIA. Recuperado de <http://www.cia.ucr.ac.cr/pdf/Memorias/Memoria%20Curso%20Fertilizantes.pdf>
- Microfert. (2009). *Microfert- Powered by Nature*. Obtenido de www.microfert.com.au

- Millaleo, R., Reyes, M., Ivanov, A., & Mora, M. a. (2010). Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *Journal soil plant Nutrition*.
- Mitchell, C., Fam, D., & Cordell, D. (2011). Effectively managing the transition towards restorative futures in the sewage industry; a phosphorus case study. *Water Sensitive Cities*.
- Moor, U., Pöldma, P., Tõnutare, T., Karp, K., & Starast, M. V. (2009). Effect of phosphite fertilization on growth, yield and fruit composition of strawberries. *Scientia Horticulturae*.
- Mora H, M., & Lopez D, H. (2007). Freezing tolerance and antioxidant activity in potato microplants induced by abscisic acid treatment. *American Journal of Potato Research*.
- Muro, E. (2015). *Fertilizantes*. Recuperado de <https://www.mendoza.conicet.gov.ar/portal/enciclopedia/terminos/Fertilizant.htm>
- National Institute of Standards and Technology. (s.f.). *NIST (National Institute of Standards and Technology) U.S. Department of Commerce*. Recuperado el 22 de 10 de 2018, de <https://www.nist.gov/>
- Nojosa, G., Resende, M., Barguil, B., SRG, M., & Vilas Boas, C. (2009). Efeito de indutores de resistência em cafeeiro contra mancha de Phoma. *Summa Phytopathol*.
- Olivieri, F., Feldman, M., Machinandiarena, M., Lobato, M., Caldiz, D., & Daleo, A. (2012). Phosphite applications induce molecular modifications in potato tuber periderm and cortex that enhance resistance to pathogens. *CROP PROTECTION*.
- Oyarburo, N., Machinandiarena, M., Feldeman, M., Daleo, G., Andreu, A., & Olivieri, F. (2015). Potassium phosphite increases tolerance to UV-B in potato. *Plant Physiology and Biochemistry*.
- Page, V. & Feller, U.. (2005). Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system. *Epub.*, 96(3), 425-34.
- Pal, D., Srivastava, P., & Durge, S. a. (2001). Role of weathering of fine-grained micas in potassium management of Indian soils. *Journal of plant physiology*.
- Peña, J. (14 de Febrero de 2012). *Calcio: Generalidades*. Obtenido de

- <http://calciofudea.blogspot.com/2012/02/generalidades.html>
- Pereira, V., Resende, M., Monteiro, A., Ribeiro Junior, P., & Regina, M. (2010). Produtos alternativos na proteção da videira contra o mildio. *Pesq. Agropec Bras.*
- Pereira, V., Resende, M., Ribeiro, J. P., Regina, M., Mota, R., & Vitorino, L. (2012). Fosfito de potássio no controle do mildio da videira e características físicoquímicas de uvas Merlot. *Pesq Agropecuaria*.
- Pitty, A. (2009). *Manual Fertilizantes y Enmiendas*. Zamorano: Cooperación Suiza en América Central. Recuperado de https://www.se.gob.hn/media/files/media/Modulo_6_Manual_Fertilizantes_y_Enmiendas.pdf
- Ravotti, M. (2012). *Control in vitro de hongos fitopatógenos habitantes del suelo en el cultivo de soja mediante el uso de fosfitos*. Buenos Aires.
- Reis, E., Reis, A., & Carmona, M. (2010). Manual de fungicidas: guía para o controle químico de doenças de plantas. *Passo Fundo: UPF*.
- Revolucion Industrial*. (27 de Mayo de 2012). Obtenido de <http://karl-marx1155.blogspot.com/2012/05/los-cambios-en-la-agricultura-y-la.html>
- Rickard, D. (2000). Review of phosphorus acid and its salts as fertilizer materials. *Journal Plant Nutr.*
- Rodríguez, D. (2013). *Evaluación de bio-reguladores, inductores de resistencia y enraizadores en la producción de tomate de cáscara (Physalis ixocarpa Brot)*.
- Rodriguez, F. (2017). El fosfito: Frontera entre la nutrición de cultivos y el control de plagas y enfermedades. *Universidad Autónoma Chapingo*.
- Rojas, L. (12 de Septiembre de 2015). *Slideshare*. Obtenido de Revolución Industrial: <https://es.slideshare.net/jhojannylucerorojasruiz/la-revolucion-industrial-y-agrcola>
- Romanyà, J. (2012). Alternativa al barbecho. *Revista española de Scientific American*. Recuperado de <https://www.investigacionyciencia.es/noticias/alternativa-al-barbecho10640>

- Sanchez, C. (2013). Evaluacion del efecto de las aplicaciones de fosfitos en el cultivo de palma de aceite *Elaeis guinnensis* Jack.
- Schmelz, E., Kaplan, F., Huffaker, A., Dafoe, N., Vaughan, M., Ni, X., . . . Alborn, H. (2011). Identity, regulation, and activity of inducible diterpenoid phytoalexins in maize. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.
- Schmidt, S., & Jensen, P. (2016). Manganese Deficiency in Plants: The Impact on Photosystem II. *Trends in Plant Science*.
- Serrano M, J. (s.f.). *Espectroscopía Infrarroja I- Fundamentos*.
- Shen, C.-H., & Yeh, K.-W. (01 de 05 de 2010). The signal network of ascorbate. *Plant Signaling & Behavior*.
- Silva, A., Resende, M., PE, S., Silva, N., MB, S., & Vitorino, L. (2013). Coffee-leaf extract and phosphites on the curative control of powdery mildew in eucalyptus mini-stumps. *Forest Pathology*.
- Skoog, D., James, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. México: Learning, Inc.
- Tambascio, F., Covacevich, M., Lobato, C., de Lasa, D., Caldiz, D., Gosio, G., & Andreu, A. (2014). The application of K phosphites to seed tubers enhanced emergence, early growth and mycorrhizal colonization in potato (*Solanum tuberosum*). *American Journal of Plant Sciences*.
- Tan, T., Wu, Q., Ng, L., & Appadoo, D. y. (2018). High-resolution far-infrared synchrotron FTIR spectrum of the ν_{12} band of formamide-d1 (DCONH₂). *Molecular Spectroscopy*.
- Tejada C, F. (11 de Octubre de 2013). Origen y evolución de la agricultura. *Hoy Digital*.
Tema 5. Espectroscopias: Infrarroja, Ultravioleta-Visible, Absorción y Emisión Atómica. (s.f.). Recuperado el 12 de 06 de 2018, de <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspEspectrosc.pdf>
- Textos científicos. (18 de 01 de 2006). *Textoscientificos.com*. Obtenido de <https://www.textoscientificos.com/quimica/fosforo/oxoacidos-oxosales>

- Torres P, Y. (2016). *Ensayo de la eficacia de fines del fertilizante FytoFert PK en el cultivo de papa (Solanum tuberosum var.R12)*. Fusagasugá.
- TRAXCO. (27 de Enero de 2011). Obtenido de TRAXCO, Componentes para sistemas de riego Pivot: <https://www.traxco.es/blog/labores-del-campo/fertilizacion-mineral>
- Van Straaten, P. (s.f.). Minerales en la agricultura. En *Minerales para la Agricultura en Latinoamérica*, pp. 21-35. Ciudad de México: Department of Land Resource Science. Recuperado de <http://www.unsam.edu.ar/publicaciones/tapas/cyted/parte1.pdf>
- Varadarajan, D., Karthikeyan, A., & Matilda, P. a. (2002). Phosphite, an analog of phosphate, suppresses the coordinated expression of genes under phosphate starvation. *Plant physiol.*
- Villareal C, D. (21 de Noviembre de 2012). *Fertilizantes Químicos*. Obtenido de <http://ilovemyplanet123.blogspot.com/2012/11/fertilizantes-organicos.html>
- Woodcock, T., Fagan, C., & O'Donnell, C. y. (2008). Application of Near and Mid-Infrared Spectroscopy to Determine Cheese Quality and Authenticity. *Food and Bioprocess Technology*.
- Wordell Filho JA, S. M. (2006). Controle da mancha acinzentada da cebola e seu impacto sobre a qualidade de mudas. *Horticulture Brasileira*.
- Zossi, S., Ruiz, R., & Sorol, N. y. (2010). Espectroscopia por infrarrojo cercano (NIRS). Su aplicación en análisis de jugos de caña de azúcar. *Revista Industrial y agrícola Tucumán*.