



Universidad Nacional de Córdoba

UNC



FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas



FCA
Facultad de Ciencias
Agropecuarias

**Propiedades químicas de los purines de cerdos y su
comportamiento en fracciones de suelo**

Carla Patricia Dionisi

Tesis para optar al grado académico superior de
Doctora en Ciencias Químicas

Córdoba, 2022

PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS PURINES DE CERDOS Y SU COMPORTAMIENTO EN FRACCIONES DE SUELO

Carla Patricia Dionisi

Directora: Dra. Ana Valeria Juarez. Profesora auxiliar. Dpto de Fisicoquímica, INFIQC, FCQ

Codirector: Dr. Omar Bachmeier. Profesor titular. Dpto de Recursos Naturales, FCA

Tribunal Evaluador:

Dra. Valeria Pfaffen. Profesora adjunta. Dpto de Fisicoquímica, INFIQC, FCQ

Dra. Valeria Amé. Profesora asociada. Dpto de Bioquímica Clínica, Centro de Investigación en Bioquímica Clínica e Inmunología, FCQ

Dra. Alicia Veglia. Profesora titular. Dpto de Química Orgánica. Instituto de Investigaciones en físico- química de Córdoba, FCQ.

Evaluador Externo:

Dr. Fernando Javier Arévalo. Investigador Independiente. Instituto para el desarrollo agroindustrial y de la salud,

Presentación formal académica

Fecha: 29 de marzo de 2022

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Valeria Juarez, directora de esta tesis, por dedicarme su tiempo, su confianza, su cariño, por su apoyo y brindarme herramientas materiales e intelectuales para el desarrollo como investigadora.

Al Dr. Omar Bachmeier, codirector de esta tesis, por su contribución y predisposición en este trabajo.

A la Dra. Valeria Pfaffen, de la comisión asesora de tesis por sus aportes constantes y su dedicación durante estos años de trabajo.

A la Dra. Valeria Amé, de la comisión asesora de tesis por sus contribuciones y su particular calidez durante el tiempo compartido.

Al Dto de Fisicoquímica- INFIQC de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC-FCQ).

Al Laboratorio de Coloides de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC-FCA).

Al Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP)

Al Dr. Ricardo Mignone por acompañarme incondicionalmente tanto en este trabajo, como en mi camino, y a mi bebé, Estéfano, que trajo esta tesis bajo el brazo.

A mis padres, hermanos y mi familia, por ser mis pilares durante toda mi vida.

A la Dra, Andrea Rubenacker y la Dra Elizabeth Pozzi por su amistad, su cariño y su sostén día a día.

A la Dra. Silvia Ceppi por su aporte constante desde el principio y por su cariño.

A mis amigos y compañeros de trabajo, en especial a Sarita por su amistad y apoyo constante.

RESUMEN

Este trabajo de tesis se realizó para contribuir en el conocimiento científico del área de residuos pecuarios, especialmente a nivel regional. El crecimiento en la producción pecuaria de los últimos años produjo un aumento en los residuos pecuarios generados en las granjas de producción intensiva de cerdos, resultando un problema para los productores, es por esto que desde este trabajo se busca poder contribuir en el conocimiento de la composición, destino final y efecto de su aplicación en el suelo.

Como objetivo general se propuso conocer la composición físico-química y biológica de purines de los cerdos y su efecto en su aplicación a suelos agrícolas y contribuir al desarrollo de métodos analíticos para el estudio de antibióticos utilizados en las producciones pecuarias. Los objetivos específicos planteados fueron: caracterizar la composición físicoquímica y biológica de purines de cerdo, a través de parámetros de interés agronómico; Analizar posibles efectos positivos y negativos de la aplicación de purines al suelo agrícola. Estudio de casos en campos productivos; Caracterizar el comportamiento electroquímico de sulfametazina en interfaces líquidas no miscibles y su interacción con los ácidos húmicos extraídos de un suelo agrícola.

Este trabajo está organizado con información general sobre la temática de los efluentes generados en la producción porcina y los objetivos de la tesis (**Cap. 1**). Se presenta la caracterización de los purines de cerdos, con parámetros fisicoquímicos de importancia agronómica de distintas producciones porcinas de la provincia de Córdoba. También se analizó un sistema de lagunas de estabilización, a través de parámetros fisicoquímicos y

biológicos de los purines. Se considera que el uso de purines de cerdo como fuente de nutrientes en los sistemas agrícolas, utilizando previamente un sistema de lagunas de estabilización, resulta ser relativamente económico y factible para estabilizar el efluente, principalmente debido a la reducción de la demanda bioquímica de oxígeno en un período de 5 días (DBO_5) y de los patógenos estudiados, evitando su diseminación. Sin embargo, los tiempos de estabilización de las lagunas deben ajustarse, ya que se observa una disminución de nutrientes importantes, como nitrógeno y fósforo, de la laguna 1 a la 3, así como un aumento en la concentración de sodio de la relación de absorción de sodio (RAS), que puede ser perjudicial para la calidad del suelo. Además, al ajustar los tiempos de almacenamiento, se reduce la liberación de gases de efecto invernadero (**Cap. 2**). La aplicación de los purines, subproductos pecuarios, a suelos agrícolas es una práctica factible de llevar adelante ya que es amigable con el ambiente. Son fuentes nutricionales para los cultivos, permitiendo cerrar ciclos de reutilización de subproductos pecuarios. Se analizaron los parámetros fisicoquímicos de interés agrícola en lotes donde la aplicación fue una única vez, en contraste con otros lotes donde la aplicación ocurrió de manera continua por más de 15 años. Largos períodos de aplicación cambiaron significativamente los parámetros fisicoquímicos del suelo, pero una sola aplicación muestra valores similares a los del suelo control, sin grandes cambios en los parámetros analizados, lo que podría decirse que es una práctica que ayuda a la conservación del suelo (**Cap. 3**). En sistemas con alta carga animal por superficie, se necesitan considerables dosis de fármacos para asegurar la sanidad del plantel. Por este motivo, se eligió estudiar la sulfametazina (SMT), antibiótico ampliamente usado en estas granjas, para ello se caracterizó el comportamiento de la sulfametazina a través de métodos electroquímicos en interfaces líquidas no miscibles y por espectrofotometría como así también la interacción del fármaco con ácidos húmicos (AH) extraídos de un suelo agrícola.

Dadas las características ácido-base de la SMT el comportamiento electroquímico depende del pH. Se observa la preferencia de la SMT por el solvente orgánico. Se recomienda monitorear tanto el suelo como las napas cercanas al sector productivo para detectar la posible acumulación de este antibiótico (**Cap. 4**). En la última sección se presentan las conclusiones generales y las futuras proyecciones de líneas de investigación sugeridas a partir de este trabajo de tesis (**Cap. 5**).

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción general	19
1.2 Objetivos generales	25
1.3 Objetivos específicos	26
1.4 Estructura de la tesis	27
Capítulo 2: Caracterización de purines de cerdos en la provincia de Córdoba. Parámetros físicoquímicos y microbiológicos en lagunas de estabilización.....	29
2.2 Materiales y Métodos.....	34
2.3 Resultados y Discusión.....	37
2.3.1 Caracterización de purines de cerdos en la provincia de Córdoba.	37
2.3.2 Parámetros físicoquímicos y microbiológicos en lagunas de estabilización	40
2.4 Conclusiones	55
Capítulo 3: Monitoreo de los parámetros físicoquímicos en suelos aplicados con purines de cerdo	57
3.1 Introducción	59
3.2 Materiales y Métodos.....	62
3.3 Resultados y Discusión.....	65
3.4 Conclusiones	82
Capítulo 4: Comportamiento de la sulfametazina en interfaces líquido no miscibles y su interacción con ácidos húmicos	85
4.1 Introducción	87
4.2 Materiales y Métodos.....	91
4.2.1 Técnicas electroquímicas.	91
4.2.2 Técnica espectroscópica.....	97

4.3 Resultados y Discusión.....	98
4.3.1 Comportamiento de la SMT.....	98
4.3.2 Interacción de sulfametazina con ácidos húmicos	106
4.4 Conclusiones.....	114
Capítulo 5: Conclusiones generales y futuras líneas de investigación	115
5.1 Conclusiones generales.....	117
5.2 Futuras líneas de investigación	118
Bibliografía	121
ANEXO 1: Resolución N° 29/2017. Gestión y aplicación agronómica de residuos pecuarios. Gobierno de Córdoba.	131
ANEXO 2: Guía para la identificación de suelos salinos y sódicos	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución en cabezas de animales porcinos en Argentina y en la provincia de Córdoba.....	21
Figura 2. Imagen de producción a campo (izquierda) y producción intensiva (derecha)....	22
Figura 3. Esquema de la estructura de la tesis.....	27
Figura 4. Esquema del muestreo de efluentes líquidos y residuos sólidos orgánicos, realizado en cada laguna, por duplicado. Adaptado de Taverna y col. (2014).....	35
Figura 5. A) Fotografía representativa de las lagunas donde se realizó el muestreo. B) Fotografía tomada durante el muestreo de una laguna de estabilización.....	35
Figura 6. Análisis de componentes principales considerando variables fisicoquímicas (pH, CE, TN, P, Na, K, Ca, Mg, TS), para un sistema de tres lagunas consecutivas conectadas.	43
Figura 7. Gráfico de barras de los valores medios de las variables fisicoquímicas de las tres lagunas	44
Figura 8. Ubicación geográfica de las dos granjas porcinas: "La Quimera SA" (F1) y "SEPOR SA" (F2) en la provincia de Córdoba, Argentina.....	62
Figura 9. Análisis de componentes principales considerando las variables edáficas (pH, CE, NT, P, Na, K, Ca y Mg), para las dos granjas estudiadas. F1 (círculos) y F2 (cuadrados) C: suelo control, A: suelo enmendado. T1: primer tiempo de muestreo, T2: segundo tiempo de muestreo.....	68
Figura 10. Valores medios de CE y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	69
Figura 11. Valores medios de CE y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	72
Figura 12. Valores medios de pH y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	73

Figura 13. Valores medios de pH y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	74
Figura 14. Valores medios de P y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	75
Figura 15. Valores medios de P y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	76
Figura 16. Valores medios de NT y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	77
Figura 17. Valores medios de NT y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo.....	78
Figura 18. Curva de distribución de especies de SMT en función del pH y estructura molecular de las distintas especies involucradas en el equilibrio ácido-base.....	89
Figura 19. Composición general del suelo; estructura propuesta para un ácido húmico proveniente de un suelo. Fuente: The chemistry of soil organic matter. In Soil physical chemistry, Cap. 6, 239 – 370. N. Senesi. CRC Press. 2da Ed. (Ed. D.L. Sparks). Boca Raton (1999).....	90
Figura 20. Esquema del sistema de soluciones electrolíticas no miscibles; esquema de la celda de 4 electrodos y la respuesta voltamperométrica típica cuando se aplica un barrido de potencial triangular a la interface entre soluciones electrolíticas no miscibles que solo contienen electrolito soporte (línea negra) y que contiene un ion semihidrofóbico (línea rosa).....	92
Figura 21. Esquema del experimento realizado para determinar la transferencia de SMT a la FO. FA con SMT agitada durante quince minutos con FO (Sistema I); FO previamente agitado con FA nueva (Sistema II); FA agitada durante quince minutos con FO nueva sin agitar libre de SMT (Sistema III).	96
Figura 22. Voltamperogramas de sulfametazina a distintos valores de pH. pH 2 (–), pH 4 (–) y pH 6 (–). FA: LiCl 1×10^{-2} M + SMT 5×10^{-4} M. FO: TPnATCIPhB 1×10^{-2} M. Velocidad de barrido 50 mV/s.....	98
Figura 23. Parámetros de interés obtenidos a partir de los voltamperogramas de la transferencia de Sulfametazina a pH 2 y pH 4 a diferentes velocidades de barrido. FA: LiCl	

$1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{SMT } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. A) I_p^+ vs $v^{1/2}$. B) ΔE_p vs v . C) E_p vs v 99

Figura 24. Voltamperogramas de SMT a distintas concentraciones. a pH: 2 FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{SMT } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} . Inset: I_p^+ vs [SMT]. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} 101

Figura 25. Espectro de absorbancia de SMT a distintas concentraciones a pH=2 en solución acuosa 102

Figura 26. Voltamperogramas de sulfametazina $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ a pH 2. SMT en: Velocidad de barrido 100 mV s^{-1} . Sistema I: SOL A FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{SMT } 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ SOL B:FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; Sistema II: FA: SOL A, FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, Sistema III: FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ FO: SOL B. 103

Figura 27. Espectros de absorbancia de SMT $50 \mu\text{M}$ en fase acuosa. FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{SMT}$: (negro) Sistema sin agitar. (rojo) Sistema agitado con FO: TpnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en DCE durante 15 minutos. 105

Figura 28. Voltamperogramas de SMT en presencia de diferentes concentraciones de AH: 0 mg (-) ; $500 \text{ mg L}^{-1} (-)$; $1500 \text{ mg L}^{-1} (-)$; $2500 \text{ mg L}^{-1} (-)$. FA: SMT $5,25 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{LiCl } 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{AH } x \text{ mg L}^{-1}$. FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. pH 2 velocidad de barrido 100 mV s^{-1} 109

Figura 29. Variación de I_p^+ normalizada promedio en función de la concentración de AH. Cada valor es un promedio de todas las velocidades de barrido normalizadas 110

Figura 30. Espectros de absorbancia a pH 9, pH 5 y pH 2 de SMT $50 \mu\text{M}$ (curva roja), AH 7 mg L^{-1} (curva negra), SMT $50 \mu\text{M}$ con AH 7 mg L^{-1} (curva azul) y suma de absorbancia entre el espectro de SMT $50 \mu\text{M}$ y espectro AH 7 mg L^{-1} (curva magenta) 112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros físicoquímicos de los efluentes de 10 productores porcinos de la provincia de Córdoba (n=34).....	37
Tabla 2. Coeficiente de correlación de Pearson sobre los parámetros físicoquímicos analizados de todas las muestras de purines de la provincia y su valor p (n=34).....	39
Tabla 3. Valores promedios de los parámetros físicoquímicos analizados en las tres lagunas estudiadas, durante los tres años de muestreo, 2017-2018-2019, n=18.	41
Tabla 4. Coeficiente de correlación de Pearson sobre los parámetros físicoquímicos analizados en las lagunas de estabilización del productor modelo y su valor p (n=18).....	42
Tabla 5. Determinación de micronutrientes en las tres lagunas	51
Tabla 6. Valores promedios de la DBO ₅ y microorganismos patógenos	53
Tabla 7. Principales parámetros físicoquímicos de los PC utilizados (F1PC y F2PC) en este experimento y los suelos sin laboreo (F1SP y F2SP)	66
Tabla 8. Cationes intercambiables y PSI determinados en la granja 1 (F1) y la granja 2 (F2) en los distintos tratamientos. C suelo control. A suelo aplicado, muestreo a T1 y T2 antes y después de la cosecha. P1 y P2 las dos profundidades.	80
Tabla 9. Experimentos realizados en función del diseño estadístico con 3 factores: pH, [SMT] y [AH].	107
Tabla 10. Respuesta de los experimentos realizados con 3 factores.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Suelo Aplicado
ACP	Análisis de componentes principales
Ag	Plata
AH	Ácidos húmicos
ANAVA	Análisis de la varianza
C	Suelo control
Ca	Calcio
CE	Conductividad eléctrica
CEq	Celda electroquímica
Cd	Cadmio
Cl	Cloro
CP1	Componente principal 1
CP2	Componente principal 2
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno
	Diseño central compuesto
DCE	Dicloroetano
DGC	Prueba de Di Rienzo, Guzmán y Casanoves
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
ER	Electrodos de referencia
F1	Granja 1
F2	Granja 2
FA	Fase acuosa
Fe	Hierro
FO	Fase orgánica
K	Potasio
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
MO	Materia orgánica
N	Nitrógeno
Na	Sodio
NT	Nitrógeno total
P	Fósforo
P1	Profundidad 1
P2	Profundidad 2
Pb	Plomo
PC	Purines de cerdo
PSI	Porcentaje de sodio intercambiable
Pt	Platino
RAS	Relación de Absorción de Sodio
SMT	Sulfametazina
SP	Suelo Prístino

ST	Sólidos Totales
T1	Tiempo 1
T2	Tiempo 2
TPnATPhCIB	tetrakis (4-clorofenil) borato de tetrapentilamonio
Zn	Zinc

Capítulo 1: Introducción general

1.1 Introducción

La provincia de Córdoba es la segunda productora de cerdos en Argentina aportando más del 20% del total de la producción nacional, siendo la primera la provincia de Buenos Aires (Anuario, 2018). Desde el año 2002 hasta el 2018 el número de cerdos ascendió de, aproximadamente 2 millones a casi 6 millones de animales. En la **Figura 1** se puede observar la distribución de cerdos en Argentina y en la provincia de Córdoba.

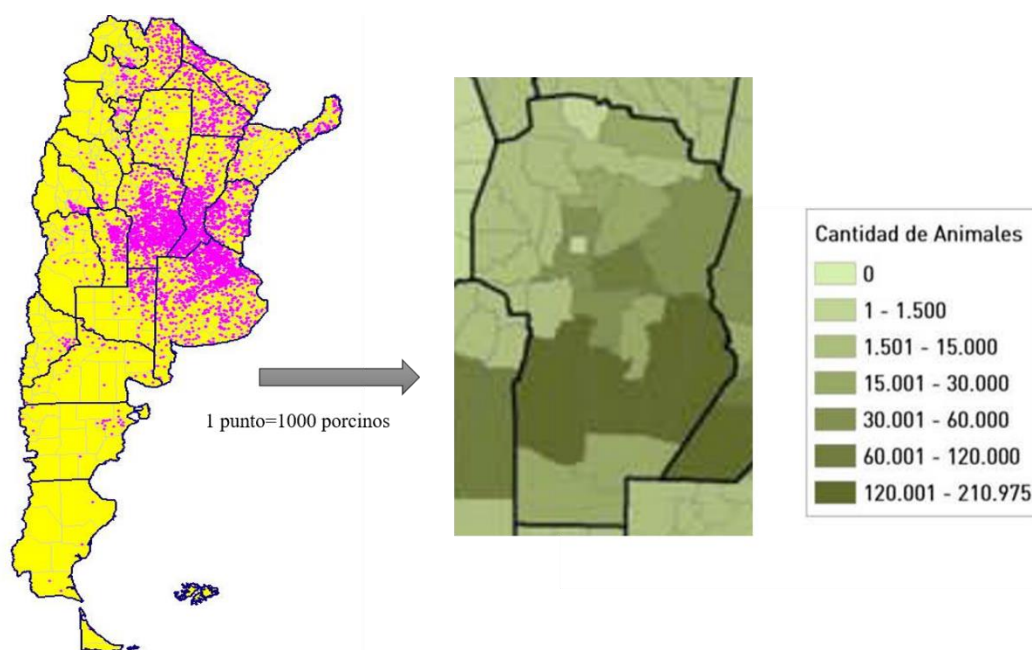


Figura 1. Distribución en cabezas de animales porcinos en Argentina y en la provincia de Córdoba.

Fuente: Sistema Integrado de Gestión de Sanidad Animal (SIGSA)

Los sistemas de producción de cerdos en el país pueden ser extensivos, mixtos o confinados. Los extensivos o a campo son aquellos en los que los animales se desarrollan en corrales al aire libre con bebederos, refugios y donde la alimentación se basa principalmente en el consumo de pasturas con suplementación de granos (**Fig. 2**). En los sistemas confinados

o intensivos se realiza un confinamiento del animal durante todo el ciclo productivo. Se caracteriza por utilizar una mínima área de producción por animal y su alimentación se basa en granos (**Fig. 2**). Los sistemas mixtos consisten en una combinación estratégica de las características de los sistemas extensivos e intensivos.

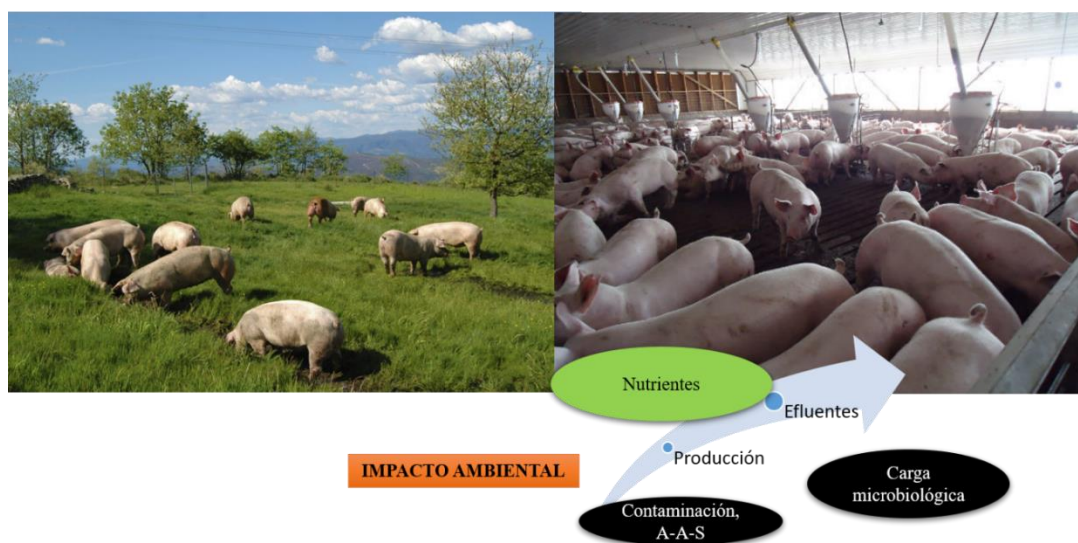


Figura 2. Imagen de producción a campo (izquierda) y producción intensiva (derecha).

Los efluentes generados en las producciones porcinas no constituían un factor preocupante, ya que la naturaleza de las explotaciones a campo y la reducida concentración de animales por unidad de superficie, permitían absorberlos o utilizarlos como abono orgánico sin que constituyeran un problema (GITEP, 2006). Incluso hasta los años '90 los efluentes que se forman en los sistemas intensivos de producción porcina con animales confinados, no constituían un problema relevante en Argentina. Sin embargo, con el sostenido aumento de esta forma de producción, la cantidad de residuos creció significativamente, generando consecuentemente grandes volúmenes de efluentes.

En una granja de cerdos de producción intensiva se encuentran los animales confinados en corrales, donde el piso es sustituido por un enrejado que se dispone sobre un sistema de recolección subterráneo. Se realiza la limpieza del corral con agua a alta presión que recoge los materiales residuales por arrastre y los conduce a través de un sistema de caños de desagüe que dirigen estos efluentes a un sistema de tratamiento. Existen distintas tecnologías de gestión de purines que tienen por objetivo mejorar las condiciones para el empleo adecuado de este subproducto en la agricultura, la reducción de su volumen y busca garantizar la mejora del medio. El tratamiento más utilizado y que mejor se adapta en Argentina actualmente son el uso de lagunas de estabilización en serie. Una vez llena la primera laguna, a través de cañerías por gravedad se llena la segunda, hasta llegar a una tercera laguna. El número de lagunas depende de la dimensión del establecimiento productivo. A este subproducto compuesto por el agua de lavado de las instalaciones, remanentes de agua de los bebederos, orina animal y fase sólida constituida por el estiércol de los animales y restos de alimentos (BPP, 2012) que se almacena en las lagunas de estabilización se denomina purín.

El aumento de estos efluentes, en la actualidad, es un problema para los productores de animales en general, y de cerdos en particular ya que necesitan darle un destino adecuado (Brunori y col., 2012). La aplicación agronómica de los purines al suelo agrícola es una estrategia de reutilización que tiene por objetivo ser una práctica respetuosa con el medio, transformando los purines en un subproducto útil sin ser un contaminante; colaborando con la conservación física, química y fisicoquímica de los suelos evitando, así, su degradación (Dominguez-Oliver y Faz-Cano, 2009), además, reduciendo la aplicación de fertilizantes, especialmente nitrogenados (Brockmann y col., 2014). Los temas más críticos desde el punto

de vista ambiental están en función de cómo, dónde, cuánto y cuándo se aplican los purines, debido a que puede producir grandes beneficios agroambientales o graves riesgos de contaminación de aguas, suelo y atmósfera (Dominguez-Oliver y Faz-Cano, 2009). En sistemas de producción intensivos (**Fig. 2**), se incrementa el volumen de los efluentes, que aplicados al suelo correctamente como fuente de nutrientes en producciones agrícolas pueden causar un impacto positivo en el ambiente, o de lo contrario, pueden contaminar el sistema aire-agua-suelo y diseminar patógenos por su carga microbiana.

La aplicación de purines al suelo y la evaluación de la transferencia de nutrientes en la escorrentía superficial han sido ampliamente estudiados, (Gómez-Garrido y col., 2014; da Silva Oliveira y col., 2017; Yuan y col., 2018; Bolado Rodríguez y col., 2010) pero en Argentina es un tema nuevo, relevante y de gran interés para los productores locales. Es decir, aunque en el resto del mundo existen estudios y conocimientos sobre la gestión de residuos pecuarios, en suelos locales con nuestras condiciones agroclimáticas particulares que son únicas, se necesita generar información regional. La aplicación de purines fue legalizada recientemente en 2017 sólo en la provincia de Córdoba (Gobierno de Córdoba, 2017). La normativa actual presenta normas básicas de orden de las granjas, intentando paliar los problemas ambientales y sanitarios de los sistemas productivos y la acumulación excesiva de los purines. Tiene como objeto evitar, reducir o controlar la posible contaminación del suelo, agua y aire. Los productores deben inscribirse en la Secretaria de Ambiente de la provincia en Sistemas Intensivos y Concentrados de Producción Animal (SICPA), ente en el cual, entre otros requisitos, se deben presentar análisis de la composición de los purines que se aplicarán y del suelo receptor de estos subproductos.

Este trabajo se pensó para generar información científica en la gestión de residuos pecuarios y la composición de estos subproductos, para conocer qué hacer con ellos de manera que se respete el medio y su uso no sea contraproducente y para dar respuesta a la necesidad concreta de los productores porcinos.

1.2 Objetivos generales

- Conocer la composición físico-química y biológica de purines de cerdos y su efecto en la aplicación a suelos agrícolas.

Los purines generados en una granja porcina son una mezcla heterogénea de color oscuro muy variable tanto en aspecto como en composición y en la concentración de sus constituyentes. Influyen diversos factores relacionados con la gestión del establecimiento y con las características de los animales como la edad, raza, estado fisiológico, tipo de alimentación, método de limpieza, cantidad de agua empleada, tiempo y forma de almacenamiento y época del año (Sánchez, 2001; Moral y col., 2005). Es de interés conocer la conformación de los purines y de los suelos donde se aplicarán para valorizar este subproducto y darle el destino apropiado a través de una gestión ambiental adecuada como uso agronómico de residuos pecuarios, mejorando la calidad del suelo y evitando o minimizando el impacto ambiental negativo de esta actividad.

- Contribuir al desarrollo de métodos analíticos para el estudio de antibióticos utilizados en las producciones pecuarias.

La producción intensiva genera alta dependencia del suministro de hormonas y antibióticos, que pueden no ser completamente metabolizados por el animal (Pinheiro y col.,

2013). Entre las repercusiones ambientales el valor de pH del suelo puede ser modificado por los altos niveles de amoníaco presentes en el purín y puede modificar la estructura química de estos compuestos y sus metabolitos presente en el suelo (Tolls, 2001). Estos compuestos pueden ser detectados en las excretas, muestras de suelo, escorrentía superficial y aguas subterráneas (Kay y col., 2005). Con el objetivo de contribuir al desarrollo de métodos analíticos para estudiar agentes externos al suelo provenientes de purines, se plantea utilizar métodos electroquímicos aplicados a una interface formada por dos soluciones electrolíticas no miscibles (fase acuosa / fase orgánica) (Girault, 1993). Este sistema permite estudiar la transferencia de especies cargadas desde una fase a la otra, aportando información del proceso de transferencia; análisis cuantitativos de la especie transferida y calcular los valores de coeficientes de partición de moléculas cargadas y, de esta manera, analizar su hidrofobicidad (Reymond y col., 1996; 2000).

Para alcanzar los objetivos generales se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1.3 Objetivos específicos

1. Caracterizar los principales parámetros fisicoquímicos y biológicos de interés agronómico de purines de cerdo.
2. Analizar posibles efectos positivos y negativos de la aplicación de purines al suelo agrícola. Estudio de casos en campos productivos.
3. Caracterizar el comportamiento electroquímico y espectroscópico de sulfametazina en interfaces líquidas no miscibles
4. Analizar la interacción de sulfametazina con los ácidos húmicos extraídos de un suelo agrícola.

1.4 Estructura de la tesis

El presente trabajo está compuesto por cinco capítulos. En la **Figura 3** se puede observar la estructura de la tesis.

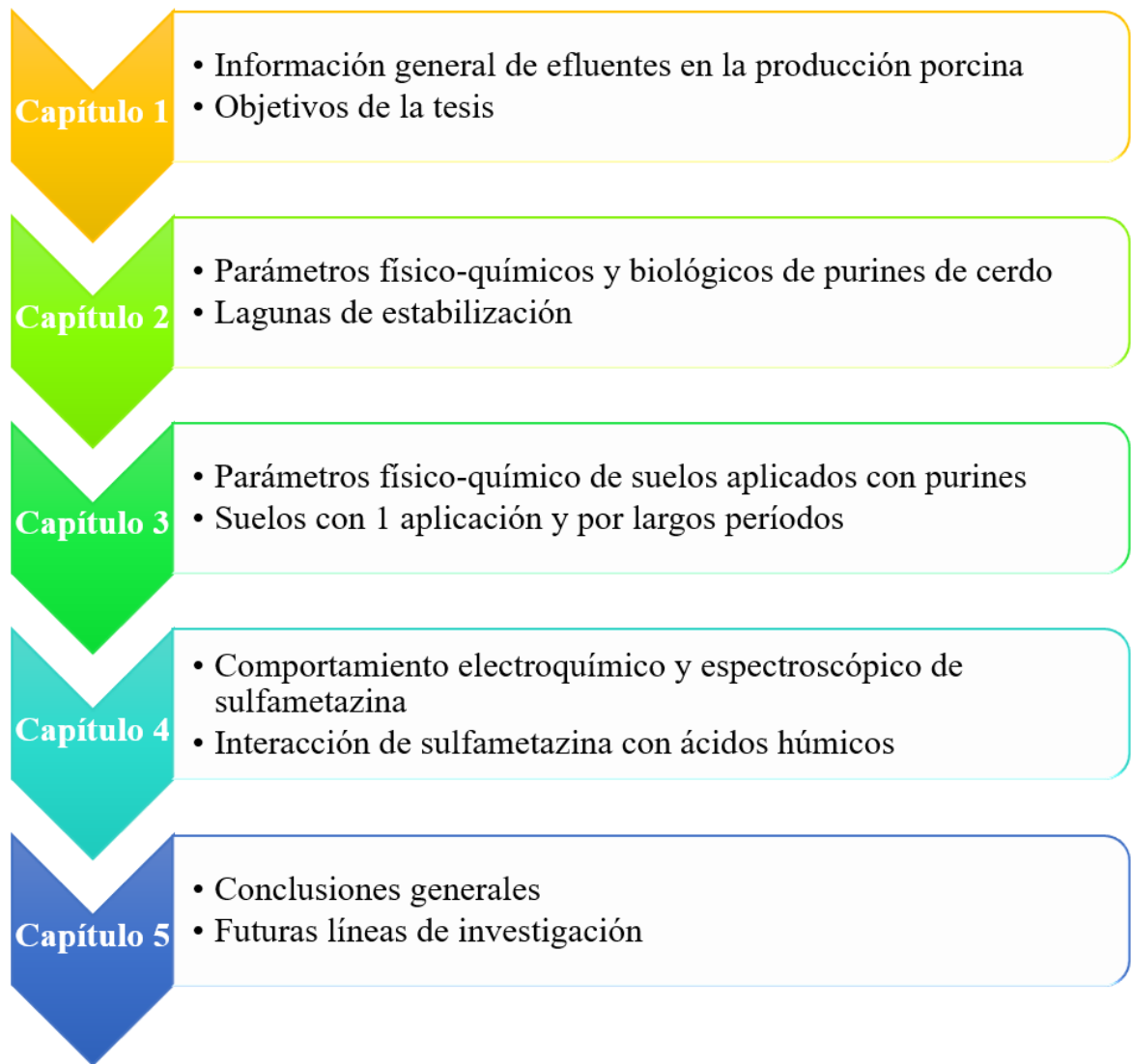


Figura 3. Esquema de la estructura de la tesis

Capítulo 2: Caracterización de purines de cerdos en la provincia de Córdoba. Parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en lagunas de estabilización

2.1 Introducción

Existen numerosos estudios sobre la composición, el manejo y los tratamientos de purines de cerdo (PC) realizados en distintos lugares del mundo (Bonmatí y Magrí, 2008; Hernández y col., 2013; Plaza y col., 2002; Sánchez y González, 2005, Boitt y col., 2018). A partir del aumento de la contaminación generados en suelos de Europa, EE.UU. y la concientización de la sociedad, existe, además, una legislación cada vez más imperativa para el control de la contaminación de suelos y aguas. El manejo de los PC se adapta a las condiciones particulares de cada país (Wrigley y May, 1992). En los sistemas de producción porcina es importante la evaluación del potencial impacto ambiental, considerar por igual todos sus componentes: la producción de alimentos (a través de la producción agrícola), la producción propiamente de los cerdos, el alojamiento de los animales y los PC que se producen. El estudio detallado y las adaptaciones realizadas en la gestión de estos subproductos pecuarios han demostrado su eficacia para la reducción del impacto ambiental del sistema intensivo de cerdos (Pexas y col., 2020); sin embargo, es un tópico relativamente nuevo en Argentina.

El destino de estos subproductos presentaba un serio problema para los productores, ya que en el país se prohibía su aplicación directa al suelo. El uso de los PC con fines agrícolas fue permitido legalmente en el año 2017, sólo en la provincia de Córdoba. Esta normativa permite utilizar los PC para uso agronómico con ciertos requisitos, teniendo en cuenta planes de aplicación a suelos. La aplicación de PC en los suelos agrícolas con cultivos extensivos está bajo la supervisión de la resolución 29/2017 (Gobierno de Córdoba, 2017) y se respalda en la elaboración de la normativa de países vecinos (Brasil y Chile), ya que no existían estudios puntuales realizados en el país.

Desde la década del ´90, debido al avance de la agricultura, se incrementó la erosión y la remoción de nutrientes en muchos suelos agrícolas del país; así se comenzaron a observar síntomas de empobrecimiento en el contenido de nutrientes por el uso continuo del suelo, la escasa variabilidad de cultivos implantados, la falta de rotación y el uso de fertilizantes considerando mejorar el rendimiento de los cultivos, sin tener en cuenta la reposición de nutrientes a los suelos. Si bien la adición de nutrientes a través de planes de fertilización se ha incrementado paulatinamente, no obstante, la extracción de nutrientes por los cultivos supera la cantidad aportada por la fertilización, especialmente de micronutrientes (Miretti y col., 2012).

Desde la década del ´60, el tratamiento de los PC en lagunas de estabilización ofrece la posibilidad de tratar grandes volúmenes de este subproducto pecuario originado por sistemas productivos intensivos de animales (Loehr, 1967), pero estos estudios son comparativamente nuevos en el país, con respecto a otras naciones. Los PC, constituyen una excelente fuente de nutrientes para el desarrollo de los cultivos, en forma de una enmienda orgánica en estado líquido. Son un recurso valioso desde el punto de vista de la nutrición vegetal, que puede ser reutilizado en los establecimientos agrícolas aplicándolo al suelo, pudiendo mejorar su calidad y fertilidad; además, es considerada una estrategia eficaz para reducir o eliminar la dependencia del uso fertilizantes químicos sintéticos o minerales (Bonmatí y Magrí, 2008) y permite mantener la productividad de los cultivos o pastizales, generando ciclos de nutrientes cerrados y sistemas productivos sostenibles (Boitt y col., 2018). Para ello, se debe planificar la metodología más adecuada en función de la necesidad del productor, de las características de la producción agrícola, el cultivo y los requerimientos ambientales (Peralta, 2005).

Las aplicaciones de PC pueden afectar directa o indirectamente a las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo (Bonmatí y Magrí, 2008; Biau y col., 2012; Hernández y col., 2013;

Cela y col., 2011; Lourenzi y col., 2011). La relación del contenido de nitrógeno y fósforo (N/P) de los PC es, en general, inferior a la relación necesaria para la producción de la mayoría de los cultivos. La composición química de los PC debe conocerse con anterioridad a su aplicación debido a que repetidas aplicaciones con el objetivo de alcanzar el contenido de N óptimo para el crecimiento de un cultivo podría generar acumulación de P en el suelo y causar posibles riesgos de contaminación de aguas subterráneas (Szoegi y col., 2015). Debido a la naturaleza compleja del material, la aplicación descontrolada de este subproducto (PC) podría producir un impacto ambiental negativo (Yanardağ y col., 2015; Domínguez Oliver y Faz Cano, 2009; Plaza y col., 2002). Algunos investigadores estudiaron la metodología para cuantificar la acumulación, la distribución y los indicadores del potencial impacto ambiental adverso después del aporte, a largo plazo, de PC en suelos bajo cultivo (Boitt y col., 2018; Hernández García, 2006).

Es de suma importancia el conocimiento de la composición de los PC para poder realizar la gestión de estos de la manera más efectiva para favorecer el medio, evitando o disminuyendo los posibles efectos negativos de estos sistemas productivos principalmente en las zonas aledañas al predio.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la composición de los PC de distintos establecimientos productores de cerdo de la provincia de Córdoba y analizar los parámetros fisicoquímicos y biológicos en las lagunas de estabilización contribuyendo a la información regional sobre estas prácticas en el país. Para ello se realizó la determinación de pH, conductividad eléctrica (CE), nitrógeno total (NT), fósforo (P), Na, K, Ca, Mg, sólidos totales (ST), Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, Cr total, DBO₅, coliformes totales, coliformes fecales, *Escherichia. coli* y *Salmonella*.

2.2 Materiales y Métodos

2.2.1 Toma de muestras y conservación de los purines

Para la caracterización de purines de cerdos en la provincia de Córdoba, se tomaron 34 muestras de 10 productores, principalmente del centro y del norte de la provincia, entre los años 2014 y 2019 (n=34).

Para el estudio de las lagunas de estabilización, se eligió un establecimiento porcino del centro de la provincia Córdoba (SEPOR S.A) que cuenta con un sistema modelo de tres lagunas consecutivas conectadas entre sí, con un adecuado dimensionamiento para la carga animal del sistema. La primera laguna (1) recibe el material crudo directamente de los corrales y, una vez llena, los PC se trasladan a la segunda laguna (2) por gravedad y una vez completa pasa a la tercera laguna (3). Las muestras de PC se recogieron en cada laguna de estabilización, por duplicado, durante tres años consecutivos (2017-2018-2019).

El muestreo se realizó dividiendo cada laguna en tres partes en función del largo y en dos según el ancho, tomando seis submuestras intercaladas en una cuadrícula planteada (**Fig. 4**) (Taverna y col., 2014). En la **Figura 5** se puede observar las lagunas en el predio que se realizó el muestreo.

Esas submuestras se mezclaron en un recipiente de 10 L para formar la muestra compuesta y de éste se tomó la muestra de 2 L para analizar. Cada muestra se colocó en un recipiente de polietileno, se mantuvo a baja temperatura en un refrigerador portátil, se llevó al laboratorio y se almacenó a 4 °C. Todas las mediciones se realizaron dentro de los 7 días posteriores a la recolección de todas las muestras.

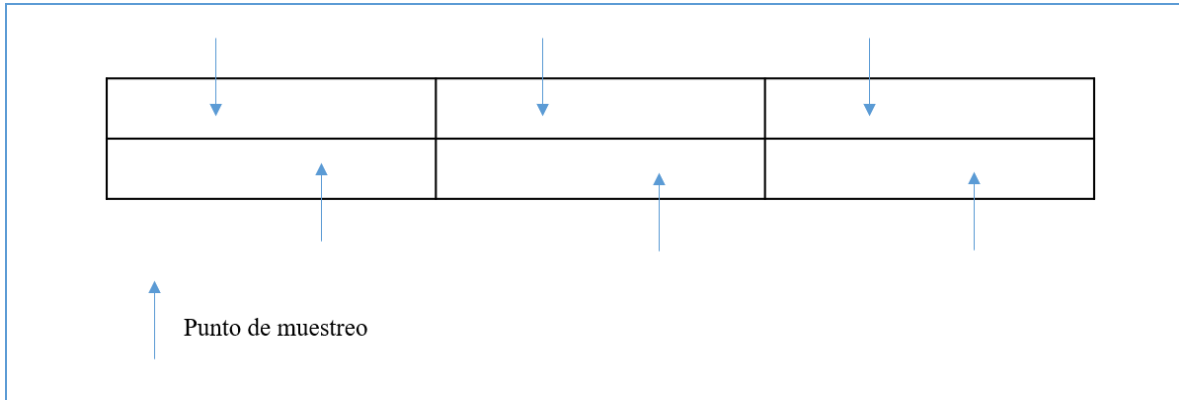


Figura 4. Esquema del muestreo de efluentes realizado en cada laguna, por duplicado. Adaptado de Taverna y col. (2014).



Figura 5. A) Fotografía representativa de las lagunas donde se realizó el muestreo. B) Fotografía tomada durante el muestreo de una laguna de estabilización.

2.2.2 Determinaciones fisicoquímicas y biológicas de los PC

El pH y la CE se determinaron directamente a partir de la muestra fresca homogeneizada con un medidor de pH Orion 420A equipado con un electrodo combinado de vidrio y con un medidor de conductividad con ajustes de temperatura Hanna HI98304 (APHA, 2017). El contenido de NT se determinó por el método Kjeldahl (APHA, 2017). El fósforo (P) reactivo total se determinó por el método colorimétrico del ácido ascórbico (Murphy y Riley, 1962) en un espectrofotómetro P&G Instruments Ltd modelo T80+ UV/vis a la longitud de onda seleccionada

de 885 nm; el P se midió utilizando una dilución adecuada de la muestra fresca homogeneizada (APHA, 2017). La determinación de los cationes Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Mn y Fe fue realizada por espectrofotometría de adsorción atómica en un equipo Shimadzu AA7000, de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 2017) en las longitudes de onda correspondientes. En el caso de Na y K se realizaron con un fotómetro de llama Cole-Parmer 2655-00 con llama de aire-butano (emisión), utilizando una dilución adecuada de la muestra antes del análisis. El Ca y Mg se determinó mediante una titulación quelatométrica con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Para los ST la muestra se secó a 105 °C hasta peso constante (APHA, 2017). La DBO₅ se midió según la norma SMEWW-APHA 5210-B. Los coliformes totales y fecales y *E. coli* se realizó con la técnica del número más probable (APHA, 2001). Para *Salmonella*, se utilizó el método horizontal para la detección de *Salmonella spp.* (Norma ISO-6579-2002).

2.2.3 Análisis estadísticos

El tratamiento estadístico de los datos se realizó con el software estadístico InfoStat (Di Rienzo y col., 2018). Se realizó un análisis multivariado para describir y analizar las observaciones multidimensionales, como un análisis exploratorio para la reducción de dimensiones a un solo plano. Para analizar la variabilidad de las lagunas con los parámetros fisicoquímicos se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP). Se utilizó el gráfico biplot (Gabriel, 1971) para analizar el comportamiento de los tratamientos debido a la incidencia relativa de todos los parámetros estudiados en un mismo plano. Se realizó el análisis de la varianza (ANAVA), comparando con la prueba DGC al nivel de confianza del 95% y un análisis de correlación lineal.

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Caracterización de purines de cerdos en la provincia de Córdoba (n=34).

La composición de los PC depende de varios factores, como el tipo y el estadio fisiológico de los animales, el momento del muestreo y las condiciones de manejo, por lo que debe analizarse antes de su aplicación al suelo (Hernández y col., 2013). En este trabajo, se realizaron análisis de PC de distintos establecimientos porcinos en la provincia de Córdoba, en total se analizaron 34 muestras (n=34). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Parámetros físicoquímicos de los efluentes de 10 productores porcinos de la provincia de Córdoba (n=34)

Variable	Media	D.E.	Mín	Máx	Unidades
pH	8,1	0,5	6,3	9,2	
CE	13	4	5	23	dS m ⁻¹
NT	0,4	0,4	0,1	2,0	g L ⁻¹
P	124	211	6	776	mg L ⁻¹
Na	1,0	0,5	0,1	1,9	g L ⁻¹
K	1,6	0,8	0,2	4,0	g L ⁻¹
Ca	0,2	0,4	0,1	1,8	g L ⁻¹
Mg	0,06	0,07	0,01	0,38	g L ⁻¹
ST	1,3	0,7	0,6	3,3	%

CE: conductividad eléctrica; NT: nitrógeno total; ST: sólidos totales.

En las muestras analizadas se puede observar (**Tabla 1**) que los PC son materiales alcalinos. Sólo una muestra de las 34 analizadas resultó ser ligeramente ácida (pH = 6,3).

Con respecto a la CE, sólo cinco muestras tuvieron un valor menor a 10 dS m^{-1} , de las cuales sólo una fue menor a 5 dS m^{-1} . Los pH alcalinos y CE elevadas son características comunes de este tipo de subproductos, debido a las dietas de los animales ricas en contenido de carbonato cálcico (Plaza y col., 2002; Saviozzi y col., 1997; Hernández García, 2006; Sánchez y González, 2005). Los PC cuentan con nitrógeno y fósforo, que son los nutrientes más utilizados en la producción agrícola. La relación del contenido de N con respecto al P (relación N/P) es un parámetro que se calcula teniendo en cuenta las partes de nitrógeno por cada parte de fósforo. A modo general la proporción media de la relación N/P en la biomasa vegetal de la mayoría de los cultivos es de 8:1, que significa que las plantas requieren 8 g de N por cada 1 g de P, mientras que los residuos pecuarios tienen una relación N/P menor (<4:1) (Zhang y col., 2003). La diferencia en la relación de los contenidos de N y P entre lo que aportan los purines y lo que necesitan los cultivos pueden resultar en la acumulación de P en los suelos aplicados con los PC (Szoegi y col., 2015) debido a que actualmente en la provincia los balances de nutrientes para la realización de los planes de aplicación agronómica se realizan en función del N sin considerar la cantidad de P que contienen. A partir de los resultados obtenidos de las muestras analizadas (**Tabla 1**), se calculó la relación de N/P, siendo igual a 3,3:1 (0,41 g de N cada 0,124 g de P).

El uso de estos subproductos porcinos en la agricultura favorece el aumento de contenido de P en el suelo, pero se debe analizar el posible exceso de este nutriente para evitar la contaminación del suelo y/o de las aguas subterráneas (Dionisi y col., 2020). Los valores de P, NT y los demás cationes obtenidos en las muestras de PC están en concordancia con los valores reportados por otros autores para este tipo de producciones en el resto del

mundo (Bonmatí y Magrí, 2008; Hernández y col., 2013; Plaza y col., 2002; Sánchez y González, 2005, Boitt y col., 2018; Parera y col., 2010).

Tabla 2. Coeficiente de correlación de Pearson sobre los parámetros fisicoquímicos analizados de todas las muestras de purines de la provincia y su valor p (n=34)

Parámetros	pH	CE	NT	P	Na	K	Ca	Mg	ST
pH		0,200	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,147	0,780	0,227
CE	-0,23		<0,05	<0,05	0,415	<0,05	0,212	0,767	<0,05
NT	-0,78	0,46		<0,05	0,114	0,145	0,297	1,000	<0,05
P	-0,40	0,66	0,60		0,468	0,633	<0,05	0,089	<0,05
Na	0,58	0,14	-0,28	-0,14		<0,05	0,216	0,302	0,499
K	0,39	0,46	-0,26	-0,09	0,41		0,331	0,203	0,501
Ca	-0,25	0,22	0,18	0,77	-0,22	0,17		<0,05	0,420
Mg	-0,05	0,05	0,00	0,33	-0,18	0,22	0,71		0,97
ST	-0,26	0,54	0,43	0,93	-0,14	-0,14	0,17	0,01	
Unidades		dS m ⁻¹	g L ⁻¹	mg L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	%

CE: conductividad eléctrica; NT: nitrógeno total; ST: sólidos totales.

Con los resultados obtenidos se realizó un análisis de correlación entre todos los parámetros. La matriz de coeficientes de correlación y valores p se muestra en la **Tabla 2**. Como se puede observar, en el margen inferior izquierdo se observa los coeficientes de correlación y en el margen superior derecho los valores p (**Tabla 2**). Es importante destacar en esta tabla las correlaciones positivas entre CE, ST, P, NT y K, como también P y Ca por un lado y correlaciones positivas entre el pH, Na y K, que a su vez resultan ser correlaciones negativas o muy bajas entre

las variables de estos dos grupos mencionados. Como es de esperar, valores más altos de pH se correlaciona positivamente con Na y K, ambos cationes monovalentes muy solubles en soluciones acuosas y, por otro lado, los mayores valores de CE están correlacionados de manera positiva con altos valores de P, ST, NT y K. Resultados similares obtuvo Parera y col. (2010), que señala una relación lineal entre la CE y los parámetros mencionados. El NT posee correlación positiva con CE como se mencionó anteriormente, y con P y ST. El P se correlaciona positivamente con ST y Ca, además de CE y NT. El Na se correlaciona de manera positiva con K, además del pH y se puede observar una correlación positiva entre Ca con Mg, ambos cationes divalentes, además el Ca presenta correlación positiva con P. Estos análisis estadísticos tienen como finalidad asociar los parámetros de interés agrícola de manera de poder estimar la composición de los purines a partir de algún parámetro que se puede medir in situ. Poder realizar esta asociación facilitaría el trabajo en el campo a la hora de realizar la aplicación al suelo, ya que es muy complejo analizar cada muestra de PC en un laboratorio previo a cada aplicación, por lo que se podría estimar el contenido de P o NT a partir de un sencillo análisis de CE en el establecimiento.

2.3.2 Parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en lagunas de estabilización del productor modelo

Para realizar el estudio comparativo entre las lagunas de estabilización se analizaron los parámetros fisicoquímicos de los PC de las tres lagunas estudiadas durante tres años consecutivos con sus repeticiones (**Tabla 3**). Como se puede observar los PC del establecimiento poseen pH básico y elevada CE, coincidente con el resultado de todas las muestras caracterizadas en la provincia de Córdoba (sección 2.3.1).

Tabla 3. Valores promedios de los parámetros fisicoquímicos analizados en las tres lagunas estudiadas, durante los tres años de muestreo, 2017-2018-2019, n=18.

Variable	Laguna			Unidades
	1	2	3	
pH	7,8 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,7 ± 0,4	
CE	17 ± 1	12 ± 1	13 ± 2	dS m ⁻¹
NT	0,7 ± 0,2	0,15 ± 0,05	0,14 ± 0,02	g L ⁻¹
P	503 ± 147	22 ± 10	17 ± 4	mg L ⁻¹
Na	1,01 ± 0,05	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	g L ⁻¹
K	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,5	2,3 ± 0,6	g L ⁻¹
Ca	0,2 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,02	g L ⁻¹
Mg	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	g L ⁻¹
ST	2,3 ± 0,6	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2	%

CE: conductividad eléctrica; NT: nitrógeno total; ST: sólidos totales.

Como se puede observar, la **Tabla 3** muestra los valores promedios de cada laguna, 1, 2 y 3 en los distintos años muestreados.

Tabla 4. Coeficiente de correlación de Pearson sobre los parámetros fisicoquímicos analizados en las lagunas de estabilización del productor modelo y su valor p (n=18)

Parámetros	pH	CE	NT	P	Na	K	Ca	Mg	ST
pH		0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,47	<0,05
CE	-0,4		<0,05	<0,05	<0,05	0,43	<0,05	<0,05	<0,05
NT	-0,75	0,81		<0,05	<0,05	0,05	<0,05	0,46	<0,05
P	-0,69	0,88	0,91		<0,05	0,08	<0,05	0,08	<0,05
Na	0,91	-0,53	-0,76	-0,79		<0,05	<0,05	0,58	<0,05
K	0,72	-0,2	-0,46	-0,42	0,66		0,17	0,21	0,34
Ca	-0,66	0,76	0,86	0,81	-0,64	-0,34		0,47	<0,05
Mg	-0,18	0,59	0,19	0,42	-0,14	0,31	0,18		0,14
ST	-0,58	0,85	0,92	0,93	-0,65	-0,24	0,85	0,36	
Unidades		dS m ⁻¹	g L ⁻¹	mg L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	%

CE: conductividad eléctrica; NT: nitrógeno total; ST: sólidos totales.

Con los valores obtenidos se realizó un análisis de correlación entre las variables analizadas. La matriz de coeficientes de correlación y valores p se muestra en la **Tabla 4**. Como se puede observar el análisis de correlación de este productor modelo arrojó resultados similares al análisis de correlación de los distintos productores de la provincia de Córdoba (**Tabla 2**), y como es de esperar, los valores de correlación obtenidos fueron mayores, lo que significa que la intensidad de correlación es más pronunciada cuando se trata de un solo establecimiento.

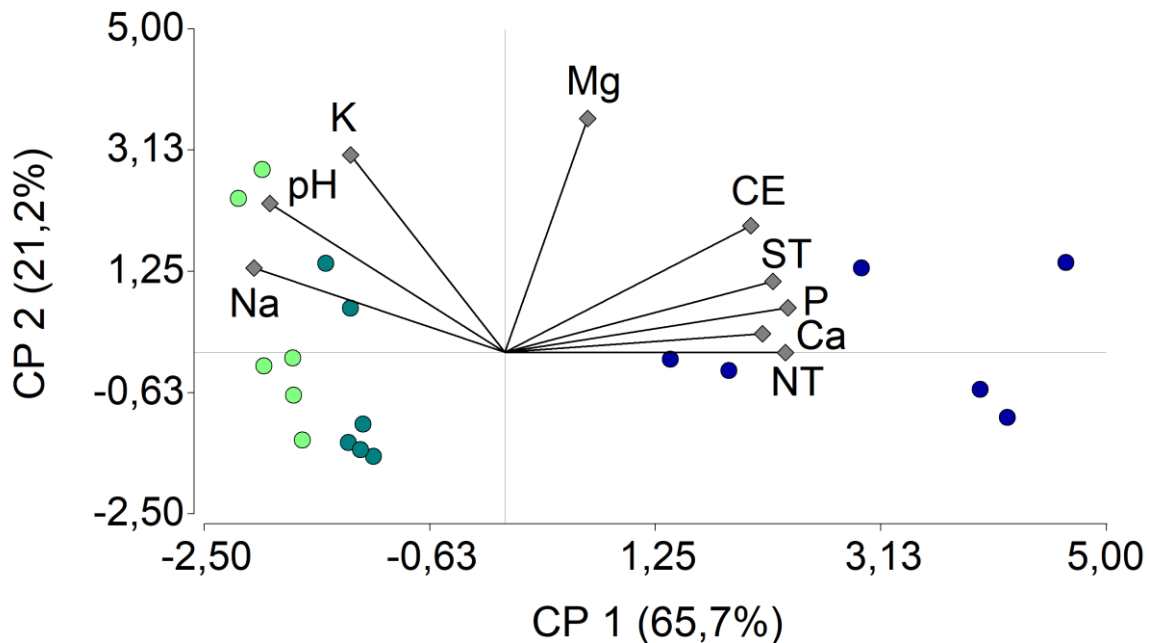


Figura 6. Análisis de componentes principales considerando variables fisicoquímicas (pH, CE, TN, P, Na, K, Ca, Mg, ST), para un sistema de tres lagunas consecutivas conectadas. Laguna 1 (●círculos azules), laguna 2 (●círculos verdes oscuro) y laguna 3 (●círculos verdes claro).

En la **Figura 6** se observa el Biplot obtenido del análisis de los datos de las lagunas de estabilización del productor modelo. De este análisis, CP1 y CP2 explican el 86,9 % de la variabilidad total. Los resultados del Biplot del ACP permiten diferenciar las lagunas de estabilización. La laguna 1 (círculos azules) se diferencia en el cuadrante derecho, la 2 en el cuadrante izquierdo (círculos verdes oscuro) y la 3 (círculos verdes claro) ligeramente a la izquierda. El CP1, presenta los valores más altos en los parámetros analizados a NT, P, ST, Ca y CE, comprobando una correlación positiva entre la laguna 1 con respecto a ellos. Como esta laguna recibe el material crudo de los corrales, es de esperar que contenga un mayor contenido de ST y dado que los compuestos analizados se concentran en mayor cantidad en los ST, explicaría los valores mayores de los parámetros obtenidos en la laguna 1.

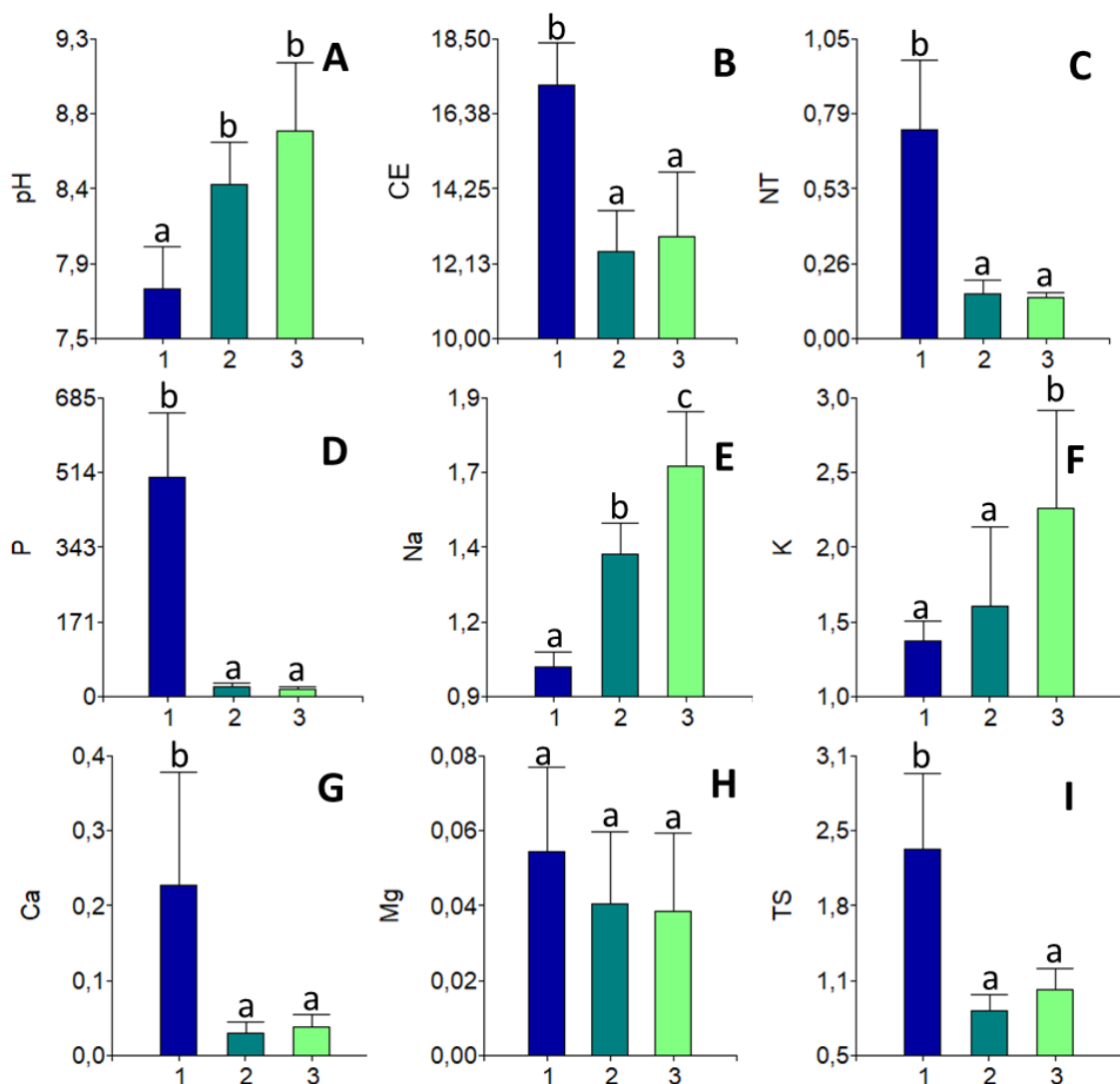


Figura 7. Gráfico de barras de los valores medios de las variables fisicoquímicas de las tres lagunas (1, 2 y 3). A) pH; B) conductividad eléctrica (CE) (dS m⁻¹); C) nitrógeno total (NT) (g L⁻¹); D) P (mg L⁻¹); E) Na (g L⁻¹); F) K (g L⁻¹); G) Ca (g L⁻¹); H) Mg (g L⁻¹); I) sólidos totales (ST) (%). Misma letra no muestran diferencia significativa según la prueba DGC (p<0,05).

La **Figura 7** representa el promedio de los tres años de cada una de los parámetros medidos para cada laguna en la granja analizada. La **Figura 7A** muestra el valor medio de pH para las 3 lagunas, se puede observar que en la laguna 1 los valores de pH son más bajos que en las siguientes. Se observa diferencia significativa entre la laguna 1 que recibe el material crudo con respecto a la 2 y 3. El mayor valor de pH encontrado fue en la laguna 3 como era de esperar. El comportamiento

observado puede ser explicado dado que el aumento del pH en el sistema de lagunas, es decir, desde la laguna 1 que recibe el material crudo hasta la 3, puede atribuirse a la actividad biológica de los efluentes, ya que los microorganismos presentes degradan la materia orgánica (MO), lo que produce la formación de amonio, por lo que se alcaliniza el medio acuoso (García y col., 2008). Es importante recordar que en este establecimiento no se realiza la separación de componentes sólidos y líquidos de los PC, eso resulta en una mayor presencia de MO con respecto a un sistema con separación de componentes, lo que produciría valores de pH más elevados. En este caso, la metanogénesis, que es el proceso de formación de metano a través de microorganismos, se llevó a cabo correctamente, ya que el pH era mayor a la salida de la laguna anaerobia, de lo contrario la respuesta sería diferente (García y col., 2008). Se puede concluir que, en todo el sistema de lagunas estudiados, el rango de pH es adecuado para el desarrollo de la actividad microbiana, con un valor ideal entre 6,5 y 7,5, porque la mayoría de las bacterias no toleran niveles inferiores a 4,0 ni superiores a 9,5 (Burton y Tchobanoglous, 1995). Los valores de pH obtenidos son concordantes con otras investigaciones que comunican que los valores de pH para las muestras de purines variaron entre 7,0 y 7,6, y los valores de pH reportados para la orina y las heces porcinas son 8,9 y 6,5, respectivamente (De Vries y col., 2013). Por otra parte, Bicudo y col. (1999) informó que el pH del sobrenadante de la laguna está entre 7,6 y 8,0, ligeramente más alcalino debido al alto contenido de amonio y las bajas concentraciones de ácidos grasos volátiles (AGV) (Owusu-Twum y Sharara, 2020).

Como se puede observar en la **Figura 7B**, se encontró diferencia significativa en la CE entre las lagunas, resultando mayor en la 1 con respecto a la 2 y 3. Estos resultados pueden atribuirse a las sales adsorbidas en la MO en la primera laguna. Lo que soporta a la importancia de controlar este parámetro, porque la adición de los PC podría aumentar significativamente el

valor de la CE en el suelo agrícola causando acumulación de sales, disminución de la permeabilidad del suelo y limitando el desarrollo potencial de los cultivos. Así, la dosis de los PC aplicada al suelo agrícola debe ser analizada y definida correctamente, teniendo en cuenta la tolerancia salina del cultivo para no perjudicar el rendimiento, ya que el normal desarrollo en el crecimiento de las semillas de un cultivo puede verse comprometido por problemas causados por una excesiva salinidad. En este sentido, es importante tener en cuenta el momento de aplicación de los PC como enmienda del suelo, ya que modifica su CE (Dionisi y col., 2020). La evaluación de este parámetro es esencial para prevenir la salinización del suelo.

El contenido de NT en la laguna 1 fue significativamente mayor respecto a la 2 y la 3 (**Fig. 7C**). Esta disminución del NT entre las lagunas puede atribuirse a los procesos de eliminación que sufre este compuesto, principalmente de origen biológico. La eliminación se puede dar por desnitrificación biológica, que es un proceso exclusivamente anaerobio que produce la emisión de óxidos nitrosos y gas N_2 , al medio ambiente (Lowrance y Hubbard, 2001), por la volatilización del NH_3 que se ve favorecida por el desplazamiento en el equilibrio ácido base hacia el NH_3 como consecuencia del valor de pH y debido a la disminución de la MO en las lagunas 2 y 3. Si bien el valor de NT de la laguna 3 fue menor respecto a la 1, el empleo de PC como fuente de nutrientes para sustituir total o parcialmente a los fertilizantes inorgánicos como la urea sería una buena estrategia. En ese sentido, algunos estudios demostraron que este tipo de fuente de N permaneció en la capa superior del suelo durante más tiempo, comparado con la permanencia de los fertilizantes minerales. Es importante destacar que todo el N remanente, no extraído por los cultivos, podría ser peligroso para el suelo y/o las aguas subterráneas, por lo que es necesario tener en cuenta el balance suelo-planta-abono. (Dionisi y col., 2020).

En Argentina, los PC se esparcen en superficie con pérdidas de N principalmente en forma de amoníaco. Existen diferentes métodos para disminuir estas emisiones, pero hay poca información sobre sus impactos en el sistema suelo-planta. Se podría optar por algunos métodos de aplicación más eficientes que esparcir en superficie; ya que en este método las pérdidas por volatilización pueden superar el 50%. Una alternativa es la incorporación del PC al suelo, de esta manera se reduce la exposición al aire y aumenta el contacto con el suelo: al reaccionar el NH_3 con iones H_3O^+ presentes en el suelo, se desplaza el equilibrio hacia la formación NH_4^+ , y estos iones son retenidos en el suelo impidiendo la transformación a NH_3 gaseoso, que es la forma en que se volatiliza. Otra opción de manejo es la acidificación del PC, que actúa sobre el equilibrio de NH_4^+ y NH_3 presentes en el PC, favoreciendo la formación de NH_4^+ (Pegoraro y col., 2020).

Como se puede observar en la **Figura 7D**, el P es el analito que muestra la diferencia más marcada entre lagunas, siendo la 1 la que posee el mayor contenido y con diferencia estadística significativa en comparación con la 2 y 3. Se presenta en el PC en gran cantidad, los resultados obtenidos de las tres lagunas estudiadas indican que la laguna 1 contiene aproximadamente 25 veces más P que las otras, esto puede deberse a que este nutriente está principalmente ligado a los sólidos orgánicos (Owusu-Twum y Sharara, 2020). Este nutriente podría contribuir al suelo agrícola de manera importante, dado que particularmente en Argentina, la extracción de P por parte de los sistemas agrícolas produjo una disminución de este elemento, y el complemento con fertilizantes no es suficiente para restaurar los valores de P en el suelo. Incluso el gobierno, a través de un programa de buenas prácticas agrícolas, estimula económicamente a los productores que fertilizan con P. De esta manera, la aplicación de PC como fuente alternativa de nutrientes sostenibles contribuiría a este inconveniente de disminución del P por la producción agrícola. Si los suelos son tratados por un largo período de tiempo con PC, el P extraído por los cultivos podría

recuperarse a los valores de los suelos no cultivados, o incluso aumentar el contenido de P del suelo (Dionisi y col., 2020). Esta acumulación de P en el suelo se debe a que tiene menor movilidad que otros nutrientes, por lo que las aplicaciones de los PC podrían aumentar el contenido en la capa superior principalmente en suelos agrícolas con sistema de siembra directa (Scherer y col., 2007). Sin embargo, se debe prestar atención a que las aplicaciones de PC no repercutan en un desequilibrio nutricional en el suelo, ya que el PC tiene una relación N/P menor con respecto a la relación de consumo del cultivo, es decir, se aplican mayores tasas de P que de N con respecto a la necesidad de las plantas. Si se realizan sucesivas aplicaciones indiscriminadas, se podría provocar la acumulación de P, por lo que se convertiría en algo negativo para la zona aplicada.

El ion Na mostró diferencia significativa entre las tres lagunas como se puede observar en la **Figura 7E**. La laguna 3 tuvo el nivel más alto, seguida de la 2, y la laguna 1 tuvo la concentración más baja. Este elemento, es muy soluble, no se acumula en los sólidos orgánicos, y se traslada en la fracción líquida del PC de la laguna 1 a la 3. Resultados similares se observaron para el comportamiento del K (**Fig. 7F**), observándose una diferencia estadísticamente significativa de la laguna 3 con la 1 y 2. Esto se puede deber a que estos cationes están disueltos en la fracción líquida del efluente, causando el enriquecimiento de este nutriente en el sobrenadante de la laguna (Owusu-Twum y Sharara, 2020). El sistema de tratamiento de lagunas de estabilización muestra un aumento en el contenido de estos cationes monovalentes a medida que el tiempo de estabilización es mayor, es decir de la laguna 1 a la 3, con respecto a los valores de los residuos frescos excretados. La RAS, es un índice que se utiliza para calificar el peligro de sodificación que tienen las aguas utilizadas para riego, por el efecto negativo que el sodio intercambiable puede tener sobre las condiciones físicas del suelo. Si bien la aplicación de los PC en el suelo se realiza a volúmenes muy pequeños comparado al agua de riego, se calculó este índice

para comparar como se modifica en las distintas lagunas. El cálculo del RAS se realizó de acuerdo a la ecuación de Gapón (Sparks y col., 1996) (**Ecuación 1**),

$$RAS = \frac{[Na]}{\sqrt{\frac{[Ca] + [Mg]}{2}}} \quad (1)$$

donde las concentraciones de los iones se expresan en meq L⁻¹.

Los valores obtenidos fueron para las lagunas 1: 16,88 (a); 2: 37,22 (b); 3: 43,42 (b). Se observa un mayor valor a medida que aumenta el tiempo de estabilización. El contenido de sodio debe ser vigilado porque la presencia de este catión monovalente y altamente hidratable (debido a su reducido radio atómico) con muy baja energía de enlace, no tiene la capacidad de mantener las láminas de las arcillas de suelos unidas, dispersándose y provocando un comportamiento indeseable del suelo y condiciones desfavorables para la agricultura.

La **Figura 7G** presenta el Ca, el cual posee el mismo comportamiento observado para CE, NT, P y ST, mostrando una diferencia estadísticamente significativa entre la laguna 1 respecto a las lagunas 2 y 3. A diferencia del Na y el K, siendo el comportamiento opuesto al de los iones monovalentes este elemento es menos soluble, lo que significa que es retenido en la fracción de sólidos orgánicos del PC, principalmente en la laguna 1. En cambio, el Mg (**Fig. 7H**) no mostró una diferencia significativa entre lagunas, aunque hay una tendencia a tener un nivel más alto en la laguna 1, respecto a las lagunas 2 y 3.

La **Figura 7I** muestra el comportamiento observado para ST, siendo el perfil descrito para NT y Ca. Se puede observar que hubo una diferencia estadísticamente significativa entre la laguna

1 respecto a las lagunas 2 y 3. De los valores encontrados se puede determinar que fue posible remover más del 50% entre la laguna 1 con respecto a las lagunas 2 y 3. Esta diferencia entre ellas se debe a que la fracción de sólidos de PC decanta en la primera laguna. Estos sólidos contienen principalmente componentes de fosfatos de calcio y carbonatos de calcio, lo que explica la correlación positiva observada entre estos tres parámetros (P, Ca, ST) (Makara y Kowalski, 2015). La laguna con menor contenido de ST fue la 2, con un 20% menos que la 3, probablemente porque el material que no fue secuestrado en la primera laguna se deposita en la última, aunque la diferencia no es significativa.

El contenido de ST tiene un impacto significativo en la producción de metano; los procesos metanogénicos influyen en la producción de gases de efecto invernadero por lo que deben ser considerados para un buen manejo de residuos. Una de las posibilidades de gestión del estiércol es separar la fracción sólida de la líquida, con el fin de un mejor tratamiento y en ese sentido, se realizaron estudios donde analizaron la proporción de ST y la producción de metano como fuente de energía renovable (Wang y col., 2020; Abbassi-Guendouz y col., 2012)

Como es de esperar, el Biplot presentado (**Fig. 6**) está en concordancia con el análisis de correlación (**Tabla 4**) y con el ANAVA (**Fig. 7**). Una mayor cantidad de ST, que es donde se intensifica la concentración de NT, P y Ca, se traduce en valores de CE mayores, cómo se puede observar en la asociación del cuadrante derecho del Biplot y en los coeficientes de correlación positiva obtenidos de dichos parámetros, como así también, en los gráficos de barras presentados en la **Figura 7**, que tienen la misma tendencia para estas variables. Esto presenta que en la laguna 1 que recibe el material crudo, con mayor contenido de ST, contiene los mayores contenidos de estos nutrientes, NT, P, Ca y la mayor CE, pero a medida que aumenta el tiempo de estabilización en el sistema de lagunas, de la 1 a la 3, el contenido de estos parámetros disminuye. De manera

opuesta se agrupa en el cuadrante izquierdo en el Biplot los parámetros pH, Na y K, que están correlacionados de manera positiva entre ellos (**Tabla 4**) y presentan la misma tendencia en el ANAVA. Estos iones monovalentes solubles se concentran en mayor medida en la fracción líquida de los PC, por lo que se encuentran en mayor cantidad en la laguna 3, lo que significa que a medida que aumenta el tiempo de estabilización de las lagunas y hay menor presencia de ST, existe un mayor contenido de estos.

Tabla 5. Determinación de micronutrientes en las tres lagunas de estabilización en 2018 y 2019.

	1	2	3	Unidades
Cu	10 ± 9	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,6	mg L
Fe	34 ± 18	4 ± 1	2,6 ± 0,2	mg L ⁻¹
Zn	33 ± 25	3 ± 1	2,3 ± 1,6	mg L ⁻¹
Mn	5 ± 3	0,23 ± 0,1	0,4 ± 0,2	mg L ⁻¹

Otros cationes estudiados fueron Cu, Fe, Zn y Mn, los resultados de las medias con su desviación estándar (DE) se presentan en la **Tabla 5**. De los valores obtenidos podemos decir que los PC contienen micronutrientes que pueden ser utilizados por los cultivos. Para todos los micronutrientes analizados, el mayor contenido se encontraba en la laguna 1. Aunque estos elementos no son necesarios en grandes cantidades como el N o el P, son necesarios para el buen desarrollo de las plantas y existen estudios realizados en Argentina

donde se demostró que los suelos utilizados intensivamente por los sistemas agrícolas son los más empobrecidos (Miretti y col., 2012). De los cultivos extensivos ampliamente difundidos en Argentina, el maíz es el que extrae más Zn; en la campaña 2019-2020 en la provincia de Córdoba se sembraron 2,5 millones de hectáreas, representando el 27% de la producción nacional, obteniendo una producción del 60% superior al promedio histórico de los últimos doce años (BCCBA, 2020). En consecuencia, por ejemplo, al agregar Zn como fertilizante se observa que los rendimientos de los cultivos aumentaron, lo que evidencia que su nivel en los suelos es deficitario (Miretti y col., 2012). En el país prácticamente no hay reposición de estos microelementos, por lo que el uso de PC es una excelente opción para reponerlos; además, los granos de maíz como otros cultivos se utilizan como base para la dieta de los cerdos, por lo que el uso del PC en los suelos agrícolas contribuye a cerrar el ciclo de Zn y de otros nutrientes en los sistemas productivos.

Por otro lado, es importante destacar que se cuantificaron además algunos metales pesados como Cd, Pb y Cr total en las muestras analizadas, sin embargo, no se hallaron valores detectables con la técnica empleada: LD Cd: 0,03 mg L⁻¹; LD Cr total: 0,05 mg L⁻¹; LD Pb: 0,30 mg L⁻¹.

Tabla 6. Valores promedios de la DBO₅ y microorganismos patógenos de los tres años de muestreo de las lagunas 1 y 3.

	1	3	Unidades
DBO ₅	2817±2027	733±115	mg L ⁻¹
Coliformes totales	92433±128299	78±134	NMP mL ⁻¹
Coliformes fecales	10933±11682	0±0	NMP mL ⁻¹
<i>E. coli</i>	Presencia	Ausencia	
<i>Salmonella</i>	Ausencia	Ausencia	

La DBO₅ es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la MO de una muestra líquida en un período de 5 días. Es el parámetro más utilizado como indicador de la contaminación orgánica (Burton y Tchobanoglous, 1995). Asimismo, la determinación de algunos patógenos individuales es un buen indicativo del grado de contaminación de los efluentes. En la **Tabla 6** se muestra los valores promedios de DBO₅ y patógenos determinados en la laguna 1 y 3 durante los tres años del estudio. Entre la primera laguna que recibe el material crudo hasta la tercera laguna de estabilización, todos los parámetros disminuyeron drásticamente. Estudios realizados en Argentina en producciones lecheras, demostraron que los valores de DBO₅, desde la entrada

del efluente al sistema de lagunas de estabilización hasta la salida, disminuyen en un orden de magnitud (García y col., 2008). Esta disminución en el número de microorganismos es consistente con la disminución de coliformes totales y fecales y *E. coli* entre la laguna 1 y 3. Durante los tres años analizados, el comportamiento fue similar, lo que indica que este sistema de estabilización reduce el riesgo ambiental por contaminación con patógenos ausentes en la laguna 3, a diferencia de la laguna 1, que tiene un mayor contenido. En el caso de los coliformes totales, el valor encontrado en la laguna 1 es muy alto comparado con la laguna 3. Asimismo, en la laguna 1 se detectaron coliformes fecales y *E. coli*, mientras que en la laguna 3 no se detectaron considerando la técnica empleada para su cuantificación. Aunque el destino final de este material será el uso agronómico, se debe seguir un protocolo de seguridad para la aplicación de estos residuos por parte de los operarios; el uso de la laguna 3 es más seguro para el manejo de los operarios por su ausencia o bajo contenido de microorganismos patógenos, en cambio si se desea aplicar de la laguna 1 el grado de atención en el manejo debe ser mayor. Es importante destacar que la *Salmonella* no fue detectada en ningún caso.

García y col. (2008) estudió un sistema de lagunas en la ganadería lechera en Argentina y afirma que el tratamiento de los efluentes de tambo a través de este sistema de lagunas constituye un método ideal para mejorar la calidad de estos materiales.

El uso de PC como subproducto para la aplicación en suelos agrícolas debe tener en consideración algunos puntos importantes. Se debe tener en cuenta el destino y el estado fenológico de los cultivos extensivos para planificar las aplicaciones agronómicas de los PC provenientes de un sistema de lagunas de estabilización. En el caso de zonas con suelos empobrecidos en nutrientes, con bajo contenido de P y N o zonas en búsqueda de incrementar

estos contenidos, se podría elegir la laguna 1, que es la que tiene mayor contenido de estos nutrientes, teniendo en cuenta que la carga de patógenos es alta, por lo que se deberá tener mayor atención en los cuidados por parte de los operarios en la aplicación y en lo posible antes de la siembra o lejos de la cosecha, respetando los tiempos de estabilización de la normativa actual vigente.

Si la zona donde se va a realizar la aplicación tiene niveles altos de nutrientes, por ejemplo, como consecuencia de muchas aplicaciones de PC en superficies pequeñas, se puede optar por aplicar PC de la laguna 3, para evitar posibles desbalances y excesos de P y N, disminuyendo el riesgo de contaminación de microorganismos patógenos.

2.4 Conclusiones

Los sistemas de manejo de los residuos generados por los criaderos de cerdos necesitan una caracterización para definir el destino y la dosis adecuada de PC que podría aplicarse en los suelos agrícolas. El uso de PC como fuente de nutrientes en los sistemas agrícolas, utilizando previamente un sistema de lagunas de estabilización, resulta ser relativamente económico y factible para estabilizar el efluente, principalmente debido a la reducción de la DBO_5 y de los patógenos estudiados, evitando su diseminación. Sin embargo, los tiempos de estabilización de las lagunas deben ser tenidos en cuenta, ya que se observa una disminución de nutrientes importantes, como N y P, de la laguna 1 a la 3, así como un aumento en la concentración de Na y de la RAS, que puede ser perjudicial para la calidad del suelo. Además, al disminuir los tiempos de almacenamiento, se reduce la liberación de gases de efecto invernadero. Por otro lado, se debe analizar la zona donde se aplicará el PC, la dosis y la fase del cultivo para seleccionar la mejor opción entre las diferentes lagunas de

estabilización. Es necesario realizar análisis periódicos del contenido de nutrientes para utilizarlo adecuadamente como mejorador de la calidad nutricional del suelo, evitando desequilibrios.

Capítulo 3: Monitoreo de los parámetros fisicoquímicos en suelos aplicados con purines de cerdo

3.1 Introducción

Los PC como subproducto en los establecimientos porcinos, son un valioso recurso con altos contenidos de diversos nutrientes para los cultivos y, además, incrementan la fertilidad química y/o física del suelo, por lo tanto, su calidad. La aplicación sostenida en el tiempo de los PC al suelo juega un papel importante en el medio ambiente ya que pueden afectar directa o indirectamente a las propiedades del sitio. El PC utilizado como fertilizante o enmienda, se comporta de manera similar a un fertilizante químico de liberación lenta, es decir, que libera los nutrientes gradualmente a la solución del suelo y, por lo tanto, el suministro de nutrientes a los cultivos es a largo plazo. Este comportamiento puede deberse a que los nutrientes están inmovilizados en los distintos compuestos orgánicos y en la biomasa microbiana (Bonmatí y Magrí, 2008; Biau y col., 2012; Hernández y col., 2013; Cela y col., 2011; Lourenzi y col., 2011).

Los PC son un subproducto acuoso (~90% de agua) con un alto contenido de macro (Ca, K, P, N y otros) y micronutrientes (Cu, Zn y otros) necesarios para el crecimiento de los cultivos (Bonmatí y Magrí, 2008). Debido a esto, los PC puede ser considerado como una buena enmienda para suelos, especialmente por el aporte de N, P y K, sin embargo, su contenido no es el óptimo desde el punto de vista de las necesidades nutricionales de los cultivos (Lourenzi y col., 2011) dado que la relación del contenido de N/P de los PC es menor a la que consume el cultivo. Si se aplican cantidades de PC de acuerdo a las necesidades de N del cultivo, se agrega un exceso de P, lo que se puede suponer, un riesgo potencial de contaminación (Szoegi y col., 2015).

Por otra parte la aplicación de PC al suelo, si bien aporta un bajo contenido de MO, mejora las condiciones físicas y químicas del suelo haciéndolo más resistente bajo condiciones ambientales adversas, lo cual es esencial para mantener la calidad del suelo, su productividad y la buena salud ambiental, especialmente para los agroecosistemas con bajos niveles de fertilidad (Biau y col., 2012; Yagüe y col., 2012) Esta práctica se considera una estrategia eficaz para reducir y/o eliminar la dependencia de la aplicación de fertilizantes químicos favoreciendo a la productividad, al ciclo de nutrientes y a los sistemas productivos sostenibles (Plaza-Bonilla y col., 2017; Brockmann y col., 2014; da Rocha Junior y col., 2017).

Sin embargo, debido a la naturaleza compleja del material, la aplicación descontrolada de este subproducto podría provocar un impacto medioambiental negativo (Yanardağ y col., 2015; Domínguez Oliver y Faz Cano, 2009; Plaza y col., 2002). La aplicación repetida de PC a los suelos agrícolas podría conducir a una importante acumulación de P, N y otros componentes (inorgánicos y orgánicos) y con ello podría contaminar los ecosistemas acuáticos debido a su pérdida por lixiviación, drenaje en el perfil del suelo o escurrimiento superficial (Scherer y col., 2007; Boitt y col., 2018). Para minimizar el impacto negativo en suelos y aguas subterráneas, es fundamental el manejo adecuado de los PC, y así evitar la producción excesiva de N inorgánico en forma de NO_3^- y NO_2^- a través de los procesos de oxidación química y biológica que ocurren en el suelo, disminuir la contaminación de las aguas subterráneas (Guerrero y col., 2007) y reducir la liberación de gases que contribuyen al calentamiento global. Es importante seguir estudiando alternativas viables en la región para reducir la emisión de gases, como puede ser la acidificación de los purines (Fangueiro y col., 2018; Pegoraro y col., 2020).

Se ha observado que la mayoría de los productores porcinos aplican al suelo altas tasas de PC en las mismas zonas aledañas a la ubicación de las lagunas, como una forma de eliminar el exceso de este subproducto, desconociendo las necesidades nutricionales del cultivo y del mismo modo la contaminación del suelo y de las napas de agua subterránea que ello produce. En Estados Unidos, Francia y Canadá, donde la cría de cerdos se realiza de forma intensiva, la aplicación indiscriminada de los PC desencadenó la contaminación del suelo y de las napas de agua subterráneas, lo que derivó en cambios en la legislación medioambiental para mejorar la protección del ambiente (Ceretta y col., 2010). Considerando que el contenido de nutrientes de los PC y las necesidades de los cultivos no están equilibrados, es necesario conocer la dinámica de los nutrientes en el complejo suelo/cultivo/PC, para recomendar la tasa de aplicación de los PC al suelo (Lourenzi y col., 2011; Scherer y col., 2007; Sieling y col., 2014) sin que produzca daños ambientales.

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral fue analizar el efecto de la aplicación de los PC en las propiedades químicas edáficas, como la variación de pH, CE, macronutrientes y cationes de interés agrícola. La edafología es la ciencia que estudia al suelo desde el punto de vista de la producción de cultivos para obtener distintos productos alimenticios, fibras u otras materias primas. Para ello se seleccionaron parámetros fisicoquímicos de interés agronómico relevantes, para su cuantificación, en dos granjas porcinas de la provincia de Córdoba, Argentina. Las granjas se seleccionaron con el objetivo de comparar los efectos de la aplicación de purines en un campo con un año de tratamiento con PC y un campo con 15 años consecutivos de aplicación.

3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Purines, suelos y experimento de campo.

Se tomaron muestras de purines (PC) de dos granjas porcinas ubicadas en la provincia de Córdoba (Fig. 8). Una granja, "La Quimera SA" (F1), está ubicada al norte de la provincia en el departamento Tulumba y la segunda granja, "SEPOR SA" (F2), en el centro de la provincia en el departamento Santa María. Ambas regiones se caracterizan por tener un clima semiárido con una precipitación media anual de ~850 mm. El suelo donde se realizó el experimento a campo, se clasifica como Haplustol típico (clasificación USDA). El PC, en ambos experimentos a campo se aplicó utilizando un tanque cisterna. En la finca F1 se aplicó una única vez y en la finca F2 se aplicó PC por un período de 15 años de forma consecutiva.

La toma de muestras y conservación de PC se desarrolló en materiales y métodos del capítulo 2 (sección 2.2.1)



Figura 8. Ubicación geográfica de las dos granjas porcinas: "La Quimera SA" (F1) y "SEPOR SA" (F2) en la provincia de Córdoba, Argentina.

3.2.2. Diseño experimental.

En la F1 se analizó una parcela de 450 m x 51 m (~2,3 ha), cultivada con maíz (*Zea mays L.*) a la cual se le aplicó PC, como enmienda orgánica, con una dosis de 40 m³ ha⁻¹ antes de la siembra en el mes de diciembre (A) y otra parcela que no fue enmendada, es decir, sin aplicación de PC pero cultivada con el mismo manejo que la A que representa el suelo control (C). Las muestras de suelo fueron tomadas una semana después de la aplicación del PC, y se define a este primer momento de análisis como T1; el segundo muestreo se realizó en el mes de junio del año siguiente, después de la cosecha de maíz denominándose T2.

En la F2 se analizó una parcela de 450 m x 17 m (~0,75 ha), trabajada con rotación de cultivos maíz-soja y enmendada con PC con una dosis de 150 m³ ha⁻¹ año⁻¹ durante un período de 15 años consecutivos (A), y otra parcela, de la misma superficie, no enmendada que representa el suelo control (C). Las muestras de suelo se tomaron en el mes de julio con anterioridad a la siembra de maíz, que corresponde al primer muestreo (T1) y en el mes de agosto del año siguiente después de la cosecha del maíz, previo a la siembra de soja (T2), correspondiente al segundo muestreo.

Para ambas granjas, las muestras de suelo se tomaron con barreno manual de acero inoxidable de 2,0 cm de diámetro a dos profundidades distintas, P1: 0 a 0,10 m y P2 de 0,10 a 0,40 m y cada muestra compuesta consta de 5 submuestras, para cada fecha realizadas por triplicado

Además, se realizaron muestreos del suelo prístino, es decir suelo sin ningún laboreo o bien, suelo virgen sin intervención antrópica, en cada una de las granjas estudiada con el

fin de comparar los cambios en las principales propiedades edáficas, granja 1, suelo prístino (F1SP) y granja 2, suelo prístino (F2SP).

Todas las muestras de suelo fueron transportadas al laboratorio en bolsas plásticas, secadas al aire a temperatura ambiente, molidas en mortero y tamizadas por malla de 2 mm.

3.2.3 Determinaciones de los purines, suelos y suelos enmendados en las granjas estudiadas

Las principales propiedades fisicoquímicas de los suelos y de los purines se determinaron según los métodos estándares (Sparks y col., 1996; APHA, 2017). Los análisis realizados en los PC se detallaron en el capítulo anterior (Sección 2.2.2). En las muestras de suelos prístinos, control y enmendados, el pH se midió en una proporción de suelo-agua 1:2,5, con un pHmeter Orion 420A equipado con un electrodo combinado de vidrio; la CE se determinó en extractos de pasta saturada, (Sparks y col., 1996), con un conductímetro Hanna HI98304 con control de temperatura. El contenido de NT en todas las muestras de suelos se determinó por el método Kjeldahl (Sparks y col., 1996). El P extractable se obtuvo por el procedimiento de extracción con fluoruro de amonio ácido según Bray y Kurtz-1 (1965). El P se midió por método colorimétrico según la técnica propuesta por Murphy y Riley (1962) a una longitud de onda de 885 nm en un espectrofotómetro P&G Instruments Ltd modelo T80+ UV/vis.

Los cationes intercambiables (Na, K, Ca y Mg) se extrajeron utilizando, como solución extractora, acetato de amonio a pH=7 para todas las muestras de suelos. Las determinaciones de Na y K se realizaron por espectroscopía de emisión atómica de llama, utilizando un fotómetro de llama Cole-Parmer 2655-00 con llama de aire-butano. La

determinación del Ca y el Mg intercambiables se realizó con valoración complejométrica con EDTA (Sparks y col., 1996). El porcentaje de sodio intercambiable (PSI) es la cantidad de sodio adsorbido por las partículas del suelo y se utiliza para limitar de manera arbitraria y tentativa si un suelo se clasifica en sódico o no. El cálculo de PSI se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación (Richards, 1954):

$$PSI = \frac{Na}{Na + K + Ca + Mg} \times 100 \quad (2)$$

Cuando el PSI es mayor al 15% el suelo se clasifica en sódico (**Anexo 2**)

3.2.4 Análisis estadísticos.

El tratamiento estadístico en este capítulo es empleando los mismos test descriptos en la sección 2.2.3, análisis estadísticos del capítulo 2.

3.3 Resultados y Discusión

La composición de los PC depende de varios factores, entre ellos: el tipo y el estadio fisiológico de los animales, el momento del muestreo y las condiciones de manejo, por lo que es de suma importancia analizar la composición antes de su aplicación al suelo (Hernández y col., 2013). Se realizó la determinación de los parámetros fisicoquímicos de los PC y los suelos prístinos de las 2 granjas como se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Principales parámetros fisicoquímicos de los PC utilizados (F1PC y F2PC) en este experimento y los suelos sin laboreo (F1SP y F2SP)

Muestra	pH	CE	P	NT	Na	K	Ca	Mg
F1PC	7.9	11.8	453	0.8	0.20	1.40	0.13	0.05
F2PC	8.0	18.5	495	0.7	1.00	1.40	0.28	0.08
Unidades		dS m ⁻¹	mg L ⁻¹	g L ⁻¹				
F1SP	6	1,38	170	2,44	0,23	0,77	3,73	0,29
F2SP	7,6	0,65	211	0,89	0,20	0,40	6,25	4,86
Unidades		dS m ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹				

F1PC: purín de cerdo de la finca 1; F2PC: purín de cerdo de la finca 2; F1SP: suelo prístino de la finca 1; F2SP: suelo prístino de la finca 2.

Como se puede observar, los PC analizados tienen un valor de pH alcalino, y la CE elevada que son características comunes esperables de este tipo de subproductos (Plaza y col., 2002; Saviozzi y col., 1997; Hernández García, 2006; Sánchez y González 2005), como se mencionó en el capítulo 2. Dado estos valores de CE, se podría esperar que se produzca un aumento en la salinidad del suelo. Por otra parte, el contenido de P, NT y cationes en estas muestras son similares a otros valores de PC reportadas por distintos autores (Bonmatí y Magrí, 2008; Hernández y col., 2013; Plaza y col., 2002; Sánchez y González, 2005), como así también los caracterizados en la provincia de Córdoba en el capítulo anterior de este trabajo (Sección 2.3.1). Los suelos prístinos para ambas granjas son similares (F1SP y F2SP)

y se clasifican con la misma taxonomía. Se denominan Haplustoles típicos y representa el tipo de suelo más común de la región donde se buscó evaluar específicamente el efecto de los PC. La clasificación taxonómica de suelos se utiliza a nivel mundial y fue coordinada internacionalmente por el Ministerio de Agricultura de los Estados Unidos para el United States Department of Agriculture (USDA) y su subsidiaria National Cooperative Soil Survey. Sirve para conocer un conjunto de propiedades, similitudes y diferencias entre suelos que incluyen las categorías: orden, suborden, gran grupo, familia, serie y fase de los suelos.

Para analizar la variabilidad de los diferentes tratamientos en ambos campos con los parámetros edáficos, reduciendo la información a un solo plano, se realizó un ACP. El biplot (Gabriel, 1971) presentado en la **Figura 9** se utilizó para analizar el comportamiento de los tratamientos en función de la incidencia relativa de los parámetros estudiados. La **Figura 9** muestra el gráfico CP2 vs CP1 obtenido para el análisis de las variables edáficas para las 2 granjas estudiadas.

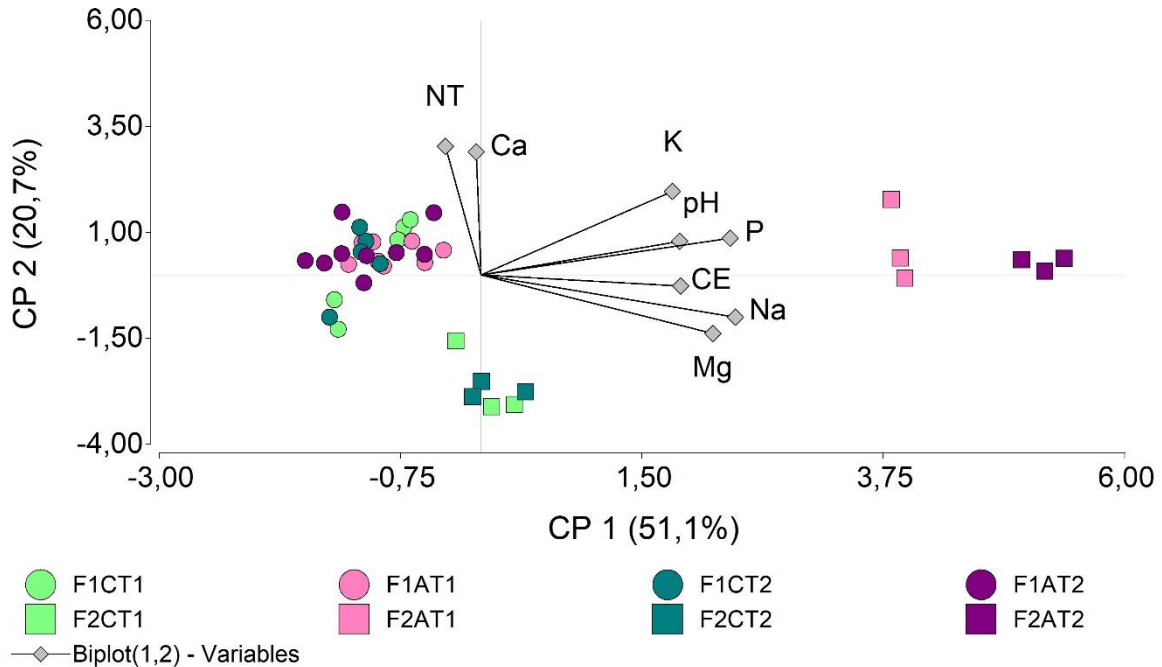


Figura 9. Análisis de componentes principales considerando las variables edáficas (pH, CE, NT, P, Na, K, Ca y Mg), para las dos granjas estudiadas. F1 (círculos) y F2 (cuadrados) C: suelo control, A: suelo enmendado. T1: primer tiempo de muestreo, T2: segundo tiempo de muestreo

Del análisis de los datos se puede observar que el CP1 y CP2 explican el 71,1% de la variabilidad total y los resultados del biplot del ACP permiten diferenciar entre F1 y F2, dado que los círculos (F1) y cuadrados (F2) se observan en diferentes cuadrantes. En CP1, como se puede ver para F1, no hay diferencia entre las muestras de suelos de control (C) y las aplicadas (A) (círculos), se presentan superpuestos, tampoco se observa cambio en el comportamiento entre ambos tiempos de muestreo (T1 antes de la siembra, T2 después de la cosecha). En cambio, para el caso de F2, las muestras de suelo (cuadrados rosas y morados) aplicadas con PC durante 15 años, muestran una gran diferencia con respecto a los suelos control (cuadrados verdes). En este caso, la muestra aplicada (F2A), tanto en el T1 como en el T2, presenta valores más altos en los parámetros analizados que se corresponden con la

correlación positiva de: pH, CE, P, Na, K, y Mg que se encuentran en el cuadrante derecho indicando que los valores aumentan a medida que se incrementa el número de aplicaciones.

Luego del análisis exploratorio, en base a los resultados obtenidos del ACP y la importancia agronómica, se seleccionaron las variables individuales pH, CE, P y NT para realizar el análisis de varianza (ANAVA) comparando cada tratamiento específico a los diferentes tiempos, y con la prueba DGC con un test a priori con un nivel de confianza del 95%. En cada caso, se comparó el suelo control respecto al tratamiento a T1 y T2 en cada granja. Además, se muestran los resultados a las dos profundidades estudiadas, para poder conocer la capacidad de penetración en el suelo de estos compuestos e inferir como se distribuyen en el perfil.

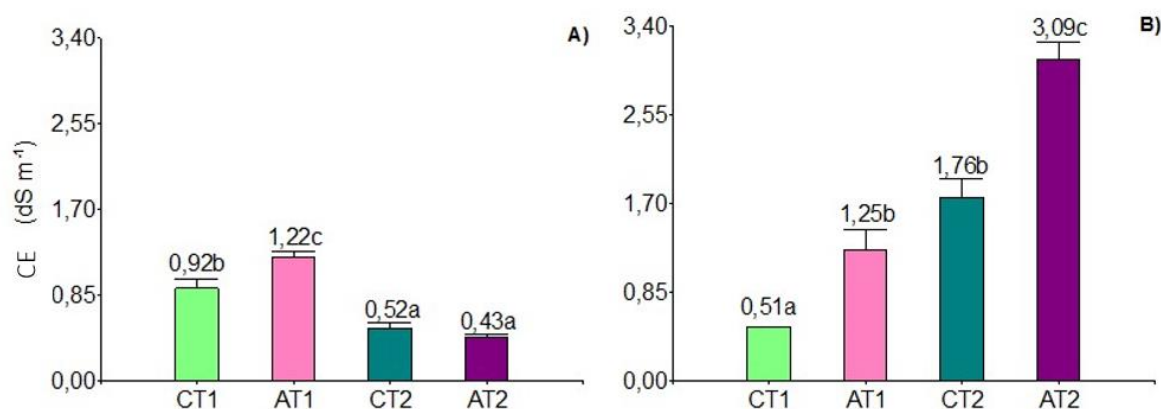


Figura 10. Valores medios de CE y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

Los suelos con valor de CE superiores a 4 dS m^{-1} se clasifican como suelos salinos (**Anexo 2**). Por otra parte, se considera que el agua utilizada para riego no debe contener

valores de CE por encima de 4 dS m^{-1} ya que son clasificadas como un riesgo por la salinidad excesiva. En la **Figura 10** se representa la CE para F1 y F2 en la P1. Como se puede observar en la granja F1 (**Fig. 10A**), en el primer muestreo después de la aplicación de la enmienda (AT1), el valor de la CE aumenta significativamente (32%) en comparación con CT1 debido al alto contenido salino en composición de PC. El PC no se utiliza como riego, ya que su fin es la aplicación agronómica, así su tasa de aplicación es muy pequeña comparada con la cantidad empleada para riego, por lo que se podría considerar de bajo riesgo al usarla esporádicamente, de manera controlada. Sin embargo, como la CE del suelo es susceptible a ser modificada por la aplicación de los PC, se debería considerar esta modificación en función de la tolerancia salina del cultivo a implantar y la salinidad del suelo para definir la dosis de aplicación. En el caso de la F1 se implanto maíz (*Zea mays L.*) que posee una tolerancia a la salinidad de $1,7 \text{ dS m}^{-1}$ (Sparks y col., 1996). Ante la dosis aplicada ($40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) antes de la siembra no se modificó el valor de la CE del suelo ($1,22 \text{ dS m}^{-1}$) como se puede observar en la **Figura 10**, por lo que no debe afectar el desarrollo de la semilla del cultivo por efecto de la salinidad. En las muestras tomadas después de la cosecha (AT2), la CE disminuye, alcanzando valores similares sin diferencias estadísticas significativas con respecto al suelo control (CT2). La disminución en el valor de la CE observada entre ambos tiempos de muestreo (T1 y T2) en la F1, podría deberse a la adsorción de sales y nutrientes por parte de los cultivos y a pérdidas por lixiviación de las sales solubles. Para F1SP, el valor de la CE del suelo es de $1,38 \text{ dS m}^{-1}$ (**Tabla 7**), indicando un empobrecimiento en los suelos, desde el punto de vista agrícola, debido a la extracción de nutrientes y la poca rotación de los cultivos.

Se presenta un comportamiento diferente en el valor de la CE en la F2 (**Fig. 10B**), se observó un incremento del 145 % después de la aplicación de los PC en el primer muestreo

(AT1) en comparación con la muestra de suelo control (CT1). El mismo comportamiento es observado en el segundo muestreo (AT2). Este comportamiento sugiere que la aplicación de los PC durante largos períodos de tiempo al suelo causa un incremento en la salinidad por incremento en la concentración.

Una mala y/o deficiente gestión en la aplicación de los PC como enmienda orgánica, puede provocar la acumulación de sales, que afectarían a las raíces de las plantas al punto de afectar los rendimientos del cultivo y producirían, también, una baja permeabilidad en el suelo relacionado a la reducción en la velocidad de infiltración de agua por el efecto de determinadas sales, dificultando el adecuado aprovisionamiento para el cultivo; en consecuencia puede ocurrir un efecto negativo en la calidad del suelo y, por lo tanto, perjuicios para el crecimiento y el rendimiento de los cultivos. Los suelos enmendados con PC deben ser controlados periódicamente a través de análisis físicos y químicos. Además, es necesario conocer la tolerancia a la salinidad de los cultivos a implantar, y determinar cuál es el mejor momento de aplicación de los PC al suelo para evitar posibles problemas de crecimiento debido a esta salinización. Para cultivos de soja y trigo, por ejemplo, con una tolerancia a la salinidad de 5 y 6 dS m⁻¹ respectivamente, la CE del suelo no afectaría el desarrollo del cultivo, pero para el cultivo del maíz, debe aplicarse con suficiente antelación a la siembra para evitar problemas de crecimiento debido a este efecto (Sparks y col., 1996). Por otro lado, en el SP, el valor de la CE es 0,65 dS m⁻¹, menor que en los suelos aplicados con PC.

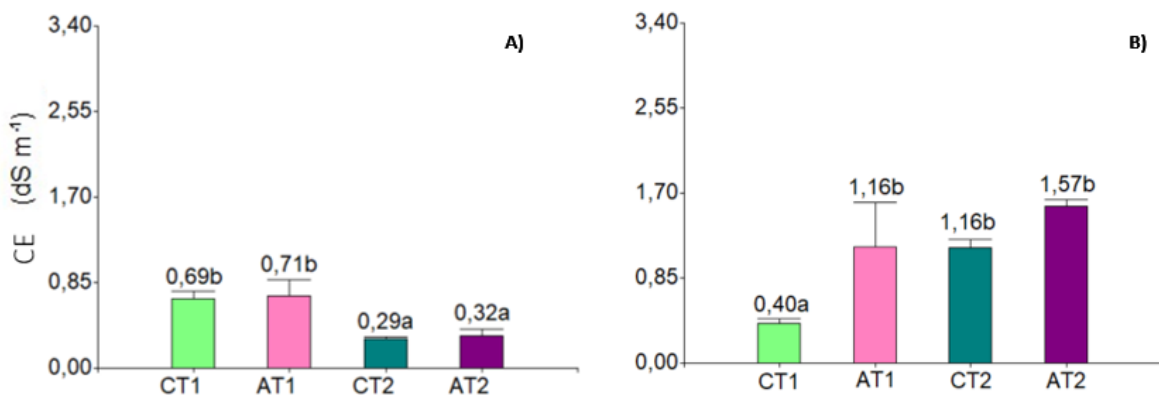


Figura 11. Valores medios de CE y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

La **Figura 11** muestra los valores de CE para la P2. Se puede observar que para el caso de la F1 (**Fig. 11A**), no mostró diferencia significativa entre el CT1 y AT1 a diferencia de lo obtenido para la P1 (**Fig. 10A**), lo que indica que la dosis aplicada no llegó a lixiviar hasta la P2. Para el T2 no hubo diferencias entre el control y la parcela tratada (CT2 y AT2), lo que implica que el PC no llegó a penetrar más allá de la P1 con una sola aplicación.

En relación a lo observado en la F2 en la P2, se encontró diferencia significativa entre CT1 y AT1 (**Fig. 11 B**), con una tendencia similar a la P1 (**Fig. 10 B**), pero con menores valores, lo que era de esperar ya que corresponde a capas de suelos subsuperficiales. En CT2 y AT2, si bien no hubo diferencia significativa, se mostró una tendencia a aumentar los valores de CE en los suelos enmendados (AT2), por lo que podemos decir que con el transcurso del tiempo el PC podría llegar a mayor profundidad. En este establecimiento las napas se encuentran a más de 35 m de profundidad, por lo que las aplicaciones sucesivas no significarían riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

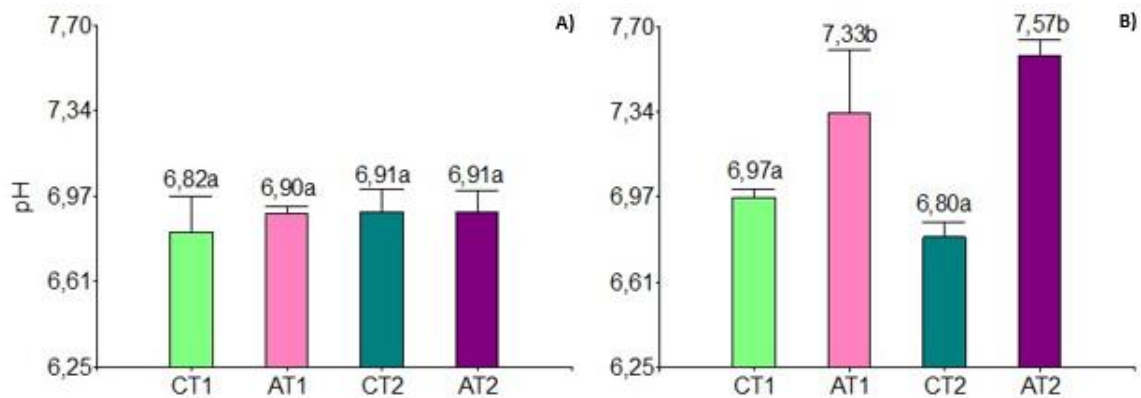


Figura 12. Valores medios de pH y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

La **Figura 12(A)** muestra la variación del pH en los distintos tiempos y suelos para la F1; se puede observar que el valor de pH no varía dado que no hay diferencias significativas entre los tratamientos. En cambio, para la F2 (**Fig. 12B**), se observó diferencia significativa entre el valor de pH para C y A tanto en T1 como en T2 sugiriendo una tendencia a la alcalinización. Este comportamiento diferencial entre las granjas podría deberse a la aplicación del PC durante largos períodos de tiempo.

Comparando F1 y F2, se observa que en F1 que se ha aplicado PC una sola vez el valor del pH del suelo no se modificó, probablemente por la capacidad amortiguadora del suelo en concordancia con Scherer y col. (2007), quien informa que en suelos tratados con PC durante 3-4 años, los valores de pH no varían. Plaza y col. (2002) estudiaron el efecto residual del PC sobre el pH del suelo, concluyendo que es de corta duración, ya que un año después de la aplicación el efecto desapareció. Sin embargo, otros autores concluyeron que cuando se realizan aplicaciones sucesivas de PC durante 5 años o más se observa un aumento

del valor del pH del suelo (Hernández García, 2006). Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que el PC utilizado como enmienda del suelo durante 15 años, modificó significativamente el pH del suelo, en concordancia con lo observado por otros autores. Este comportamiento podría deberse al carbonato de calcio presente en la dieta de los cerdos, que no fue totalmente absorbido por el animal, siendo excretado con otras sales (Saviozzi y col., 1997) y, por lo tanto, queda presente en el PC. Otros autores (Lourenzi y col., 2011), señalan que la rápida oxidación de los ácidos grasos volátiles en los purines podría ser la causa de los aumentos de pH.

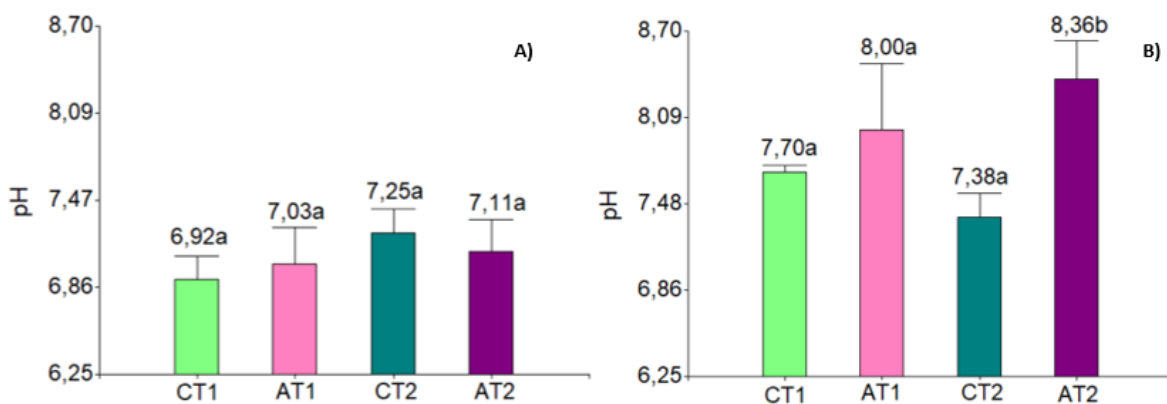


Figura 13. Valores medios de pH y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

El comportamiento observado para el pH en la P2 en F1 y F2 (**Fig. 13 A y B**) mostró una tendencia similar a la P1. El pH a P2 es ligeramente más alcalino en F1, debido a una diferencia inherente al suelo no por el efecto de la aplicación del PC, como se puede observar en los valores de pH obtenidos en los SP de ambas granjas (**Tabla 7**). Por otro lado, F2 muestra un comportamiento similar al observado en P1.

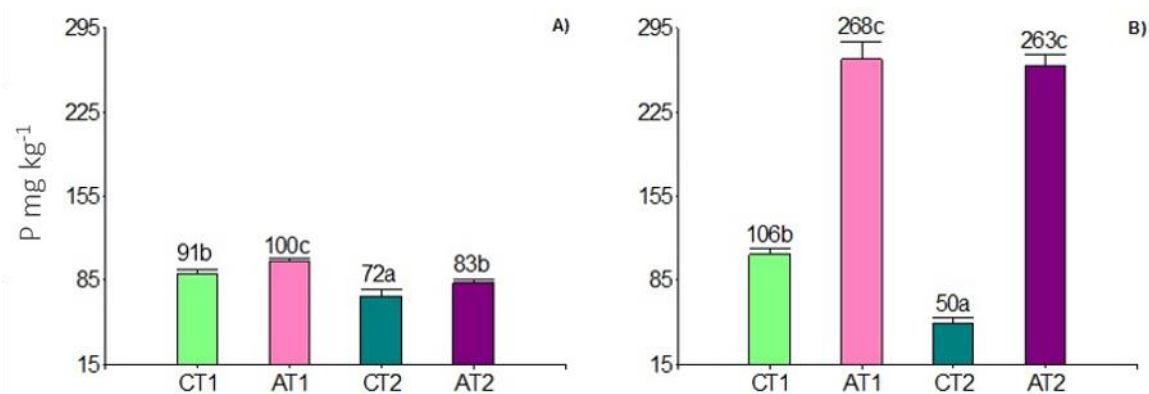


Figura 14. Valores medios de P y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

En la **Figura 14 (A y B)** se muestran los resultados obtenidos para P. Como se puede observar, los suelos CT1 y CT2 en ambas granjas tienen contenidos de P similares. En la F1 (**Fig. 14 A**), el contenido de P fue ~ 10% mayor en el AT1 que en el CT1, comportamiento que fue similar entre el AT2 y el CT2. Por otra parte, se observó una disminución de alrededor del 15% para T2 en ambos suelos, probablemente debido a la extracción de este nutriente por el cultivo. En los suelos no labrados de las mismas zonas, el contenido de P fue de 170 mg L⁻¹ (**Tabla 7**), lo que indica que cuando los suelos son manejados con fines agrícolas se podría desencadenar una disminución importante de este nutriente (~ 50%).

En el caso de F2, los resultados fueron diferentes (**Fig.14B**) en comparación con F1. Existe una gran diferencia entre los suelos control y los suelos enmendados (diferencia mayor a 250%); este comportamiento podría deberse al alto contenido de P presente en los PC, que sumado a su pH alcalino y el pH del suelo ofrecen condiciones especiales para la acumulación de P en el suelo.

Entonces, la aplicación de PC durante largos períodos de tiempo devuelve el P extraído por los cultivos y aumenta el contenido en el suelo. En los suelos no cultivados de las mismas zonas, el contenido de P era de 211 mg L⁻¹ (**Tabla 7**); lo que indica que los suelos enmendados por largos períodos de tiempo tenían prácticamente un 30% más de P. El alto contenido de P podría atribuirse a la aplicación de PC realizada a lo largo de 15 años. Scherer y col. (2007) informaron que los compuestos de P (orgánicos e inorgánicos) tienen menor movilidad que otros nutrientes del suelo, por lo que la aplicación sucesiva, principalmente en suelos agrícolas con sistema de siembra directa, podría aumentar el contenido de P en la capa superior, creando un gradiente de concentraciones hacia las capas inferiores del suelo. Si bien la aplicación de PC como enmienda del suelo podría ayudar a mantener el contenido de P, es importante tener en cuenta que el desequilibrio de nutrientes podría causar la contaminación del suelo y/o de las aguas subterráneas.

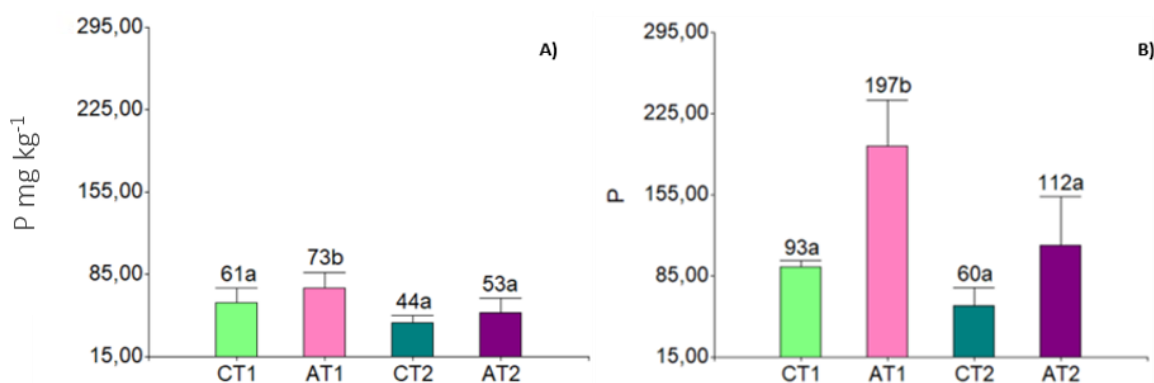


Figura 15. Valores medios de P y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

Como se puede observar en la **Figura 15**, el P en la P2 mostró una tendencia similar a la P1. En la F1 en la P2 (**Fig. 15 A**) el contenido de P es alrededor de 30 mg L⁻¹ menor que en P1, observándose un contenido ligeramente superior (~ 20%) en el suelo con PC con

respecto al control en ambos tiempos de muestreo (T1 y T2). En la F2 en la P2 (**Fig. 15 B**) el contenido de P en los suelos enmendados fue mayor a los suelos controles (~ 110% en el T1 y 86% en T2), en menor proporción que en P1, pero con la misma tendencia (**Fig. 14 B**). El menor contenido de P en la P2 con respecto a P1 está influenciado por el pH alcalino de los PC, sumado al pH del suelo que produce una disminución en la solubilidad de los compuestos de fósforo, lo que disminuye la movilidad en el perfil del suelo.

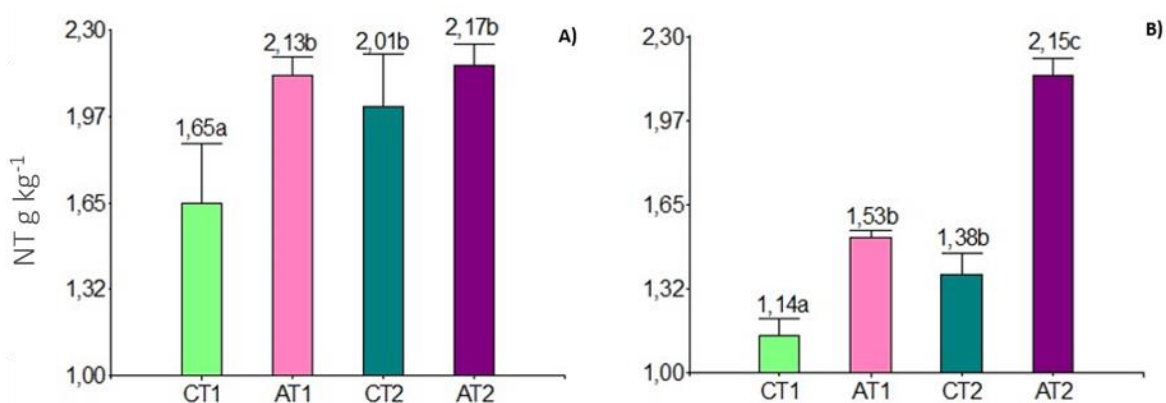


Figura 16. Valores medios de NT y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P1 0-0,1 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

El contenido de NT y su evolución en F1 y F2 se muestra en la **Figura 16 (A y B)**. En F1 (**Fig. 16 A**), después de la aplicación de PC (AT1), el contenido de NT aumenta alrededor de un 30% con respecto al CT1. En T2, el contenido de NT no mostró diferencia significativa entre el CT2 y el AT2. En cambio, en F2 (**Fig. 16 B**), los suelos enmendados, AT1 y AT2, mostraron un aumento en el contenido de NT (~ 34% en el T1 y 55% en T2), con respecto a CT1 y CT2. La aplicación de PC como enmienda del suelo es una opción útil y rentable para aportar nutrientes. Si bien es difícil medir el efecto residual del N en suelos enmendados con PC, se pudo observar que este permaneció después de la aplicación de PC,

probablemente debido al tipo de compuestos de N, más orgánicos que inorgánicos que tienen la propiedad de liberarlo más lentamente, actuando como compuesto de liberación controlada, y así, los compuestos de N se conservan principalmente en la capa superior del suelo por más tiempo comparado con los fertilizantes minerales usados intensivamente en la actualidad.

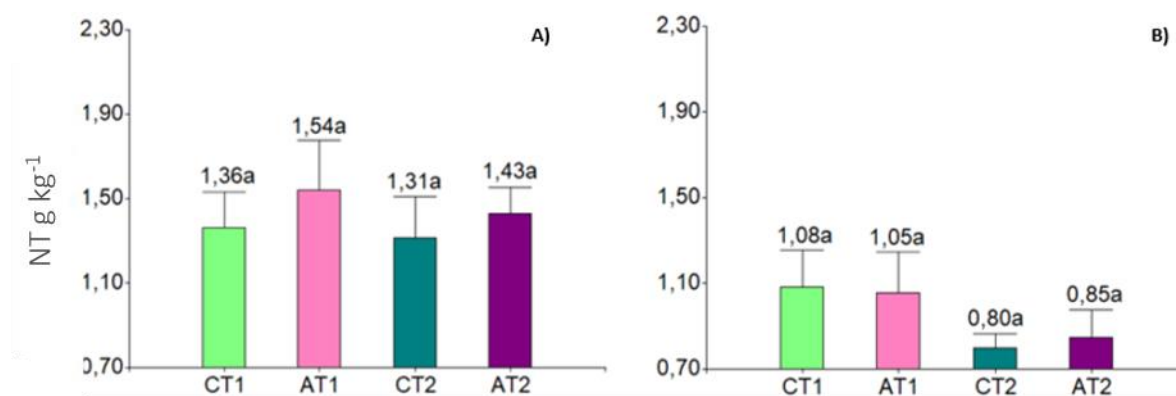


Figura 17. Valores medios de NT y su desvío estándar determinado para las dos granjas estudiadas, profundidad P2 0,1-0,4 m (A) Granja F1, (B) Granja F2. C: suelo de control, A: suelo de tratamiento. T1: primer muestreo, T2: segundo muestreo. Los valores seguidos por la misma letra no muestran diferencias significativas según la prueba DGC ($p < 0,05$).

Como se puede observar en la **Figura 17 A y B**, el NT no mostró diferencias significativas entre AT1 y AT2 con CT1 y CT2 en la P2 en ninguna de las granjas estudiadas, lo que indica que en estos casos que el N solo se mantiene a nivel superficial (P1) dado que es donde se aprecian las diferencias observadas (**Fig. 16**)

Una proporción significativa de N en PC se inmoviliza poco después de la aplicación al suelo. La tasa de liberación de N inmovilizado es baja durante el año siguiente a la aplicación del PC y la mayor parte del N inmovilizado permanece retenida en el suelo después de 2-3 años y contribuye a la acumulación de N orgánico a largo plazo. La contribución a los cultivos del N inmovilizado en el suelo proveniente del PC es

relativamente baja pero constante en los primeros 2-3 años posteriores a la aplicación del PC (Sørensen y Amato, 2002). Cela y col. (2011), encontró mejores rendimientos en cultivos de maíz y trigo debido al efecto residual del PC aplicado a suelos agrícolas, en parte porque estos favorecen la utilización del N mineral inmovilizado en el suelo y por el acumulado por la aplicación de PC en los últimos años, lo que permitió que los productores utilicen 30 kg ha⁻¹ menos de fertilizante minerales. Es importante considerar también el N no inmovilizado o no extraído por los cultivos ya que podría ser perjudicial para el ambiente debido a procesos de lixiviación bajo condiciones climáticas normales (Sørensen y Amato, 2002) o podría perderse por volatilización de N en forma de amoníaco (NH₃), impactando en el calentamiento global. Este proceso de volatilización puede corresponder a pérdidas del 50% del contenido de N en el PC y ocurre principalmente durante la aplicación de éste al suelo (Fangueiro y col., 2018).

En vista de estos resultados, el PC puede ser utilizado como una enmienda orgánica del suelo sustituyendo total o parcialmente a los fertilizantes comerciales usados como la urea, el principal fertilizante inorgánico utilizado en Argentina, teniendo en cuenta el balance suelo-planta-PC. Un punto de vista importante a considerar es la desproporción de los contenidos de N y P en los purines y en los cultivos cosechados, las aplicaciones repetidas a tasas de N óptimas para el crecimiento de los cultivos resultan en la acumulación de P en los suelos por lo que se necesita un seguimiento de estos parámetros (Szoegi y col., 2015).

Por otro lado, se midieron los cationes intercambiables Na, K, Ca y Mg, en cada una de las muestras de suelo y los resultados se muestran en la **Tabla 8**. Además, se calculó el PSI para F1 y F2 en todos los tratamientos planteados.

Tabla 8. Cationes intercambiables y PSI determinados en la granja 1 (F1) y la granja 2 (F2) en los distintos tratamientos. C suelo control. A suelo aplicado, muestreo a T1 y T2 antes y después de la cosecha. P1 y P2 las dos profundidades.

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	PSI
Unidad	g kg ⁻¹				%
F1CT1P1	0,05a	1,27a	3,52b	0,11a	0,99a
F1CT2P1	0,05a	1,26a	3,2a	0,39b	0,96a
F1AT1P1	0,05a	1,25a	3,38b	0,31b	0,95a
F1AT2P1	0,05a	1,34a	3,1a	0,33b	0,99a
F1CT1P2	0,05a	0,91a	3,40b	0,27a	1,00a
F1CT2P2	0,05a	0,95a	3,21a	0,37a	1,00a
F1AT1P2	0,05a	0,90a	3,65c	0,25a	0,95a
F1AT2P2	0,05a	1,03a	3,13a	0,32a	1,03a
F2CT1P1	0,25a	0,68a	2,72a	1,96a	3,32a
F2CT2P1	0,22a	0,93b	2,27a	1,77a	3,25a
F2AT1P1	0,37b	1,88c	3,96b	3,15c	3,07a
F2AT2P1	0,52c	2,00c	2,73a	2,40b	5,51b
F2CT1P2	0,18a	0,55a	2,78a	2,24a	2,25a
F2CT2P2	0,18a	0,52a	2,31a	1,93a	2,63a
F2AT1P2	0,35b	1,72c	5,67b	4,32b	2,17a
F2AT2P2	0,55c	1,02b	5,20b	3,60b	3,92b

El ANAVA se realizó por granja y por profundidad. Como se puede observar en la **Tabla 8**, los contenidos de Na y K en F1 para todos los tratamientos, no mostraron cambios significativos. Con respecto a Ca, se encontró que en F1 la diferencia encontrada se atribuye a diferencias en los tiempos de muestreos y a factores externos al tratamiento, no correspondientes con la aplicación de PC, dado que no se observan diferencias significativas entre controles y aplicados entre sí. Este comportamiento fue similar al encontrado para Mg. En el caso de la P2 en todos los casos, los resultados obtenidos fueron similares a la P1. Por su parte, los valores de PSI en F1 no mostraron diferencias significativas entre suelos enmendados con PC y suelos controles en ninguno de los tiempos de muestreos o profundidades analizadas. Como se conoce, un PSI menor al 15% se clasifica como suelo no sódico (**Anexo 2**); para este caso fue menor al 1%, es decir que el contenido de sodio en relación a los cationes del suelo no presenta valores perjudiciales para la agricultura.

En la F2 hubo diferencia significativa entre los suelos C y los A, siendo mayor el contenido de cationes en los últimos (**Tabla 8**). El F2AT2 aumento el contenido de Na con respecto a los suelos controles por encima del 100% tanto para P1 como P2. Por lo que se debe considerar que, si el PC es aplicado de manera continua, el contenido de Na debe monitorearse para evitar efectos negativos en la conservación del suelo sobre la estabilidad de los agregados que puede desencadenar la dispersión de las arcillas y problemas de enraizamiento para las plantas (Sparks y col., 1996). Los resultados obtenidos en la P2 reflejaron la misma tendencia y respuesta que en P1. Los valores de PSI (**Tabla 8**) no mostraron diferencias significativas entre suelos enmendados con PC y suelos controles en el tiempo 1 (AT1 y CT1) a ninguna de las profundidades analizadas. Sin embargo, en el T2, se observó diferencia significativa entre AT2 y CT2 en ambas profundidades, lo que indica

que aumentó la proporción de sodio en relación a los cationes del suelo. Si bien los valores de PSI obtenidos en los A en el T2 a ambas profundidades se clasifican en suelos no sódicos (**Anexo 2**), se debe monitorear el PSI cuando se tratan de muchos años de aplicación para evitar futuros problemas de sodicidad, ya que de los resultados obtenidos podemos decir que el valor de PSI aumenta en estos tipos de suelos.

3.4 Conclusiones

El análisis multivariado, permite concluir que largos períodos de aplicación cambiaron significativamente los parámetros fisicoquímicos del suelo, pero una sola aplicación muestra valores similares a los del suelo control, sin grandes cambios en los parámetros analizados, lo que podría decirse que es una práctica que ayuda a la conservación del suelo. Después de 15 años de aplicación, los valores de CE fueron más altos, debido a las sales presentes en el PC. También se observó una acumulación de P. Los valores de NT se encontraban entre los parámetros normales, confirmando que la aplicación de PC proporciona los nutrientes necesarios al cultivo, pero se debe considerar las posibles pérdidas de N al suelo, aire y agua a través de distintos procesos que pueden ser perjudiciales al ambiente. Se debe prestar atención al balance suelo-cultivo-PC, con el fin de restituir los nutrientes extraídos por los cultivos para mitigar el empobrecimiento del suelo por uso agrícola.

El Na, después de largos períodos de tiempo, aumentó en comparación con el suelo control y debe ser monitoreado porque su exceso podría desmejorar la estabilidad estructural del suelo, acarreado un efecto adverso en los agregados del suelo y la dispersión de arcillas, produciendo problemas de enraizamiento de las plantas.

Los valores de PSI obtenidos corresponden a suelos no sódicos, pero en largos tiempos de aplicación de PC se observa un aumento en su valor.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se espera haber realizado un aporte de información local sobre esta práctica en la región, ya que se puede brindar información a los productores sobre cómo usar el subproducto pecuario y cerrar ciclos de nutrientes a nivel predial, reconociendo el contenido nutricional de los PC como fertilizante en la producción agrícola, dejando evidencia de las ventajas significativas y la disminución de fertilizantes sintéticos.

La aplicación de PC como enmienda orgánica en suelos agrícolas se puede considerar una práctica adecuada y eficaz desde el punto de vista ambiental. Se debe conocer la composición de los PC para ser aplicados de forma segura, el suelo y los cultivos juegan un papel importante a la hora de definir la dosis y la frecuencia de aplicación de estos, con el fin de minimizar el riesgo de contaminación del suelo, aire y/o de las aguas subterráneas.

La aplicación de PC asegura un alto contenido de P y N en el suelo, lo que sería una ventaja para su conservación. Los PC podrían acompañar el uso de fertilizantes comerciales e incluso sustituirlos, minimizando los costos de producción.

Capítulo 4: Comportamiento de la sulfametazina en interfaces líquido no miscibles y su interacción con ácidos húmicos

4.1 Introducción

4.1.1 Usos de sulfametazina en producciones pecuarias

La intensificación y aumento de las producciones pecuarias como la porcina tanto en Argentina como en el resto del mundo, como se ha mencionado en los capítulos anteriores, genera grandes volúmenes de efluentes que se concentran en pequeñas áreas aledañas al sistema productivo. Estos residuos son una fuente de nutrientes interesante para la agricultura, pero también pueden contener metales pesados, antibióticos, microorganismos patógenos y otras drogas veterinarias (Herrero y col. 2016). Entre las últimas, encontramos a los antibióticos que se aplican ampliamente para prevenir y tratar enfermedades en animales, en grandes cantidades particularmente en estos sistemas pecuarios intensivos. Sin embargo, estos no son totalmente absorbidos ni metabolizados por los animales y entre el 40% y 90% inevitablemente se descargan al medio ambiente a través de las heces y la orina como compuestos activos o sus metabolitos (Pinheiro y col., 2013; Tang y col., 2018).

La aplicación de este subproducto en campos agrícolas es una práctica común en otros países, pero relativamente nueva en Argentina y el enfoque de esta actividad es principalmente en el balance de nutrientes (Scherer y col., 2007; Lourenzi y col., 2011), sin prestarle atención a los residuos de drogas que se están generando.

Existen diferentes estudios mostraron la presencia de antibióticos veterinarios principalmente por consecuencia de la aplicación de estos efluentes como fertilizantes (Herrero y Gil, 2008; Kim y col., 2010). Estas drogas y sus productos de degradación pueden influir negativamente en el ambiente, la salud humana y alterar a los microorganismos

naturales del suelo y agua, pudiendo generar resistencia a los antibióticos utilizados (Boxall y col., 2004).

Las sulfamidas, son una familia de drogas sintéticas que se utilizan farmacológicamente como agentes antimicrobianos para tratar infecciones humanas y animales (Aust y col., 2008). Dentro de esta familia, la SMT es uno de los principales antibióticos que se usa ampliamente para tratar enfermedades infecciosas en los criaderos de cerdos (Tang y col., 2018). En un estudio en lagunas de estabilización en EE.UU. se encontraron concentraciones de SMT de $400 \mu\text{g L}^{-1}$, y valores menores en aguas subterráneas y superficiales (Campagnolo y col., 2010). Un estudio realizado sobre los mecanismos de transporte de siete antibióticos mostró que seis de ellos penetraron en el subsuelo entre 0-0,3 m, sin embargo, no se encontraron residuos de SMT y lo que se sugiere es que este compuesto penetra a una mayor profundidad (Kim y col., 2010). En otro estudio, de suelos arenosos que fueron aplicados con excretas, se detectaron residuos de SMT tanto en agua subterránea a más de un metro de profundidad como en suelos, resultando mayor la cantidad de residuos en el suelo (Herrero y Gil, 2008).

La SMT es una sustancia de naturaleza anfótera, que posee un grupo amino que le confiere carácter básico, y un grupo sulfonamida (SO_2NH_2) que le otorga carácter ácido. Por lo tanto, este compuesto puede encontrarse en forma de catión, anión y molécula neutra dependiendo del pH. En la **Figura 18** se puede observar la distribución de especies del antibiótico en función del pH y la estructura molecular a cada valor de pH.

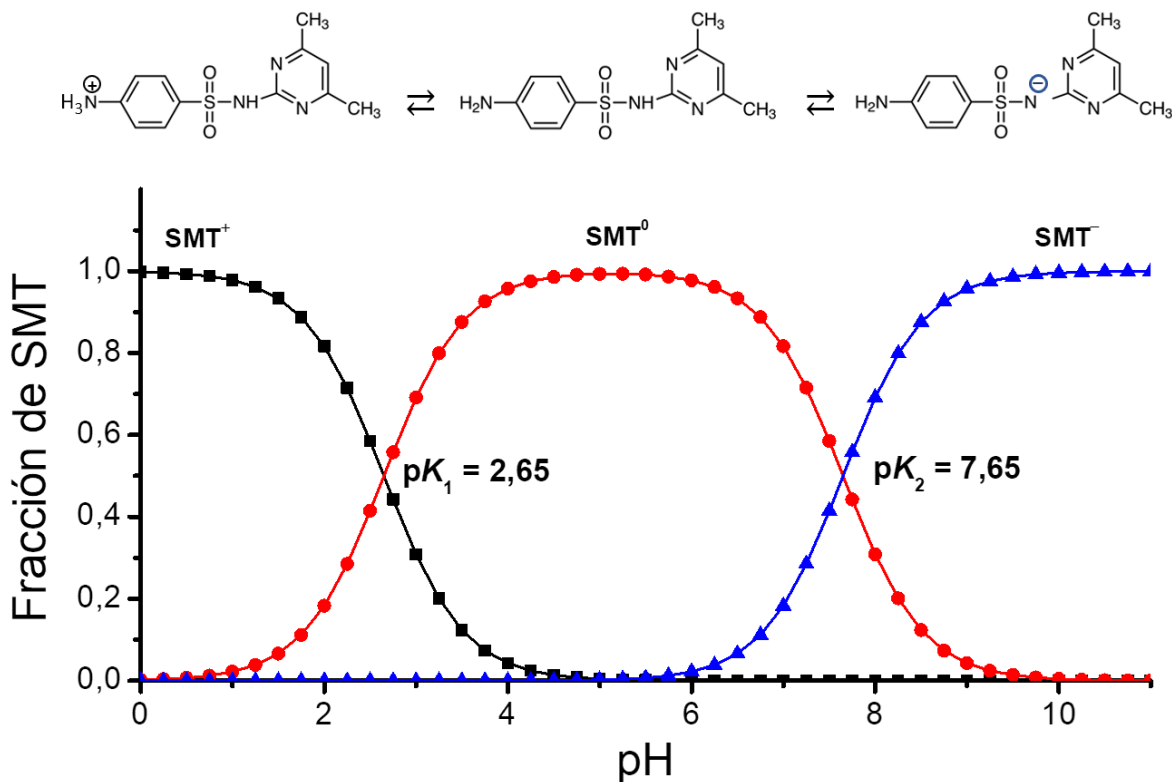


Figura 18. Curva de distribución de especies de SMT en función del pH y estructura molecular de las distintas especies involucradas en el equilibrio ácido-base.

4.1.2 Estructura y propiedades de los ácidos húmicos

El suelo está compuesto a modo general de 25% de agua, 25% de aire, 45% de materia inorgánica y un 5% de MO. Esta última está compuesta por sustancias húmicas (SH), que a su vez está compuesta por AH, fúlvicos y huminas. La facilidad que tienen las SH para adsorber los iones a partir de su medio circundante tiene especial interés para la agricultura, fertilidad de suelos, depósito de desechos, entre otros. Los AH de origen terrestre son macromoléculas con pesos moleculares aproximadamente en el rango 30-500 kDa, y son sustancias particularmente interesantes por su alta capacidad de retener cationes metálicos, lo que sumado a su relativamente baja solubilidad pueden jugar un papel importante en la fijación de contaminantes, evitando su dispersión en el ambiente. La adsorción de las SH es

la principal vía de la acumulación de estos y por lo tanto es de suma importancia comprender el proceso por el cual ocurre (Sposito, 2004).

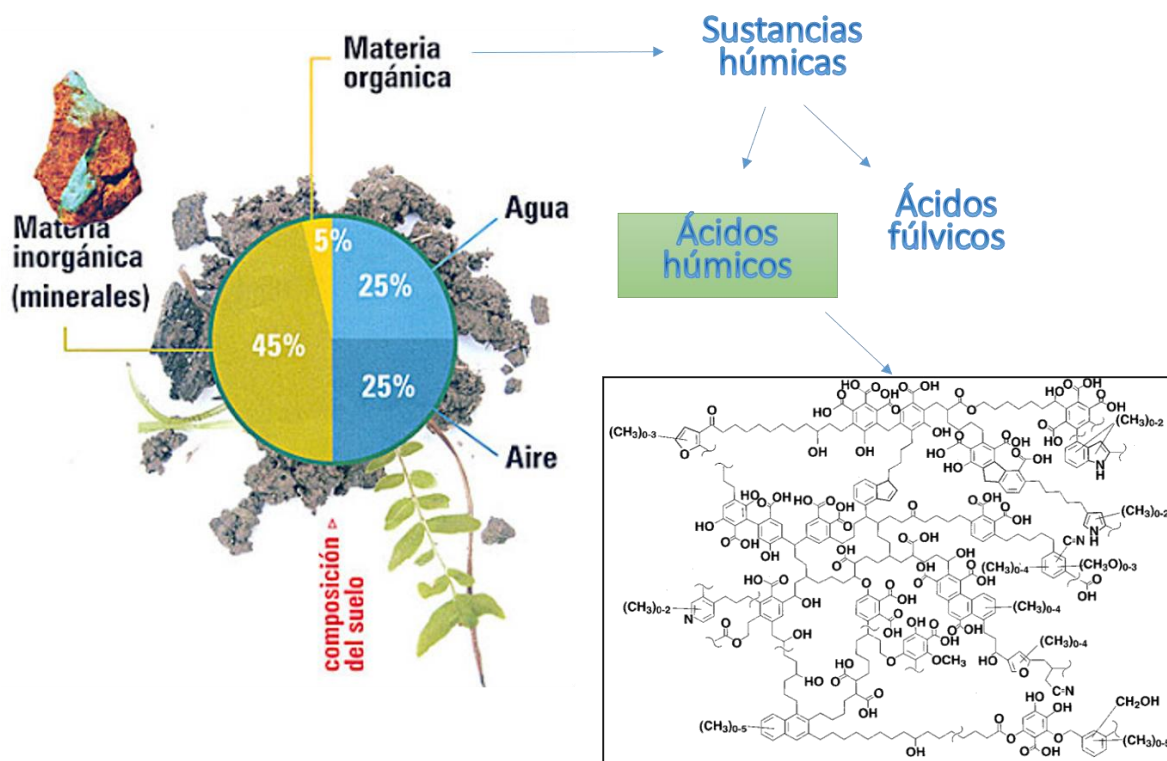


Figura 19. Composición general del suelo; estructura propuesta para un ácido húmico proveniente de un suelo. Fuente: The chemistry of soil organic matter. In Soil physical chemistry, Cap. 6, 239 – 370. N. Senesi. CRC Press. 2da Ed. (Ed. D.L. Sparks). Boca Raton (1999).

Los métodos electroquímicos aplicados a sistemas de cuatro electrodos a una interface formada por dos soluciones electrolíticas no miscibles, fase acuosa (FA) y fase orgánica (FO) (Girault, 1993), permite dilucidar comportamientos de complejos o interacciones entre moléculas (Riva y col., 2010), estudiando la transferencia de especies cargadas desde una fase a la otra. Esta técnica permite además desarrollar métodos de análisis cuantitativos de la especie transferida y calcular los valores de coeficientes de partición de

moléculas cargadas y, de esta manera, analizar su hidrofobicidad (Reymond y col., 1996, 2000).

El objetivo de este capítulo fue caracterizar el comportamiento electroquímico de la SMT y su interacción con AH de suelos agrícolas lo que ayuda a conocer y comprender el comportamiento del antibiótico en el suelo.

4.2 Materiales y Métodos

4.2.1 Técnicas electroquímicas.

La celda electroquímica empleada en sistema de interfaces líquidas no miscibles está compuesta por dos electrodos de referencia Plata/Plata Cloro (Ag/AgCl) y dos de Platino (Pt) colocados en cada una de las fases, a través de los cuales se realiza el control del potencial y la circulación de la corriente en el sistema respectivamente (**Fig. 20**). Como técnica electroquímica se empleó la voltamperometría cíclica, que consiste en aplicar un barrido de potencial triangular en la interface formada controlado por los electrodos de referencia y, por otro lado, los electrodos de Pt permiten cerrar el circuito y permitir la circulación de la corriente a través de esta interface (**Fig. 20**). Durante la polarización inicial (barrido directo) en la interface se logra alcanzar un potencial al cual la especie cargada de interés, en este caso la SMT, se transfiere desde la fase acuosa a la orgánica, este proceso se observa como un aumento en la corriente, cuando el barrido de potencial cambia de sentido (barrido inverso) se observa un pico de corriente de signo opuesto que corresponde al retorno del ion

desde la fase orgánica a la acuosa. La magnitud del pico de corriente registrado es proporcional a la concentración del fármaco.

Transferencia de iones entre dos soluciones de electrolitos no miscibles (ITIES)

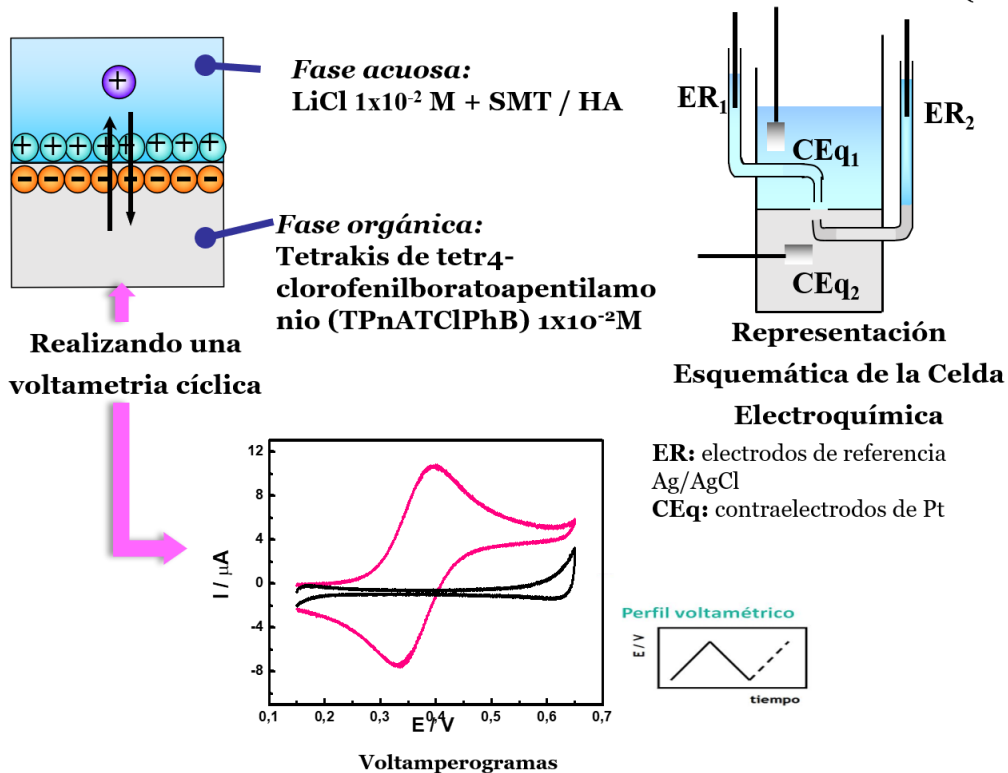
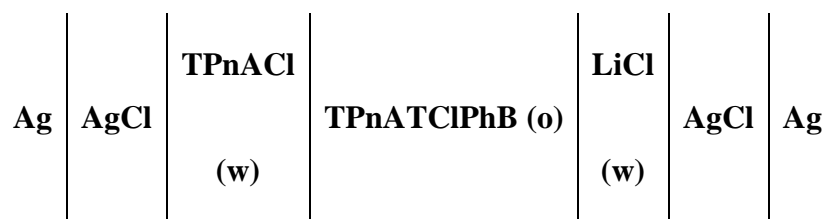


Figura 20. Esquema del sistema de soluciones electrolíticas no miscibles; esquema de la celda de 4 electrodos y la respuesta voltamperométrica típica cuando se aplica un barrido de potencial triangular a la interface entre soluciones electrolíticas no miscibles que solo contienen electrolito soporte (línea negra) y que contiene un ion semihidrofobico (línea rosa).

En este sistema, el esquema de celda utilizado es:



Y en base a este se puede definir al potencial de unión entre las dos fases, o y w (interface polarizable) como:

$$\phi^w - \phi^o = \Delta_o^w \phi = \frac{-1}{z_i F} \left[\Delta G_{transfer,i}^{0o \rightarrow w} + RT \ln \frac{a_i^o}{a_i^w} \right] \quad (3)$$

donde ϕ^w y ϕ^o son los potenciales de Galvani de la FA y FO respectivamente, $\Delta_o^w \phi$ es el potencial de Galvani de la interface en estudio, $\Delta G_{transfer,i}^{0o \rightarrow w}$ es la energía libre estándar de transferencia de un ion i de la FA a la FO, z_i la carga del ion y a_i^w y a_i^o son las actividades del ion en las dos fases.

El potencial de Galvani de la interface está relacionado con el potencial aplicado entre los electrodos de referencia a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta_o^w \phi = \Delta E + \Delta E_{ref}^w - \Delta E_{ref}^o + \Delta \phi_{INP} \quad (4)$$

donde ΔE es el potencial aplicado a la interface entre los electrodos de referencias, ΔE_{ref}^w y ΔE_{ref}^o indican el potencial de referencia acuoso y orgánico respectivamente y $\Delta \phi_{INP}$ indica el potencial de la interface no polarizable. Debido a que la concentración de TPnA en la FO y en la FA son iguales el $\Delta \phi_{INP}$ es igual al potencial estándar de transferencia del TPnA ($\Delta \phi_{TPnA}^{0'}$). Por otro lado, si las concentraciones de Cl^- en las soluciones acuosas donde están los electrodos de referencia son iguales se puede decir que $\Delta E_{ref}^w = \Delta E_{ref}^o$, con lo que se obtiene

$$\Delta_o^w \phi = \Delta E + \Delta \phi_{TPnA}^{0'} \quad (5)$$

Como se observa en el voltamperograma de la **Figura 20**, a medida que aumenta el potencial aplicado, se observa un aumento en la corriente debido a la transferencia del catión desde la fase acuosa a la orgánica hasta que se alcanza un máximo y empieza a disminuir. Esta disminución se debe a que la difusión de la especie transferida desde el seno de la solución no es lo suficientemente rápido para compensar su consumo.

Si la transferencia de la especie cargada es reversible controlada por la difusión de esta hacia la interface, el valor de la corriente de pico se relaciona con la concentración del ion transferido a través de la ecuación de Randles –Sevcik (Bard-Faulkner, 1980- Anabel)

$$I_p = 0,4463zFAc_i \left(\frac{|z|F}{RT} \right)^{1/2} (D\nu)^{1/2} \quad (6)$$

donde I_p es la corriente del pico en el barrido directo, z es la carga del ion transferido, A es el área de la interface líquida en cm^2 , c_i es la concentración del ion en el seno de la solución, D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} y ν es la velocidad de barrido en Vs^{-1} . A partir de esta ecuación se puede calcular el coeficiente de difusión de la especie que se transfiere.

El potencióstato utilizado fue construido en el laboratorio de electroquímica del Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC). Consta de un sistema de compensación automática para evitar el efecto de la caída óhmica debido a la gran resistencia del solvente orgánico. La técnica en la que se basa para la compensación de la

resistencia es en la interrupción de la corriente y el muestreo del potencial interfacial durante la interrupción del circuito (Baruzzi y Ühlken, 1990). Para aplicar la señal de potencial se utilizó un generador de ondas L y P Electrónica Argentina y los voltamperogramas se registraron utilizando una placa de conversión D/A de Computer Boards conectada a una computadora con una placa NI-DAQMX (National Instrument) empleando el software LabView 10.0.0.1 (National Instrument).

Los solventes que se utilizaron fueron: agua ultrapura con LiCl como electrolito soporte para la fase acuosa y 1,2 Dicloroetano (1,2-DCE) como solvente y tetrakis (4-clorofenil) borato de tetrapentilamonio (TPnATPhCIB) como electrolito de soporte para la FO. El agua ultrapura se obtiene de un equipo MilliQ, RiOs 16 de Millipore.

4.2.1.1 Sulfametazina en interfaces líquidas no miscibles

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de SMT, en una primera etapa se midieron las siguientes concentraciones de SMT: 10 μM , 50 μM , 100 μM , 500 μM y 1000 μM y se realizaron las medidas a distintos pH: 1, 2, 4, 6 y 10. Se registraron los voltamperogramas de cada sistema a diferentes velocidades de barrido desde 10 mVs^{-1} hasta 200 mVs^{-1} . Además, con el objetivo de determinar el grado de partición de SMT la FO, se realizó un experimento de agitaciones según se detalla en la **Figura 21**. La FA empleada es una solución de electrolito soporte, en este caso LiCl 1×10^{-2} M, en la cual puede estar presente SMT o no. La FO contiene TPnATCIB como electrolito soporte 1×10^{-2} M en 1,2 DCE como solvente. Se ponen en contacto dos soluciones FA con SMT y FO y se agitan durante 15 minutos para alcanzar los equilibrios de partición. En una primera etapa, se toma una alícuota de cada una de estas fases, sistema I, se procede a cargar la celda y registrar los

voltamperogramas. En el sistema II, la celda se carga con una alícuota de la FO agitada previamente y una alícuota de una FA nueva solo con electrolito soporte con el objetivo de evaluar cuánta SMT se transfiere después de la agitación a la FO. En el sistema III, se toma una alícuota de la FA previamente agitada del sistema inicial y otra alícuota de una FO nueva que no estuvo en contacto con SMT para dilucidar el contenido de SMT que quedó retenido en la FA luego de ser agitada con la FO.

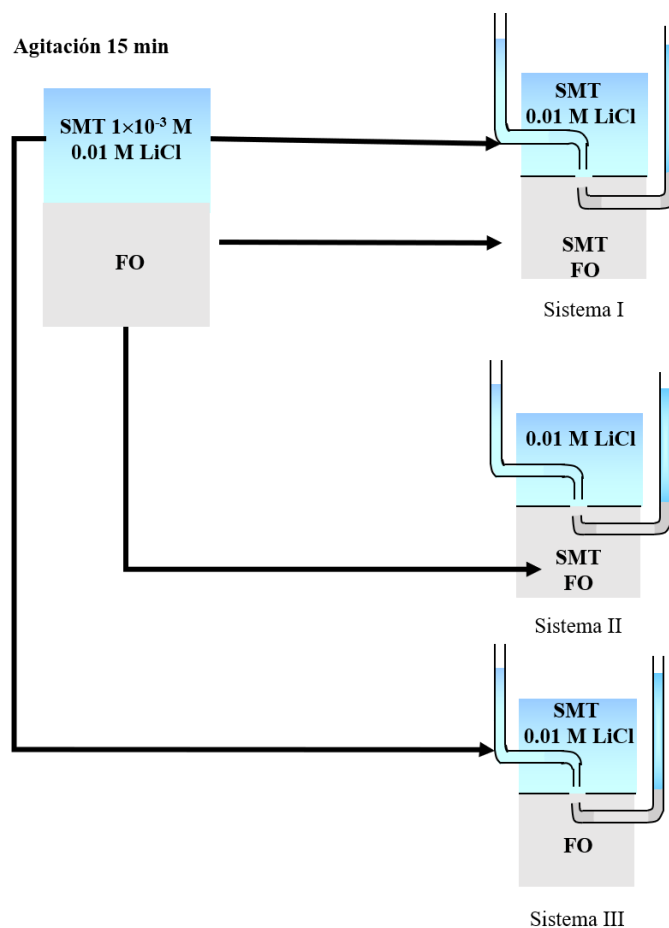


Figura 21. Esquema del experimento realizado para determinar la transferencia de SMT a la FO. FA con SMT agitada durante quince minutos con FO (Sistema I); FO previamente agitado con FA nueva (Sistema II); FA agitada durante quince minutos con FO nueva sin agitar libre de SMT (Sistema III).

4.2.1.2 Sulfametazina con ácidos húmicos

Para estudiar la interacción de SMT con AH se prepararon soluciones de SMT con AH 24 horas previo a las mediciones electroquímicas. Se prepararon concentraciones de SMT (5×10^{-5} M, $5,25 \times 10^{-4}$ M y 1×10^{-3} M) a distintos pH (2, 3 y 4) y concentraciones de AH de 500 mg L^{-1} , 1500 mg L^{-1} y 2500 mg L^{-1} . Con la intención de analizar posibles interacciones entre SMT y AH se realizó un diseño factorial de experimentos. Luego del análisis de los resultados obtenidos se realizó el segundo diseño con 2 factores manteniendo el pH constante en 2 y variando concentraciones de SMT y de AH.

4.2.2 Técnica espectroscópica

Se realizaron espectros de absorbancia del antibiótico en soluciones de distintas concentraciones: $10 \text{ }\mu\text{M}$, $22 \text{ }\mu\text{M}$ y $50 \text{ }\mu\text{M}$ y a distintos valores de pH: 2, 5 y 9. Además, se registraron los espectros de absorbancia de la fase acuosa con SMT previo y posterior a la agitación con la FO a pH 2. Para estos registros se utilizó un espectrofotómetro P&G Instruments Ltd modelo T80+ UV/vis.

Se analizaron los espectros de absorbancia de SMT, AH y SMT*AH para dilucidar si había interacción entre el antibiótico y la fracción de suelo variando concentraciones de ambos compuestos y el pH.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Comportamiento de la SMT

4.3.1.1 Variación del pH

En la **Figura 22** muestra el comportamiento de SMT a pH 2, 4 y 6. Del análisis de los voltamperogramas, variación de I_p^+ y de $E_p^{+/-}$ con la velocidad de barrido, podemos decir que la transferencia ocurre a través de un mecanismo directo controlado por difusión y depende del pH, ya que cambia la fracción de molécula cargada.

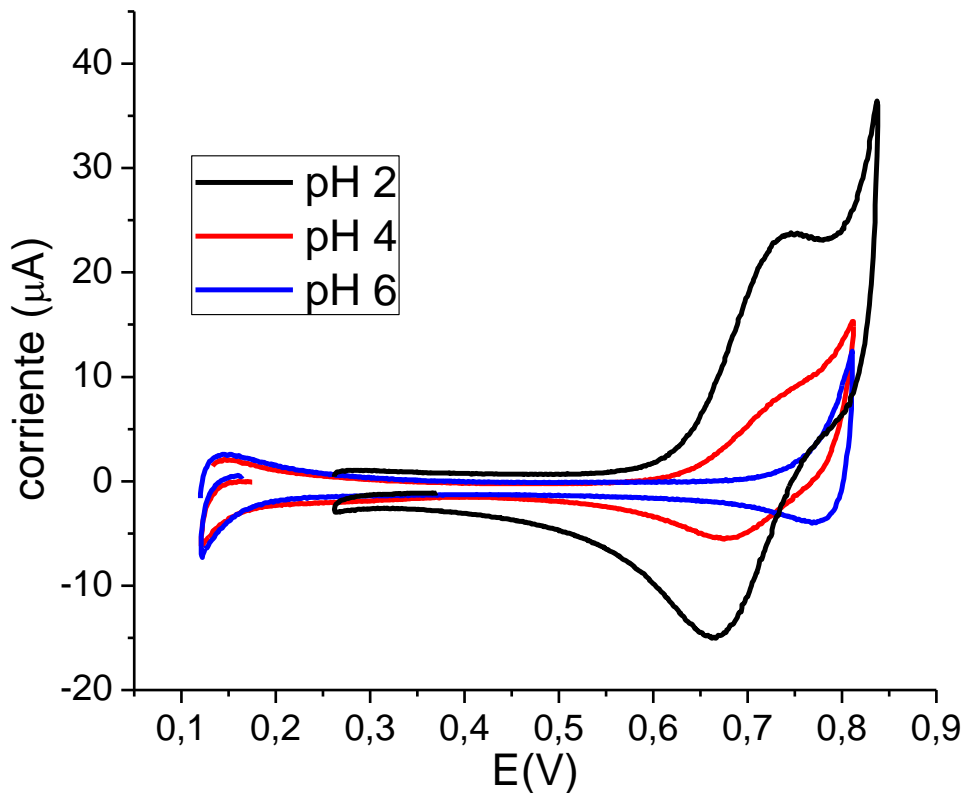


Figura 22. Voltamperogramas de sulfametazina a distintos valores de pH. pH 2 (—), pH 4 (—) y pH 6 (—). FA: $\text{LiCl } 1 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{SMT } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. FO: $\text{TPnATClPhB } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

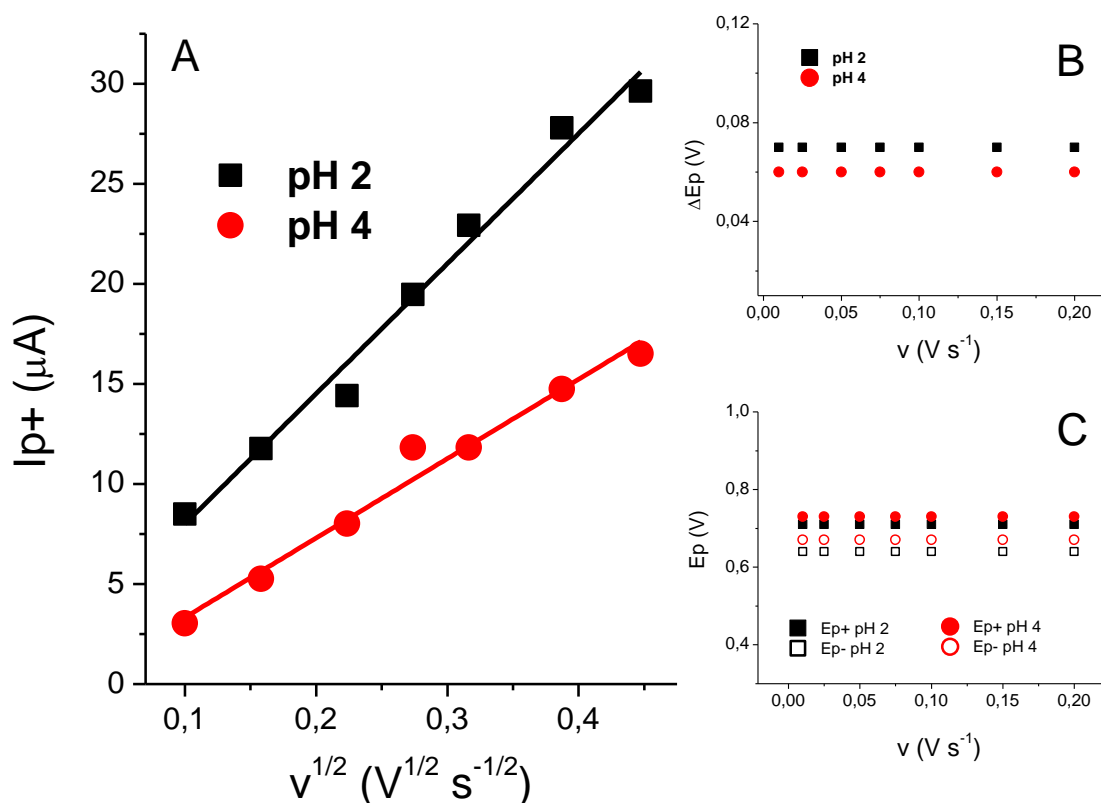


Figura 23. Parámetros de interés obtenidos a partir de los voltamperogramas de la transferencia de Sulfametazina a pH 2 y pH 4 a diferentes velocidades de barrido. FA: LiCl 1×10^{-2} M + SMT 5×10^{-4} M. FO: TPnATClPhB 1×10^{-2} M. A) I_{p+} vs $v^{1/2}$. B) ΔE_p vs v . C) E_p vs v .

En la **Figura 22** se puede observar que la mayor intensidad de señal se obtiene a pH 2, correspondiente a la SMT protonada y a medida que aumenta el pH, baja la respuesta de corriente ya que la fracción de SMT protonada (SMT^+) es menor (ver **Fig. 18**).

Los voltamperogramas de SMT realizados a pH 9 no presentaron señal en la ventana de trabajo, lo que indica que el anión predominante a este valor de pH (SMT^-) no se transfiere. Una vez que el pH de esta solución se volvió a regular a 2, la señal se recuperó y fue similar a la mostrada en la **Figura 22**. Además, se realizaron los ensayos a pH 1 para asegurar que

el 100% del fármaco se encuentre protonado; sin embargo, tampoco se observó respuesta. A diferencia de lo observado con el ensayo a pH 9, al regular el valor de pH 2, no se recuperó la señal, lo que sugiere que la estructura de la molécula se vio afectada por esta condición extrema, probablemente porque se haya degradado y los fragmentos ya no presenten carga o que no se pueda observar su transferencia en la ventana de trabajo.

A partir del análisis de los parámetros voltamétricos de interés, **Figura 23**, se puede concluir que SMT presenta un mecanismo de transferencia directa controlada por la difusión del fármaco desde el seno de la solución a la interfase.

4.3.1.2 Variación de concentración.

En la **Figura 24** se puede observar los voltamperogramas para diferentes concentraciones de SMT y la curva de calibración obtenida (**inset Fig. 24**).

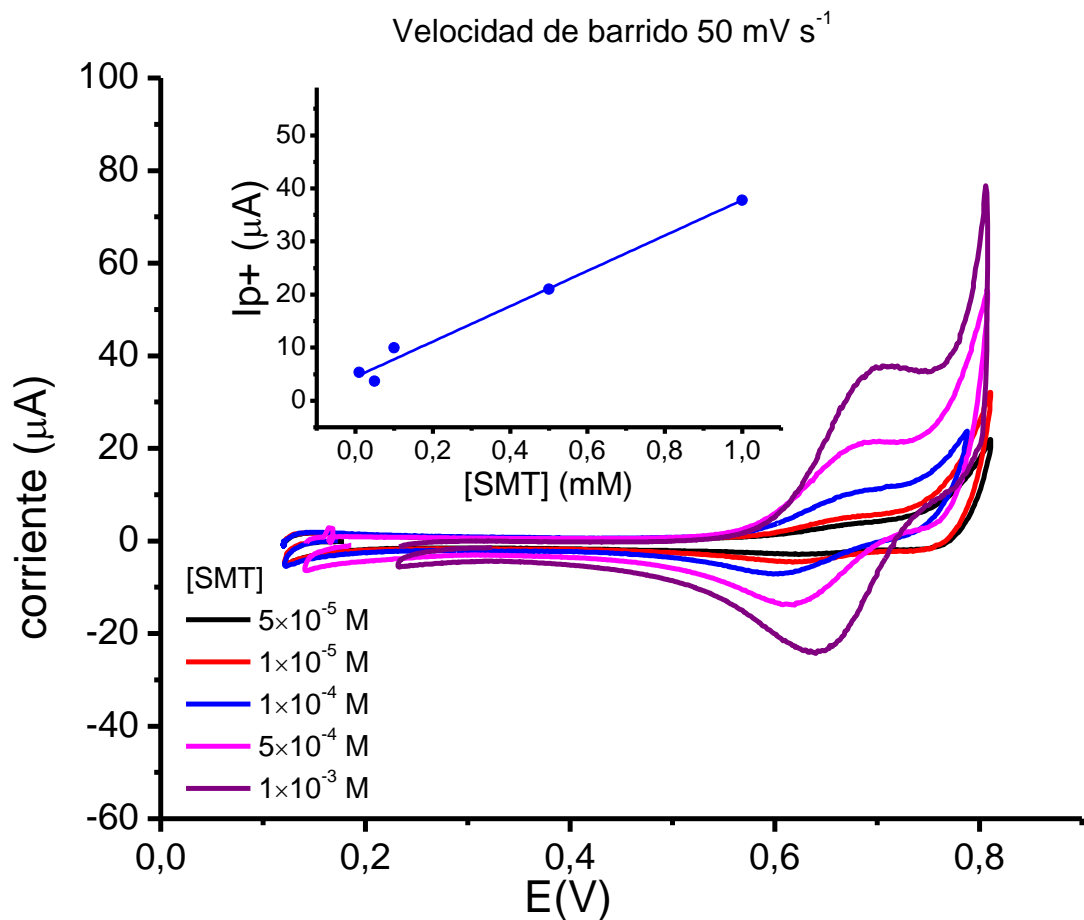


Figura 24. Voltamperogramas de SMT a distintas concentraciones. a pH: 2 FA: LiCl 1×10^{-2} M + SMT 5×10^{-4} M. FO: TPnATCIPhB 1×10^{-2} M. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} . Inset: I_{p+} vs [SMT]. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1}

Como se puede observar, existe un comportamiento lineal entre 5×10^{-5} M y 1×10^{-3} M y a partir de la curva de calibración se calculó el coeficiente de difusión del fármaco utilizando la ecuación de Randles –Sevcik (6), resultando en $7,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, esperado para este tipo de moléculas.

En la **Figura 25** se presentan los espectros UV-Vis de SMT a diferentes concentraciones a pH 2.

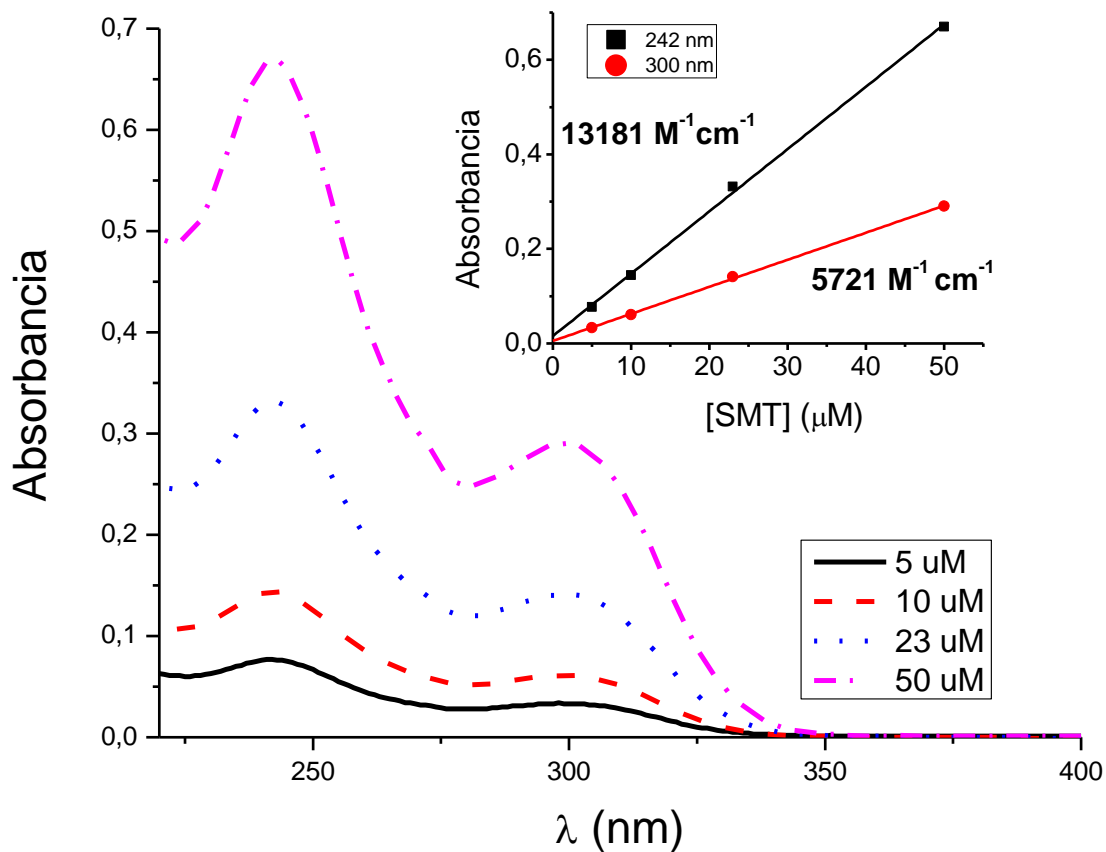


Figura 25. Espectro de absorbancia de SMT a distintas concentraciones a pH=2 en solución acuosa

Se realizaron las curvas de calibración para los dos picos y a partir de las curvas obtenidas se realizaron las regresiones lineales a 242 nm y 300 nm, con las cuales se calcularon los coeficientes de absortividad molar de la SMT: a λ de 242 nm el coeficiente fue de $13181 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y a 300nm fue de $5721 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Con estos resultados se logró obtener el coeficiente de difusión y los coeficientes de absortividad para esta molécula, que es esperado para este tipo de fármaco.

4.3.1.3 Experimento de las agitaciones

En la **Figura 26** se representan los voltamperogramas obtenidos para 3 sistemas I, II y III explicados previamente en la **Figura 21**. Estos voltamperogramas muestran la transferencia de SMT a través de la interface líquido/líquido, en distintas condiciones de agitación de la FA con la FO a pH2 (**Fig. 26**).

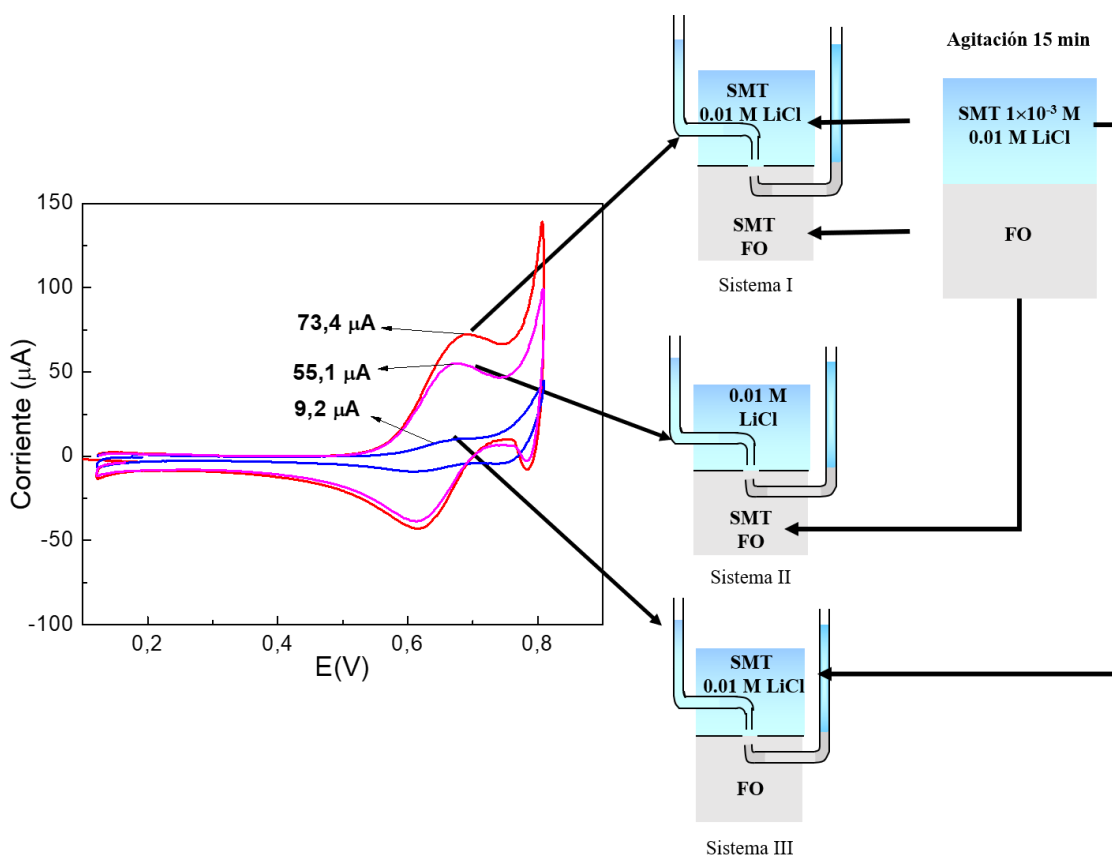


Figura 26. Voltamperogramas de sulfametazina $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ a pH 2. SMT en: Velocidad de barrido 100 mV s^{-1} . Sistema I: SOL A: FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ + SMT $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ SOL B: FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; Sistema II: FA: SOL A, FO: TPnATCIPhB $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, Sistema III: FA: LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ FO: SOL B.

Se puede apreciar claramente las diferencias entre los distintos sistemas. Cuando la SMT en FA está en contacto con la FO (Sistema I), se observa la mayor señal debido a la transferencia del 100% de SMT desde una fase a la otra. En el sistema II, FO previamente agitada con solución de SMT, frente a LiCl sin agitar libre de SMT (Sistema II), se observó una señal de corriente de transferencia, lo que indica que durante la agitación parte de SMT se transfirió a la FO, sin embargo, debido a que la respuesta obtenida es menor a la del Sistema I, podemos decir que no se transfirió la totalidad del antibiótico con la agitación. Parte de la SMT se mantiene en la FA sin migrar a la FO, la señal observada corresponde a esa pequeña fracción en el sistema III que representa lo que queda en la FA cuando se lo pone en agitación. Si bien la SMT se encuentra en FA y FO, tiene preferencia por la FO sobre la FA. La sumatoria de las corrientes del sistema 2 y 3 dan un poco menor a la señal del sistema I porque parte de la SMT⁺ que se particiona sufre un equilibrio ácido-base y parte de la SMT queda en forma neutra por lo que su transferencia no se puede evaluar con exactitud empleando esta técnica, pero nos permitió entender el comportamiento de SMT entre ambas fases.

Conociendo el comportamiento y con el propósito de obtener la constante de partición (K_d), se realizaron espectros de absorbancia de SMT para los mismos sistemas descritos en la **Figura 21**, una FA sin agitación, es decir con el 100% de SMT en FA y después de la agitación con una FO. Los resultados de los espectros de absorbancia se presentan en la **Figura 27**.

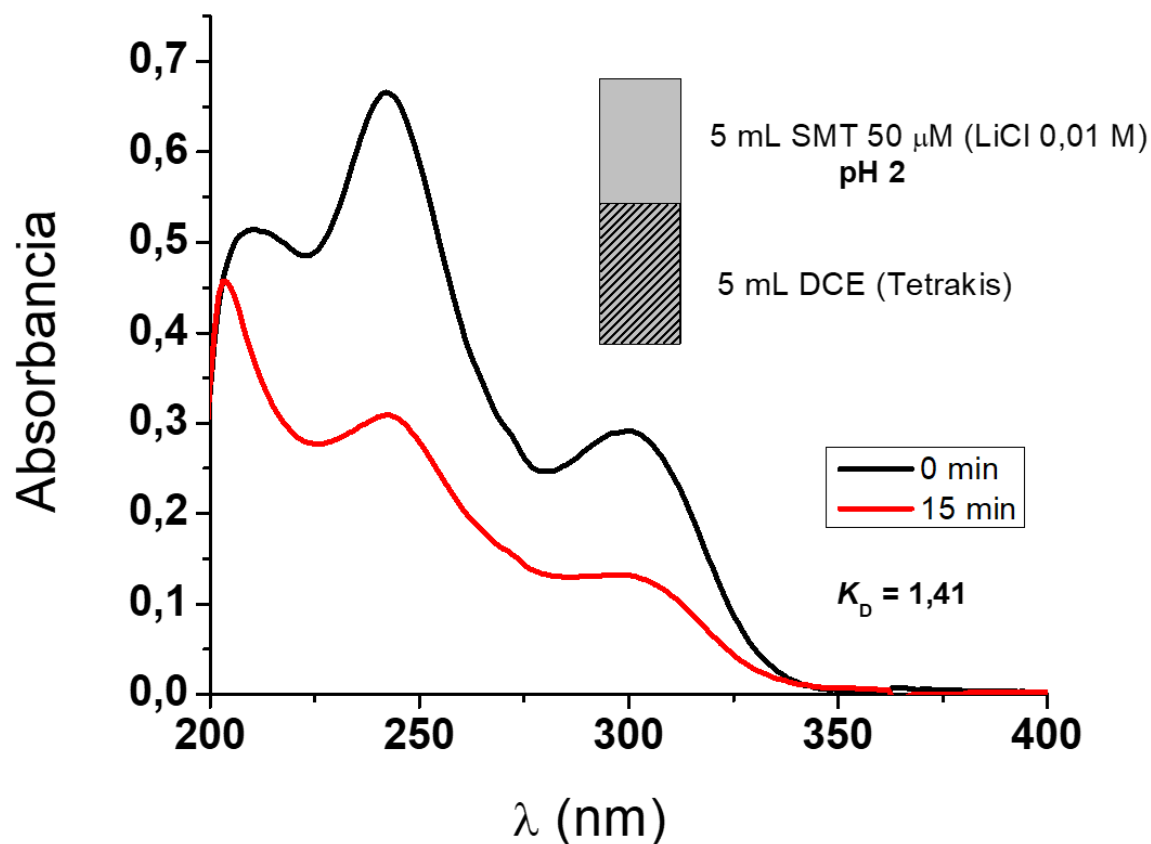


Figura 27. Espectros de absorbancia de SMT 50 μM en fase acuosa. FA: $\text{LiCl } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ + SMT: (negro) Sistema sin agitar. (rojo) Sistema agitado con FO: $\text{TpnATCIPhB } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en DCE durante 15 minutos.

En esta **Figura 27** se pueden observar los espectros de 50 μM de SMT a pH 2, en negro la solución sin agitar y en rojo la solución agitada durante 15 minutos con $\text{TpnATCIPhB } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en DCE. Se realizaron medidas de sistemas agitados a diferentes tiempos desde 5 min a 60 min y se comprobó que luego de 15 minutos no se observó cambio en la señal de absorbancia, con lo cual el sistema alcanza el equilibrio de partición en ese tiempo (datos no mostrados). A partir de los resultados se calculó la constante de partición (K_d) para la reacción:

$$SMT_{FA} \rightleftharpoons SMT_{FO} \quad K_D = \frac{[SMT_{FO}]}{[SMT_{FA}]} \quad (7)$$

Donde:
$$\frac{[SMT_{FO}]}{[SMT_{FA}]} = \frac{A^0 - A^{15}}{A^{15}}$$

El K_d obtenido fue de 1,41, a partir de este valor podemos decir que el 58% de SMT se encuentra en la FO y el 42% permanece en la FA después de la agitación de las fases.

Tanto en técnicas electroquímicas (ITIES) como por espectroscopía, se puede observar que la SMT tiene preferencia por la FO con respecto a la FA.

4.3.2 Interacción de sulfametazina con ácidos húmicos

Cuando los antibióticos se encuentran en el medio ambiente, pueden perturbar la estructura de la comunidad microbiana de diferentes maneras, con efectos directos (a corto plazo) e indirectos (a largo plazo). Los de corto plazo son acciones bactericidas y bacteriostáticas con la consiguiente desaparición de algunas poblaciones microbianas y pueden producir un disturbio al medio. Por su lado, el impacto indirecto incluye el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos y en algunos casos de cepas bacterianas capaces de degradarlas por procesos metabólicos o co-metabólicos (Grenni y col., 2018).

Tabla 9. Experimentos realizados en función del diseño estadístico con 3 factores: pH, [SMT] y [AH].

	[AH] (mg L ⁻¹)											
[SMT] (M)	0	500	1500	2500	0	500	1500	2500	0	500	1500	2500
0			x				x				x	
5x10 ⁻⁵	x		x		x	x		x	x		x	
5,25x10 ⁻⁴	x	x		x	x		x		x	x		x
1x10 ⁻³	x		x		x	x		x	x		x	
	pH 2				pH 3				pH 4			

Se programaron los experimentos con un diseño Box-Behnken para 3 factores: pH, [SMT] y [AH] según la **Tabla 9**. Las cruces representan los experimentos seleccionados de la combinación de los factores según este diseño. El objetivo fue obtener una respuesta en el comportamiento de las distintas concentraciones de SMT, a distintos pH y con distintas cantidades de AH buscando interacciones entre los factores.

Tabla 10. Respuesta de los experimentos realizados con 3 factores

[SMT] con distintas [AH]	pH 2	pH 3	pH 4
5x10 ⁻⁵ M	R	ND	ND
5,25x10 ⁻⁴ M	R	ND	ND
1x10 ⁻³ M	R	ND	ND

ND: no se detecta diferencia entre los tratamientos

R: se observa diferencia en la respuesta de los tratamientos

Los resultados obtenidos para este diseño de 3 factores se resumen en la **Tabla 10**. Como se puede observar, la SMT sólo mostró respuesta a pH 2, debido a la mayor fracción de SMT protonada, responsable de la señal electroquímica. A pH 3 y 4 no hubo respuesta del analito. El cambio de cargas en las moléculas (SMT y AH) con el pH pueden ser las responsables de la respuesta observada. Esta metodología no permite evaluar la interacción de la SMT con AH a pH mayor a 3, por lo que se complementó con espectrofotometría UV-Vis a pH mayores.

A partir de estos resultados, y dado que el pH no podía ser considerado como un factor por la falta de respuesta de SMT, se realizó un diseño central compuesto (DCC) con 2 factores: [SMT] y [AH], a un valor fijo de pH 2.

Tabla 11. Experimentos realizados en función del DCC con 2 factores: [SMT] y [AH] a pH 2.

[SMT] (M)	[AH] (mg L ⁻¹)			
	0	500	1500	2500
0	x	x	x	X
5x10 ⁻⁵	x	x	x	X
5,25x10 ⁻⁴	x	x	x	X
1x10 ⁻³	x	x	x	X

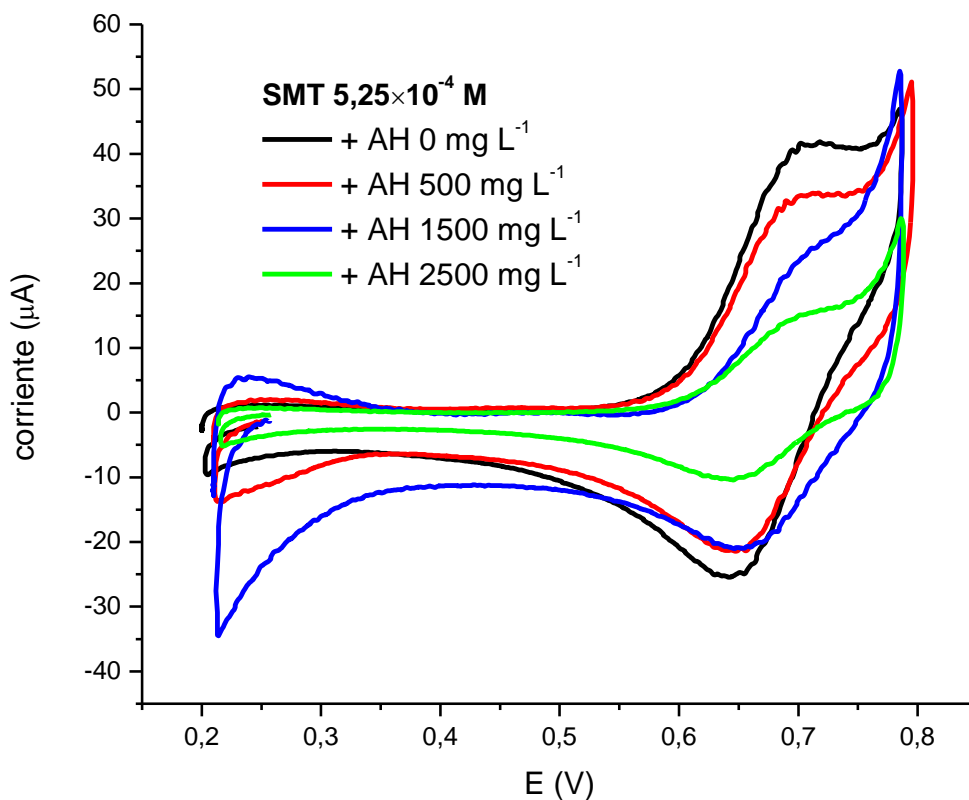


Figura 28. Voltamperogramas de SMT en presencia de diferentes concentraciones de AH: 0 mg (—); 500 mg L⁻¹ (—); 1500 mg L⁻¹ (—); 2500 mg L⁻¹ (—). FA: SMT 5,25×10⁻⁴M + LiCl 1×10⁻² M + AH x mg L⁻¹. FO: TPnATClPhB 1×10⁻² M. pH 2 velocidad de barrido 100 mV s⁻¹

En la **Figura 28** se muestran los voltamperogramas obtenidos a una 5,25×10⁻⁴ de SMT en presencia de diferentes concentraciones de AH, según el diseño 2. Se puede observar cómo disminuye la corriente pico a medida que aumenta la concentración de AH. Esto quiere decir que hay una fracción menor de SMT libre en FA para transferirse a la FO lo que indica que parte del antibiótico queda retenido en FA por su interacción con el AH. Para las otras concentraciones de SMT se observa el mismo comportamiento.

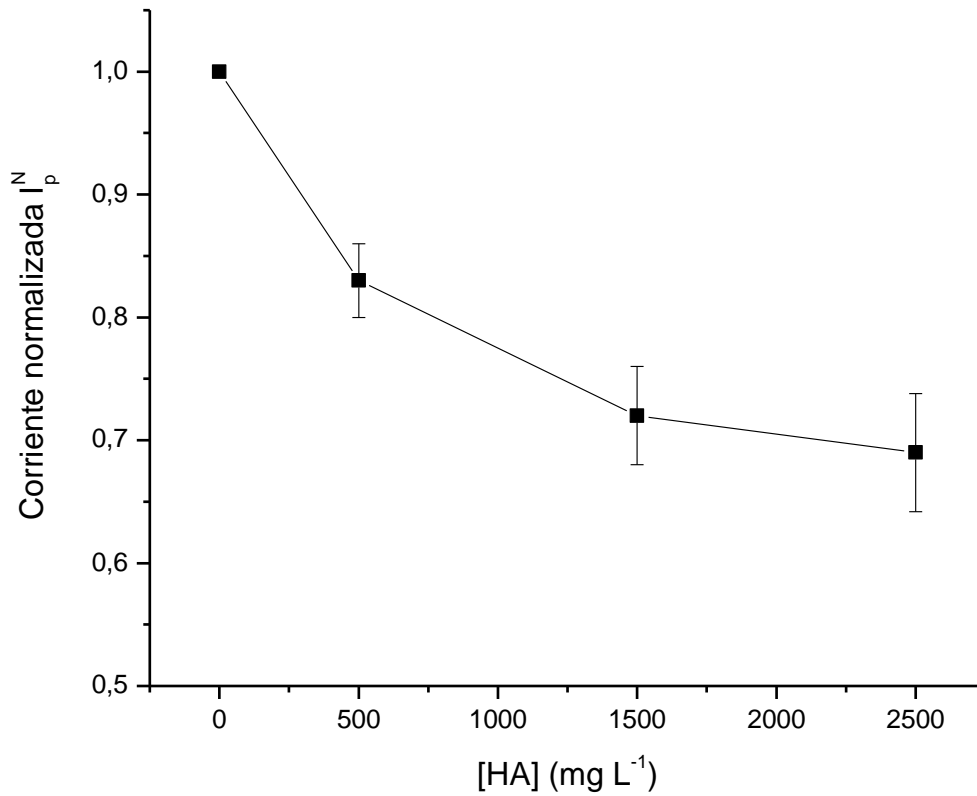


Figura 29. Variación de I_p^+ normalizada promedio en función de la concentración de AH. Cada valor es un promedio de todas las velocidades de barrido normalizadas.

En la **Figura 29** se representa la corriente normalizada (I_p^N) en función de la concentración de AH. Esta señal de corriente está normalizada respecto a la velocidad de barrido y a la concentración de SMT, considerando el 100% de transferencia al sistema sin AH presente en la FA (**Tabla 11**).

$$I_p^N = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_p}{I_p^0} \right) \quad (8)$$

donde I_p^0 , I_p representan la corriente pico de SMT en ausencia y presencia de AH, respectivamente obtenidas a i velocidades distintas de barrido y j concentraciones distintas de SMT utilizadas en los experimentos.

Se puede observar que la corriente disminuye a medida que la concentración de AH aumenta hasta llegar a valores prácticamente constantes. Según lo reportado por Guo y col. (2016), los AH tienen alta capacidad de sorción no lineal de SMT, probablemente por su superficie heterogénea. El pH y la fuerza iónica tienen un efecto notable en la sorción de SMT, lo que puede deberse a que el principal mecanismo de sorción es el intercambio iónico y la interacción π - π . Además, según un análisis FTIR y ^{13}C -NMR mostraron que los grupos aminos de la SMT eran los sitios de sorción activos para la interacción con AH, mientras que el grupo carboxilo y la estructura O-alquilo del AH interactuaban con SMT a través de la interacción electrostática y enlaces puente H.

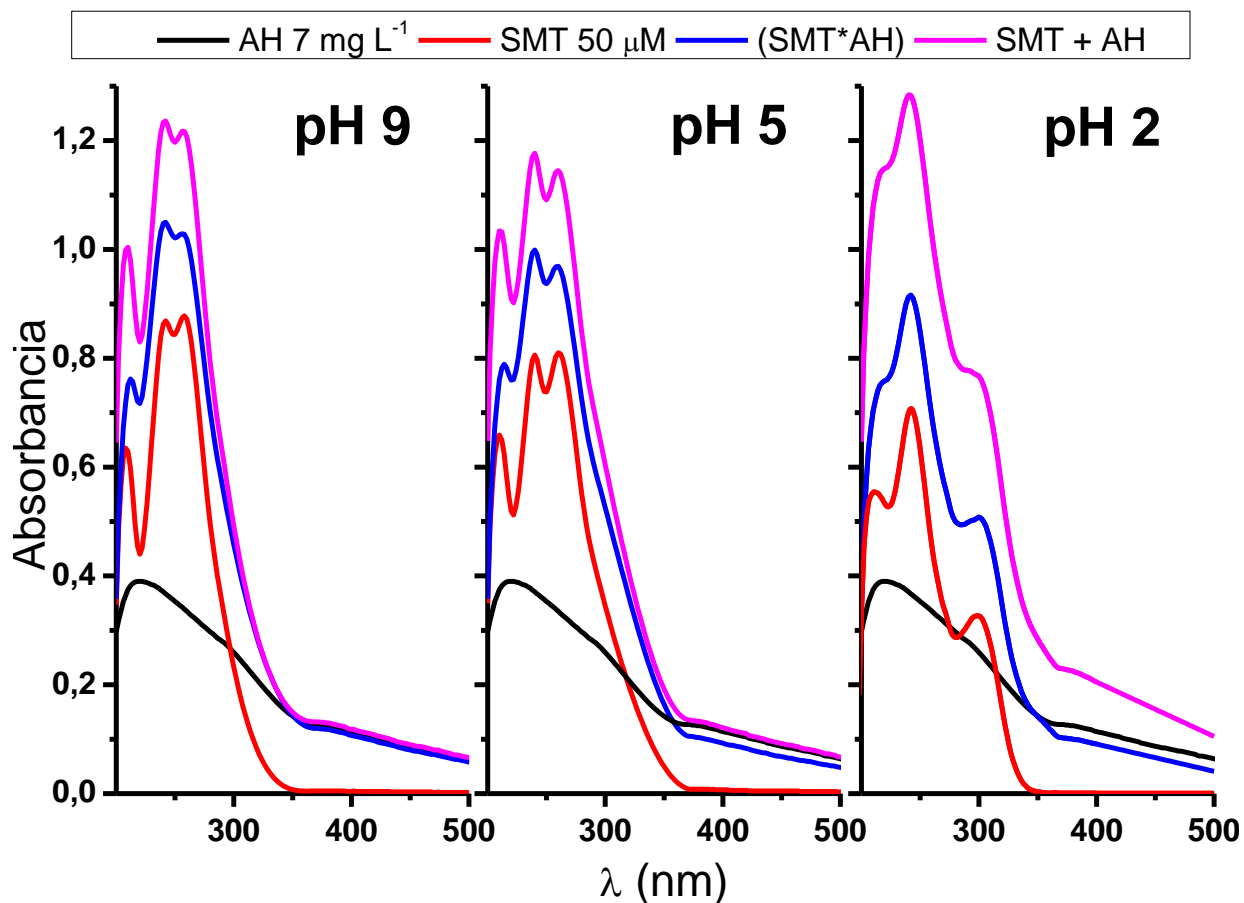


Figura 30. Espectros de absorbancia a pH 9, pH 5 y pH 2 de SMT 50 μM (curva roja), AH 7 mg L^{-1} (curva negra), SMT 50 μM con AH 7 mg L^{-1} (curva azul) y suma de absorbancia entre el espectro de SMT 50 μM y espectro AH 7 mg L^{-1} (curva magenta)

En la **Figura 30** se observan los espectros de absorbancia SMT y AH a pH 9, pH 5 y pH 2 C de SMT con AH, de AH y SMT individuales y de la suma algebraica de los espectros de las especies individuales. Este comportamiento responde a inferir que la SMT interacciona con AH dado que el espectro de absorbancia de la mezcla de SMT con AH es diferente al de la curva SMT+AH (magenta), ya que se realizó sumando algebraicamente los espectros del AH y la SMT (**Fig. 30**). Para poder dilucidar si existe interacción entre ambos compuestos, se realiza el espectro de cada especie individual (AH negra; SMT roja) la suma algebraica de estos espectros (magenta) corresponde a lo que se esperaría de una mezcla de ambas

soluciones si es que las moléculas no interactúan entre sí, es decir no modifican su entorno electrónico, por ende, las transiciones electrónicas que dan origen a la señal registrada son iguales a la de las moléculas individuales. En este caso, el espectro obtenido de la mezcla de ambos compuestos (curva azul) es diferente a la sumatoria de espectros, por lo que podemos decir que, si hay interacción entre AH y SMT, confirmando lo observado con la voltametría cíclica.

Por otra parte, para longitud de onda mayores a 350 nm se observa una menor absorbancia de la mezcla STM*AH y esta diferencia observada muestra una dependencia con el pH de la solución, por lo que el pH puede considerarse en factor determinante de la interacción.

Los AH se consideran macromoléculas que poseen gran afinidad y capacidad de sorción de contaminantes orgánicos. Los resultados del presente estudio demostraron la importancia de AH como fase sorbente para SMT, lo mismo fue reportado por otros autores (Guo y col., 2016). Un estudio que analiza la interacción de SMT con el tiempo reportó una degradación mayor al 90% para la SMT de 35 días en el estiércol de cerdo (Selvam y Wong, 2017).

La aplicación agronómica de PC en suelos agrícolas se realiza sobre cultivos que no se utilizan para consumo directo, se realiza después de permanecer en las lagunas de estabilización por más de 120 días, y considerando que en 35 días se degrada en su mayor proporción, no significaría un riesgo mayor hacia la salud humana o para el ambiente. Sin embargo, existe evidencia de residuos tanto en las lagunas de estabilización como en suelos aplicados (Kim y col., 2010; Herrero y Gil 2008).

4.4 Conclusiones

Dadas las características ácido-base de la SMT el comportamiento electroquímico depende del pH, en este sistema solo se observa la transferencia del catión, por lo que la respuesta electroquímica en ITIES se ve a pH menores a 3. El mecanismo de transferencia es directo controlado por difusión. A partir de la curva de calibración se calculó un coeficiente de difusión para la especie catiónica: $7,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Se observa una preferencia de la SMT por el solvente orgánico tanto en experimentos electroquímicos como en los espectroscópicos. A partir de los experimentos espectroscópicos se calculó el K_d igual a 1,41 en dicloroetano:agua

Según los resultados obtenidos, podemos decir que SMT queda retenida por interacción con los AH, evitando su transferencia a la fase orgánica. La distribución de contaminantes orgánicos como la SMT entre la fracción sólida y la solución de suelo tiene una importancia fundamental en el transporte y destino de dichas sustancias, ya que la MO (incluyendo a los AH) presente en ambientes terrestres y acuáticos participan activamente en la fijación de contaminantes e influyen fuertemente en su distribución. Por este motivo, se recomienda monitorear tanto el suelo como las napas cercanas al sector productivo para detectar la posible acumulación de este antibiótico, ya que es de esperar que una fracción de la SMT que se libera en los purines quede retenida en el suelo por su asociación con los AH.

Capítulo 5: Conclusiones generales y futuras líneas de investigación

5.1 Conclusiones generales

La caracterización de los principales parámetros fisicoquímicos y biológicos de interés agronómico de los purines de cerdo permite definir el destino y la dosis adecuada de estos subproductos como enmienda orgánica en suelos agrícolas, y se considera una práctica adecuada, eficaz y sustentable desde el punto de vista ambiental. La contención de este subproducto en sistemas de lagunas es relativamente económico y factible para estabilizar estos efluentes.

En este trabajo se logró:

- Caracterizar la composición de los PC a un amplio número de productores de la provincia de Córdoba a través de parámetros fisicoquímicos y biológicos de interés agronómico.
- Analizar las correlaciones que existen entre los parámetros determinados, con el fin de que en un futuro se pueda estimar el contenido de ciertos nutrientes cuando no sea posible llevar muestras a un laboratorio antes de cada aplicación.
- Analizar un sistema de lagunas de estabilización en serie en función de parámetros fisicoquímicos y biológicos.
- Dilucidar diferencias en los contenidos de los parámetros en el sistema de lagunas en serie en función del tiempo de estabilización para analizar la mejor opción de aplicación en función del destino.

- Plasmar el efecto de la aplicación de los PC en parámetros de interés en suelos típicos de la provincia de Córdoba, comparando suelos con largos períodos de aplicación y campos con una única aplicación.
- Analizar el comportamiento de SMT, antibiótico ampliamente utilizado en los sistemas pecuarios, por técnicas electroquímicas y espectrofotometría.
- Caracterizar la interacción de SMT con AH por técnicas electroquímicas y espectrofotometría UV-Vis.

A partir de estos resultados, se realizó un aporte al conocimiento sobre la composición de los purines, el método de estabilización y el efecto en el suelo luego de su aplicación en la región, temática de interés fundamental para el buen uso de esta práctica. A partir de lo desarrollado en este trabajo es posible brindar información a los productores sobre cómo usar el subproducto pecuario lo que permite cerrar ciclos de nutrientes a nivel predial, reconociendo el contenido nutricional de los PC como fertilizante en la producción agrícola, lo que se traduce en una gran ventaja, ya que, al mismo tiempo, implica la disminución de fertilizantes sintéticos. Además, se aporta información sobre el comportamiento de la SMT con HA de suelos agrícolas.

5.2 Futuras líneas de investigación

La composición de PC es variable. Las aplicaciones de estos en los sistemas productivos se realizan regularmente, pero los análisis físicos y químicos no se pueden realizar en cada aplicación al suelo. A través de análisis de correlación en un mismo establecimiento se podría comprobar un parámetro que sea sencillo de medir a campo, como por ejemplo la CE, para poder brindar al productor la manera de estimar el contenido nutricional del subproducto que se está por

aplicar, principalmente de N y P. Existen antecedentes en otras regiones que demuestran que el uso del conductímetro a campo es una buena herramienta para conocer in situ el contenido de N, K y P del PC para poder calcular el volumen de aplicación según la dosis de nitrógeno programada.

Con respecto al manejo de PC, existen antecedentes locales que mejoran la eficiencia en la aplicación de este, como su incorporación al suelo y acidificación para evitar pérdidas significativas de nutrientes. Se deben seguir profundizando y analizando posibles métodos de aplicación en la región que sean factibles de adoptar, para disminuir la pérdida de nutrientes por procesos de volatilización y lixiviación que impactan de manera negativa al ambiente. A nivel internacional, existen estudios para la obtención de fertilizantes de NH_4 y P a partir de los PC, que pueden utilizarse para evitar la sobresaturación de compuestos en zonas aledañas al establecimiento porcino, ya que este producto final se puede comercializar en distintos sistemas agrícolas.

La combinación de drogas veterinarias utilizadas en los sistemas productivos es amplio e intensivo y si bien se ha determinado que su riesgo es escaso, se debe comenzar a considerar ya que hay un gran incremento de sistemas pecuarios de producción intensivos. El uso de estos fármacos podría ocasionar alergias, resistencia a patógenos, residuos en el suelo y agua como también resistencia en microorganismos en el ambiente. Actualmente, se consideran contaminantes emergentes, dado que se desechan en gran cantidad en este tipo de producciones. Se deben identificar los fármacos con mayor riesgo ambiental, y analizar las posibles consecuencias de su uso, como la bioacumulación tanto en suelo como en agua circundante, principalmente en las zonas más críticas del predio, ya sea por condiciones topográficas de relieve y el nivel de napas, como por la aplicación continua del PC, con el fin de encontrar las mejores opciones de manejo que disminuyan los problemas ambientales. Una de las líneas de investigación

que se desprenden de este trabajo es la posibilidad de poder cuantificar estos antibióticos empleando técnicas electroquímicas en sistemas de microinterfaces, lo que permite detectar estos compuestos en muy bajas concentraciones (nanomolar).

Bibliografía

Abbassi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Escudíé, R. (2012). Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource technology*, *111*, 55-61.

American Public Health Association. APHA (2001) Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods. *American Public Health Assoc.: Washington, DC*.

Anuario 2018. Porcinos. Dirección Nacional de Producción Ganadera. Distribución del stock porcino por provincia. Ministerio de Agroindustria. Argentina, 2018.

Aust, M. O., Godlinski, F., Travis, G. R., Hao, X., McAllister, T. A., Leinweber, P. y Thiele-Bruhn, S. (2008). Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle. *Environmental Pollution*, *156*(3), 1243-1251.

Baruzzi, A. M., y Ühlken, J. (1990). Current interruption potentiostat for elimination of the IR drop in four-electrode systems. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, *282*(1-2), 267-273.

Biau, A., Santiveri, F., Mijangos, I., y Lloveras, J. (2012). The impact of organic and mineral fertilizers on soil quality parameters and the productivity of irrigated maize crops in semiarid regions. *European Journal of Soil Biology*, *53*, 56-61.

Bicudo, J. R., Safley Jr, L. M., y Westerman, P. W. (1999). Nutrient content and sludge volumes in single-cell recycle anaerobic swine lagoons in North Carolina. *Transactions of the ASAE*, *42*(4), 1087.

Boitt, G., Schmitt, D. E., Gatiboni, L. C., Wakelin, S. A., Black, A., Sacomori, W., ... y Condron, L. M. (2018). Fate of phosphorus applied to soil in pig slurry under cropping in southern Brazil. *Geoderma*, *321*, 164-172.

Bolado Rodríguez, S., García Sinovas, D., y Álvarez Benedí, J. (2010). Application of pig slurry to soils. Effect of air stripping treatment on nitrogen and TOC leaching. *Journal of environmental management*, 91(12), 2594-2598.

Bolsa de Cereales de Córdoba (2020). Cálculos finales de producción Maíz 2019/2020 en Córdoba, <https://www.bccba.org.ar/wp-content/uploads/2020/09/Informe-N%C2%B0-256-final-maiz-Cordoba.pdf>

Bonmatí, A., y Magrí, A. (2008). Las tecnologías aplicables en el tratamiento de los purines: un elemento clave para mejorar la gestión. *Informe para la mejora de la gestión de los purines en Catalunya. CADS. Consell Assessor Desenvolupament Sostenible. Generalitat de Catalunya*, 140-163.

Boxall, A. B. A., Fogg, L. A., Blackwell, P. A., Blackwell, P., Kay, P., Pemberton, E. J., y Croxford, A. (2004). Veterinary medicines in the environment. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 1-91.

Bray, R. H., y Kurtz, L. T. (1945). Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil science*, 59(1), 39-46.

Brockmann, D., Hanhoun, M., Négri, O., y Hélias, A. (2014). Environmental assessment of nutrient recycling from biological pig slurry treatment—Impact of fertilizer substitution and field emissions. *Bioresource technology*, 163, 270-279.

Brunori, J., Fazzoni, R., y Figueroa, M. E. (2012). Buenas prácticas pecuarias para la producción y comercialización porcina familiar (No. Q02/4). Ministerio de Agricultura de la República Argentina, Buenos Aires (Argentina) FAOINTA.

Buenas Prácticas Pecuarias (BPP) para la producción y comercialización porcina familiar. (2012). XII Manejo Medio ambiental

Burton, F. L., y Tchobanoglous, G. (Eds.). (1995). *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización* (pp. 53-103). McGraw-Hill.

Campagnolo, E. R., Johnson, K. R., Karpati, A., Rubin, C. S., Kolpin, D. W., Meyer, M. T., Esteban, J. E., Currier, R. W., Smith, K., Thu, K. M., McGeehin, M. (2002). Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations. *Science of the Total Environment*, 299(1-3), 89-95.

Cela, S., Santiveri, F., y Lloveras, J. (2011). Residual effects of pig slurry and mineral nitrogen fertilizer on irrigated wheat. *European Journal of Agronomy*, 34(4), 257-262.

Ceretta, C. A., Giroto, E., Lourenzi, C. R., Trentin, G., Vieira, R. C. B., Brunetto, G. (2010). Nutrient transfer by runoff under no tillage in a soil treated with successive applications of pig slurry. *Agriculture, ecosystems & environment*, 139(4), 689-699.

da Rocha Junior, P. R., Pires, F. R., Lima, M. M., Menezes, J. F. S., y Viana, D. G. (2017). How does pig slurry fertilization influence percolated water and runoff erosion? A study of the soybean cycle in Brazilian Cerrado soil. *Catena*, 157, 205-212.

da Silva Oliveira, D. M., de Lima, R. P., Barreto, M. S. C., Verburg, E. E. J., y Mayrink, G. C. V. (2017). Soil organic matter and nutrient accumulation in areas under intensive management and swine manure application. *Journal of soils and sediments*, 17(1), 1-10.

De Vries, J. W., Aarnink, A. J., Groot Koerkamp, P. W., y De Boer, I. J. (2013). Life cycle assessment of segregating fattening pig urine and feces compared to conventional liquid manure management. *Environmental science & technology*, 47(3), 1589-1597.

Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M., y Robledo, C. W. (2018). InfoStat. Centro de Transferencia InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

Dionisi, C. P., Mignone, R. A., Rubenacker, A. I., Pfaffen, V., Bachmeier, O., Campitelli, P. A., ... y Juarez, A. V. (2020). Monitoring of physicochemical parameters of soils after applying pig slurry. Analysis of its application in short and long periods in the province of Córdoba, Argentina. *Microchemical Journal*, 159, 105545.

Dominguez Oliver, S. G., y Faz Cano, A. (2009). Sustainable use of pig slurry, with and without treatment, as an amendment organic in almond crop. In *Advances in studies on desertification*, Murcia 16-18 September, 2009.

Fangueiro, D., Pereira, J. L., Fraga, I., Surgy, S., Vasconcelos, E., y Coutinho, J. (2018). Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in a Mediterranean double cropping system: agronomic effect and gaseous emissions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 267, 87-99.

Gabriel, K. R. (1971). The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, 58(3), 453-467.

García, K., Charlón, V., Cuatrín, A., Taverna, M., Walter, E. (2008). Determinación de las eficiencias de remoción de contaminantes logradas por un sistema de tratamiento de efluentes generados en tambos. In *Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua*. 2. 2008 11 5-7, 5 al 7 de noviembre de 2008. Córdoba. AR.

Girault, H. H. (1993). Charge Transfer across Liquid—Liquid Interfaces. In *Modern Aspects of Electrochemistry* (pp. 1-62). Springer, Boston, MA.

GITEP (Grupo de Intercambio Tecnológico de explotaciones Porcinas). 2006. Manual de capacitación en producción porcina. Disponible en: <http://www.gitep.com.ar/pdf/anuario2006.pdf> [consulta: 26/04/2010].

Gobierno de la Provincia de Córdoba - Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos. - Gestión y aplicación agronómica de residuos pecuarios de la Provincia de Córdoba. Resolución Ministerial 29/2017. <http://secretariadeambienteycambioclimatico.cba.gov.ar/wp-content/uploads/2017/10/Resolucion-29.pdf>.

Gómez-Garrido, M., Martínez-Martínez, S., Faz Cano, Á., Büyükkilif-Yanardag, A., y Arocena, J. M. (2014). Soil fertility status and nutrients provided to spring barley (*Hordeum distichon* L.) by pig slurry. *Chilean journal of agricultural research*, 74(1), 73-82.

Grenni, P., Ancona, V., y Caracciolo, A. B. (2018). Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchemical Journal*, 136, 25-39.

Guerrero, C., Moral, R., Gomez, I., Zornoza, R., y Arcenegui, V. (2007). Microbial biomass and activity of an agricultural soil amended with the solid phase of pig slurries. *Bioresource Technology*, 98(17), 3259-3264.

Guo, X., Tu, B., Ge, J., Yang, C., Song, X., y Dang, Z. (2016). Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid. *Journal of Environmental Sciences*, 43, 208-215.

Hernández García, D. (2006). Utilización del purín de cerdo como enmienda orgánica en suelos degradados: valoración agronómica y ambiental.

Hernández, D., Polo, A., y Plaza, C. (2013). Long-term effects of pig slurry on barley yield and N use efficiency under semiarid Mediterranean conditions. *European journal of agronomy*, 44, 78-86.

Herrero M. A., Rebuelto M., Fortunato S. y Korol S. E. (2016). Resistencia a antibióticos de cepas de *Escherichia coli* aisladas de efluentes de predios lecheros de Buenos Aires, Argentina. *Revista de medicina veterinaria*, Vol. 97, N° 3: 11 – 15. ISSN 1852-771X

Herrero, M. A., y Gil, S. B. (2008). Consideraciones ambientales de la intensificación en producción animal. *Ecología austral*, 18(3), 273-289.

Kay, P., Blackwell, P. A., y Boxall, A. B. (2005). Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. *Chemosphere*, 60(4), 497-507.

Kim, S. C., Davis, J. G., Truman, C. C., Ascough II, J. C., y Carlson, K. (2010). Simulated rainfall study for transport of veterinary antibiotics—mass balance analysis. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 836-843.

Loehr, R. C. (1967). Effluent quality from anaerobic lagoons treating feedlot wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 384-391.

Lourenzi, C. R., Ceretta, C. A., Silva, L. S. D., Trentin, G., Giroto, E., Lorensini, F., ... y Brunetto, G. (2011). Soil chemical properties related to acidity under successive pig slurry application. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35, 1827-1836.

Lowrance, R., y Hubbard, R. K. (2001). Denitrification from a swine lagoon overland flow treatment system at a pasture–riparian zone interface. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 617-624.

Makara, A., y Kowalski, Z. (2015). Pig manure treatment and purification by filtration. *Journal of environmental management*, 161, 317-324.

Miretti, M. C., Pilatti, M. A., Lavado, S., y Imhoff, S. D. C. (2012). Historia de uso del suelo y contenido de micronutrientes en Argiudoles del centro de la provincia de Santa Fe (Argentina).

Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Rufete, B., Paredes, C. (2005). Characterisation of the organic matter pool in manures. *Bioresour. Technol.* 96: 153-158.

Murphy, J. A. M. E. S., y Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27, 31-36.

Owusu-Twum, M. Y., y Sharara, M. A. (2020). Sludge management in anaerobic swine lagoons: A review. *Journal of Environmental Management*, 271, 110949.

Parera, J., Domingo, F., Mallol, C., y Canut, N. (2010). Adaptación del uso de la conductividad eléctrica (CE) para determinar de forma rápida el contenido en nutrientes del purín porcino en Catalunya. In *International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste. Barcelona* (pp. 67-76).

Pegoraro, V., Cazorla, C., Bachmeier, O., Baigorria, T., Boccolini, M., Ortiz, J., ... y Zubillaga, M. (2020). Impacts of different pig slurry application methods on soil quality indicators in a maize-soybean cropping sequence in the sub-humid pampas of Argentina. *International journal of recycling organic waste in agriculture*, 9(3), 259-272.

Peralta, J. M. (2005). Recomendaciones técnicas para la gestión ambiental en el manejo de purines de la explotación porcina. *Colección Libros INIA-Instituto de Investigaciones Agropecuarias*.

Pexas, G., Mackenzie, S. G., Wallace, M., y Kyriazakis, I. (2020). Environmental impacts of housing conditions and manure management in European pig production systems through a life cycle perspective: A case study in Denmark. *Journal of Cleaner Production*, 253, 120005.

Pinheiro, A., Albano, R. M. R., Alves, T. C., Kaufmann, V., y da Silva, M. R. (2013). Veterinary antibiotics and hormones in water from application of pig slurry to soil. *Agricultural water management*, 129, 1-8.

Plaza, C., Senesi, N., García-Gil, J. C., Brunetti, G., D'Orazio, V., y Polo, A. (2002). Effects of pig slurry application on soils and soil humic acids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(17), 4867-4874.

Plaza-Bonilla, D., Cantero-Martínez, C., Bareche, J., Arrúe, J. L., Lampurlanés, J., y Álvaro-Fuentes, J. (2017). Do no-till and pig slurry application improve barley yield and water and nitrogen use efficiencies in rainfed Mediterranean conditions?. *Field Crops Research*, 203, 74-85.

Reymond, F., Fermín, D., Lee, H. J., y Girault, H. H. (2000). Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications. *Electrochimica acta*, 45(15-16), 2647-2662.

Reymond, F., Girault, H. H., Steyaert, G., Carrupt, P. A., y Testa, B. (1996). Mechanism of Transfer of a Basic Drug across the Water/1, 2-Dichloroethane Interface: The case of quinidine. *Helvetica chimica acta*, 79(1), 101-117.

Rice, A., Baird E.W. y Eaton R.B., Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 23th edition, Washington, 2017.

Richards, L. A. (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils* (Vol. 78, No. 2, p. 154). LWW.

Riva, J. S., Juárez, A. V., y Yudi, L. M. (2010). Prometrine–Humic Acids Interactions Studied at a Water/1, 2-Dichloroethane Interface. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 22(4), 413-418.

Sánchez, M. 2001. Utilización agrícola del estiércol licuado de Ganado porcino: método rápido de determinación del valor fertilizantes. Establecimiento de las bases para el diseño de un óptimo plan de fertilización. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.

Sánchez, M., y González, J. L. (2005). The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation. *Bioresource technology*, 96(10), 1117-1123.

Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R., y Vanni, G. (1997). Laboratory studies on the application of wheat straw and pig slurry to soil and the resulting environmental implications. *Agriculture, ecosystems & environment*, 61(1), 35-43.

Scherer, E. E., Baldissera, I. T., y Nesi, C. N. (2007). Chemical properties of a red latosol under no-tillage and swine manure utilization. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(1), 123-131.

Selvam, A., y Wong, J. W. C. (2017). Degradation of antibiotics in livestock manure during composting. *Current developments in biotechnology and bioengineering*, 267-292.)

Sieling, K., Ni, K., y Kage, H. (2014). Application of pig slurry—first year and residual effects on yield and N balance. *European journal of agronomy*, 59, 13-21.

Sørensen, P., y Amato, M. (2002). Remineralisation and residual effects of N after application of pig slurry to soil. *European Journal of Agronomy*, 16(2), 81-95.

Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., y Loeppert, R. H. (Eds.). (1996). *Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods* (Vol. 14). John Wiley & Sons.

Sposito, G. (2004). *The surface chemistry of natural particles*. Oxford University Press on Demand.

Szoegi, A. A., Vanotti, M. B., y Hunt, P. G. (2015). Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management*, 157, 1-7.

Tang, T., Yang, C., Wang, L., Jiang, X., Dang, Z., y Huang, W. (2018). Complexation of sulfamethazine with Cd (II) and Pb (II): implication for co-adsorption of SMT and Cd (II) on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11576-11583.

Taverna, M. A., Garcia, K. E., y Adorni, M. B. (2014). Procedimiento de muestreo de efluentes líquidos y residuos sólidos orgánicos generados en el tambo. *Ediciones INTA*.

Tolls, J. (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental science & technology*, 35(17), 3397-3406.

Wang, Z., Jiang, Y., Wang, S., Zhang, Y., Hu, Y., Hu, Z. H., ... y Zhan, X. (2020). Impact of total solids content on anaerobic co-digestion of pig manure and food waste: Insights into shifting of the methanogenic pathway. *Waste Management*, 114, 96-106.

Wrigley, R. J., y May, P. B. (1992, January). Potential Utility of Feedlot Manure as a Soil Amendment and Promoter of Plant Growth. In *Nat. Conf. Publ. Inst. Engrs, Aust* (Vol. 92, p. 147).

Yagüe, M. R., Bosch-Serra, À. D., Antúnez, M., y Boixadera, J. (2012). Pig slurry and mineral fertilization strategies' effects on soil quality: Macroaggregate stability and organic matter fractions. *Science of the Total Environment*, 438, 218-224.

Yanardağ, I. H., Yanardağ, A., Cano, A. F., y Mermut, A. R. (2015). Effect of pig slurry application on soil organic carbon. *Soil remediation and plants*, 689.

Yuan, Z., Pan, X., Chen, T., Liu, X., Zhang, Y., Jiang, S., ... y Zhang, L. (2018). Evaluating environmental impacts of pig slurry treatment technologies with a life-cycle perspective. *Journal of Cleaner Production*, 188, 840-850.

Zhang, H., Johnson, G. V., y Fram, M. (2002). *Managing phosphorus from animal manure*. Stillwater: Division of Agricultural Sciences and Natural Resources, Oklahoma State University.

ANEXO 1: Resolución N° 29/2017. Gestión y aplicación agronómica de residuos pecuarios. Gobierno de Córdoba.

ANEXO

PLAN DE APLICACIÓN (PA)

Artículo 1. El objetivo de la presente resolución es brindar herramientas de Buenas Prácticas Agropecuarias (BPA) para facilitar la gestión de los Residuos Pecuarios de producciones intensivas, de acuerdo a la reglamentación vigente mediante un Plan de Aplicación (PA) de carácter obligatorio para aquellos establecimientos abarcados por la ley SICPA que opten realizar un uso agronómico de los Residuos Pecuarios en los establecimientos de producción ganadera o mixta y deberá ser redactado por un ingeniero agrónomo y presentado por un consultor ambiental inscripto en el RETECA. El Plan de Aplicación es el Plan de Gestión Ambiental adecuado a la actividad de Gestión y Aplicación Agronómica de Residuos Pecuarios en la Provincia de Córdoba. El cumplimiento del Plan de Aplicación implica el cumplimiento del Decreto 247/15 para esta actividad.

Artículo 2. El PA es un protocolo que establece una serie de contenidos mínimos para el correcto funcionamiento del sistema suelo como cuerpo receptor de los residuos orgánicos de origen animal como proveedor de nutrientes a los cultivos sin generar efectos negativos en el ambiente. No se aplica para cubrir necesidades hídricas o como una lámina de riego, ya que las cantidades solo cubren necesidades nutricionales. Esto genera una valorización de los residuos pecuarios, que pasan a tener un valor de enmienda para el suelo como proveedor de nutrientes y mejorador de las condiciones físico-químicas y biológicas.

Artículo 3. Todos los Planes de Aplicación deberán ser presentados en el área SICPA de la Secretaría de Ambiente de la Provincia de Córdoba. Inmediatamente, SICPA deberá notificar al Ministerio de Agricultura y Ganadería y a la Secretaría de Recursos Hídricos copia del Plan de Aplicación a sus efectos.

Artículo 4. El uso agronómico requiere la caracterización según lo pautado en el Anexo I, como estándar de emisión. Esta caracterización del residuo ya estabilizado debe presentarse cada 3 (tres) años salvo que se cambie el generador, tipo de residuo o el manejo productivo.

Artículo 5. La incorporación de residuos pecuarios estabilizados en producciones hortícolas sólo es aplicable sin cultivo en pie.

Artículo 6. En producciones destinadas para consumo humano directo, la aplicación deberá evitar el contacto con el órgano comercial.

Artículo 7. En producciones en cultivos que no son destinados a consumo humano directo, podrá ser aplicado en cualquier estado fenológico del mismo.

Artículo 8. La gestión del efluente puede ser realizada en tres formas:

1- Aplicado en lotes de producción propios, corresponde realizar un PA.

2- Aplicado en lotes de producción de terceros, corresponde generar un Documento de Tránsito, transportarlo de manera adecuada y corresponde la realización del PA por el tercero que lo aplicará.

El efluente estabilizado que se aplicará en campos de terceros deberá estar previamente caracterizado por el generador. Esta caracterización deberá realizarse mediante el método de muestreo del residuo estabilizado como se determina en el Anexo I.

3- Entregado a Empresa de Gestión de Residuos habilitada, que no usará el residuo en aplicación agronómica, no corresponde PA al generador o productor. Esta última opción puede darle los siguientes destinos:

a. Plantas de Biogás o Bioenergía.

b. Plantas de Compostaje.

c. Otros.

Para el punto 2 y 3 antes mencionados, los residuos y subproductos resultantes de la producción intensiva de animales deberán ser transportados en camiones cerrados y tapados que no pierdan su contenido a los destinos autorizados.

Artículo 9. El protocolo será abordado en dos dimensiones bien diferenciadas, a saber:

1. Características del Establecimiento, Paisaje y Sistema-Suelo Receptor.

Aquí se deben analizar las variables del suelo que determinan su fragilidad ambiental, posición en el relieve, características físico-químicas.

Se debe realizar un análisis de suelo previo al comienzo de las aplicaciones de los subproductos provenientes de la producción intensiva de animales para determinar una línea base inicial del cuerpo receptor. Las muestras deberán tomarse de 0 – 20 cm y 20 – 60 cm de profundidad. Deberán ser representativas del/los lote/s de aplicación y se deberá repetir el monitoreo del suelo receptor cada 3 (tres) años siempre en los mismos puntos georreferenciados. El muestreo deberá realizarse al menos 30 días previos a la última aplicación del residuo. Los parámetros a medir se detallan en el Anexo II (Estándar Ambiental). Aquí se debe garantizar mediante los parámetros relevados por el profesional que el establecimiento donde se realiza el PA pueda receptor esos nutrientes sin generar contaminación de tipo química y alteraciones físicas permanentes del suelo.

2. Caracterización del subproducto usado (conforme al Anexo I).

Clasificación de Residuos:

❖ Residuos sólidos:

- Guano de aves.
- Cama de aves.
- Camas profundas o calientes de producción porcina.
- Residuos sólidos de feedlot.
- Residuos sólidos de tambo.
- Residuos provenientes de otras producciones previamente desecados por debajo del 70 % de Humedad peso/peso determinado a 105 °C sobre 100 gr en 24 horas.
- Otros.

❖ Residuos Líquidos:

- Efluentes líquidos de tambos.
- Efluentes líquidos de producción porcina.
- Efluentes líquidos de feedlots generados por escorrentías de aguas de lluvia.
- Otros.

De la Estabilización de los Residuos Pecuarios

Artículo 10. Procesos para lograr el saneamiento de los Residuos Pecuarios.

Estabilización biológica o inactivación térmica:

1- Efluentes Pecuarios:

El sistema de almacenamiento de efluentes líquidos deberá cumplimentar con lo exigido para el Uso Agronómico por el Decreto 847/16 de la reglamentación de estándares y normas sobre vertidos para la preservación del recurso hídrico provincial (Art. 10, inciso 2 del Anexo III).

El tiempo de almacenamiento en lagunas no deberá ser inferior a 120 días.

Los subproductos de la digestión anaeróbica, para su posterior uso agronómico, deben ser almacenados por lo menos 90 días.

2- Residuos Pecuarios Sólidos:

Para que un residuo se considere estabilizado biológicamente se debe asegurar al menos su estabilización térmica.

La evolución de la temperatura es un reflejo de la actividad metabólica de los microorganismos implicados en la degradación del residuo pecuario. Es un buen indicador del final de la fase bio-oxidativa ya que la curva de temperatura se estabiliza. Dentro de las opciones que las buenas prácticas disponen, a este efecto se pueden considerar:

- Compostaje corto: Habiendo superado una etapa termofílica superior a 55° C al menos por tres días.
- Solarización: Desinfección del residuo sólido por medio del calor generado por la energía solar.
- Térmico: Aplicar una fuente de calor externa que genere una temperatura en la masa de residuos superior a 55° C al menos por tres días.

Protocolo de Plan de Aplicación - Guía de contenidos mínimos presentado por el aplicador

Artículo 11. El Plan de Aplicación presentado deberá contemplar al menos los siguientes aspectos:

1- Datos del Generador SICPA del Residuo Pecuario.

a) Datos de la explotación: Razón Social, Domicilio Legal actualizado, Teléfono, e-mail, municipio, pedanía, RENSPA, SICPA, cantidad de animales, datos georreferenciados del establecimiento, especies animales, sistema de producción (ganadero o mixto y tipo de instalación), Responsable Técnico SICPA.

2- Datos del Efluente y del Residuo Pecuario Estabilizado.

a) Descripción de sistema de almacenamiento, estabilización o tratamiento. Capacidad total tn o m³ de almacenamiento (acopio más proceso).

b) Cantidad de residuos estabilizados (tn o m³) generados al año.

c) Caracterización de los residuos pecuarios como indica el Anexo I.

d) Frecuencia de extracción del residuo de la instalación y del predio. En el caso de no almacenarse o aplicarse en su propia explotación, se detallará, además, contrato de donación con el tercero.

e) Tipo de almacenamiento en la explotación. En el caso de almacenamiento de residuos pecuarios deberá indicarse si existen fosas o playones, indicando ubicación, número y características técnicas tales como: dimensión, capacidad y material de construcción e impermeabilización. Así como cualquier otra característica que correspondiera aclarar. Se deberá adjuntar planos, fotos aéreas o imágenes que permitan identificar las instalaciones.

3- Datos del Destino o Receptor.

a) Plano del Establecimiento e identificación de las parcelas donde se aplicará el subproducto pecuario. Límites, ubicación geográfica, distancia a centros poblados y coordenadas del acceso, copia del cedulón de Rentas y documento que acredite el legítimo uso del mismo (propiedad, cesión, alquiler, etc.).

b) Descripción del tipo de suelo según carta de suelos existente e información local y descripción in situ: perfil, caracterización física y química del mismo, antecedentes, curva de nivel y pendiente.

c) Caracterización climática del lugar: registro de temperaturas y precipitaciones (propia o de estaciones cercanas).

d) Profundidad de la napa y caracterización química de la misma identificando un punto de control. Se deberá evaluar nitratos, nitritos, amoníaco y sales de fósforo total.

e) En el caso de entregarse el residuo o subproducto a empresas de Gestión de Residuos habilitadas, el generador deberá llevar un registro del retiro de los mismos.

El almacenamiento de los residuos sólidos pecuarios deberá ser sobre un piso plano, con una pendiente máxima del 5% y cubierto, evitando que sea dispersado por las escorrentías.

4- Utilización del Residuo Pecuario Estabilizado

a) Cultivos implantados o a implantar en la parcela de aplicación. Fenología del cultivo al momento de aplicación en el caso de que se aplique con cultivo en pie.

- b) Momento de aplicación (fecha), dosis y frecuencia de aplicación.
- c) Método de Aplicación.
- d) Balance integral de Nutrientes del Plan (en cada lote donde se realice la aplicación).

Restricción de aplicación del Residuo Estabilizado

- a) En sitios en donde se verifiquen procesos de afloramiento del nivel freático o de revenimiento de origen natural o derivados de actividades antrópicas.
- b) En áreas cubiertas con nieve, congeladas, mientras se mantenga esa situación.
- c) En zonas de captación de agua potable (a excepción de perforaciones entubadas mayores a 10 m y realizadas de acuerdo a las disposiciones de la Secretaría de Recursos Hídricos y Planeamiento).
- d) En áreas ubicadas a menos de 30 metros de la ribera de cursos de agua superficiales o por debajo de la cota máxima de anegamiento para un período mínimo de veinticinco (25) años de tiempo de recurrencia. En este caso, se debe considerar la mayor distancia que proporcionen ambas alternativas.
- e) En áreas con pendientes superiores al quince por ciento (15 %) a excepción de las correspondientes a los sitios sujetos a recuperación del paisaje y al manejo de cuencas para los que se considerará en cada caso la extensión comprometida en el proceso.
- f) En áreas vecinas a centros poblados o con acceso público masivo, a menos que se demuestre para cada situación que el uso agronómico de residuos pecuarios no supone un riesgo a la salud humana.
- g) Cuando exista riesgo de salinización o sodificación del suelo, así como también posible contaminación de las aguas subterráneas.
- h) Los establecimientos que no estén sanitariamente aptos por SENASA no podrán trasladar sus residuos pecuarios hasta la eliminación de la novedad sanitaria.

Artículo 12. Beneficios para los que decidan hacer un uso agronómico de los residuos. Los productores podrán solicitar los beneficios que prevé la Ley 10208, en sus Artículos 76 a 82, cuando demuestren sustentabilidad en un período de tres años, el cumplimiento de la presente resolución y el seguimiento de las Buenas Prácticas Agropecuarias (BPA) del Ministerio de Agricultura y Ganadería de la Provincia de Córdoba.

Glosario

Uso agronómico del Residuo Pecuario: hace referencia al aprovechamiento en la actividad agronómica de los nutrientes y materia orgánica presentes en los residuos pecuarios estabilizados provenientes de la producción intensiva de animales.

Residuos Pecuarios: todas las corrientes líquidas, sólidas y semi-sólidas generadas por los sistemas Intensivos y Concentrados de Producción Animal. Constituidos principalmente por excretas (heces y orinas), restos de alimentos, agua de bebida y lavado de instalaciones. Quedan exceptuados los cadáveres animales.

Residuos Pecuarios Sólidos: son los residuos sólidos orgánicos provenientes de cualquier encierro animal, compuestos principalmente por las excretas de cualquier tipo de ganado: vacuno, porcino, aviar, ovino, caprino, etc. Existen diferentes tipos de residuos sólidos orgánicos dependiendo del tipo de instalación de encierro, de la forma de limpieza, como así también del tipo de manejo y almacenamiento de los residuos generados

Residuos Pecuarios Líquidos o Efluentes: residuos líquidos, o residuos líquidos mezclados con sólidos que tienen la capacidad de fluir por acción de la gravedad. Desde el punto de vista de su origen, resultan de la combinación de los líquidos o desechos arrastrados por el agua proveniente de los Sistemas Intensivos y Concentrados de Producción Animal.

Estabilización del Residuo: proceso que consiste en dejar fermentar una parte de la materia orgánica mediante la actividad biológica de microorganismos o mediante la adición de compuestos químicos que favorezcan la fermentación.

ANEXO I (Estándar de Emisión)

Caracterización del residuo estabilizado-

Líquido:

- ✓ pH
- ✓ Conductividad Eléctrica
- ✓ Sólidos Totales (a 105 °C hasta peso constante)
- ✓ Nitrógeno Total (Kjeldhal)
- ✓ Fósforo Total
- ✓ Potasio Total
- ✓ Sodio
- ✓ Calcio
- ✓ Magnesio

Sólido:

- ✓ pH 1:5 (enmienda/agua destilada)
- ✓ Conductividad Eléctrica 1:5 (enmienda/agua destilada)
- ✓ Materia Orgánica a 550 °C (Calcinación)
- ✓ Nitrógeno Total (Kjeldhal)
- ✓ N-NO₃- (Fenol disulfónico o extracción y cuantificación por electrodo de ión específico)
- ✓ Fósforo Total y Extractable
- ✓ Potasio Total
- ✓ MOT/NT
- ✓ Sodio
- ✓ Calcio
- ✓ Magnesio

ANEXO II (Estándar Ambiental)

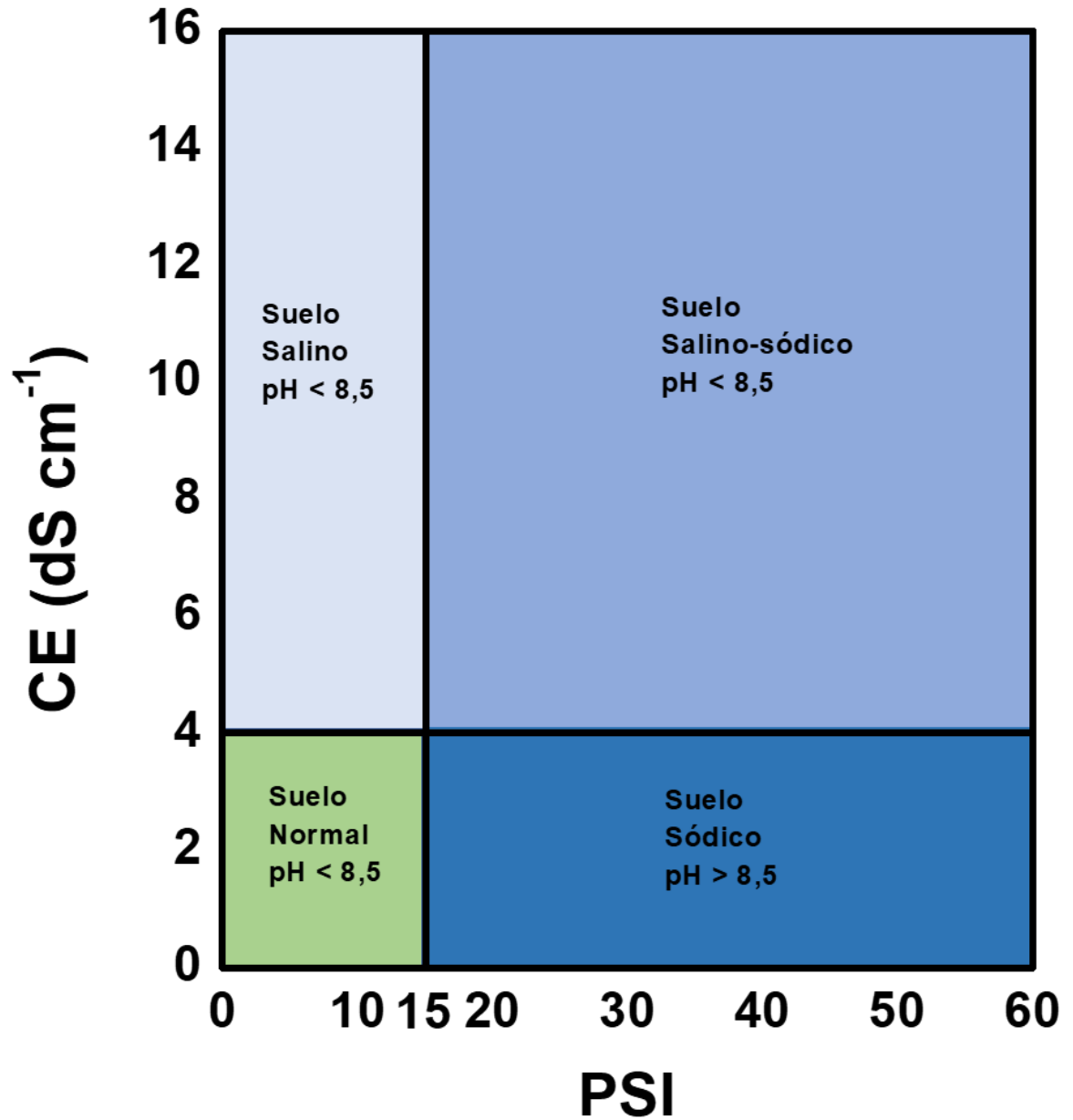
Caracterización de suelo (cuerpo receptor)-

Se deberá determinar:

- ✓ Conductividad eléctrica 1 : 2,5 (suelo : agua destilada)
- ✓ pH 1: 2,5 (suelo: agua destilada)
- ✓ Sodio
- ✓ Potasio
- ✓ Calcio
- ✓ Magnesio
- ✓ Determinación de PSI (Porcentaje de Sodio Intercambiable)
- ✓ Materia Orgánica Oxidable (Walkey & Black)
- ✓ Nitrógeno Total (Kjeldhal)
- ✓ N-NO₃- (Método del fenol-disulfónico o extracción y determinación por electrodo de ion específico)
- ✓ S-SO₄-2 (Por precipitación por cloruro de Bario)
- ✓ Fósforo Total y Extractable

Nota: Los parámetros exigidos para las caracterizaciones previstas en los Anexos I y II cumplen el objetivo de proveer al seguimiento por parte de la Autoridad de Aplicación que permita garantizar la sustentabilidad del Plan de Aplicación. La Autoridad de Aplicación puede, en caso de que encuentre desvíos que lo ameriten, solicitar otros estudios para complementar los aquí requeridos. La Autoridad de Aplicación podrá exigir métodos analíticos específicos, en caso de no estar especificados, y aceptar otros con la justificación correspondiente.

ANEXO 2: Guía para la identificación de suelos salinos y sódicos



Tipos de suelos según valores de conductividad eléctrica (CE), porcentaje de sodio intercambiable (PSI) y pH. Adaptado de Richards (1954)