

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESPECTROMÉTRICA DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA SU POTENCIAL USO COMO ENMIENDA ORGÁNICAS

Juliana Moisés^{1*}, Juan Manuel Martínez¹, Matías Ezequiel Duval¹,
Juan Alberto Galantini²

¹ CERZOS-CONICET, Dpto. Agronomía-Universidad Nacional del Sur, Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)

² Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET)

RESUMEN

El conocimiento en detalle de las propiedades de los residuos orgánicos permite inferir su potencialidad de uso como enmiendas orgánicas (EO) para mejorar la salud de los suelos. El objetivo de estudio fue caracterizar residuos orgánicos de diverso origen y bajo diferentes transformaciones a través de metodologías químicas y espectrométricas. Además, verificar si estos residuos pueden comportarse de forma similar en base a sus propiedades para facilitar su aplicación. Fueron seleccionados diecisiete residuos orgánicos de diferente origen y procesos de transformación. En cada uno de ellos, se determinó materia orgánica (MO), carbono orgánico (CO), nitrógeno total (Nt), fósforo total (P), pH, conductividad eléctrica (CE) y se los caracterizó mediante la técnica UV-visible a partir de la extracción de sus sustancias húmicas. Los residuos presentaron entre sí una amplia variación en los parámetros evaluados. El agrupamiento multivariado de residuos orgánicos contrastantes por todas las propiedades evaluadas definió cuatro grupos: *no transformados*, *semitransformados*, *biotransformados*, y *maduros*. Analizado en forma conjunta se evidenció que CO, MO, relación C:N, Nt, y los coeficientes de absorbancia entre 254 y 665 nm (E2/E6) y 254 y 465 nm (E2/E4) son las variables más relevantes para agrupar. Comparando por grupo de residuos, la diferencia más abrupta se observó en CO, siendo el grupo *no transformado* (687 g kg⁻¹) > *semitransformado* (534 g kg⁻¹) > *biotransformado* (439 g kg⁻¹) > *maduros* (181 g kg⁻¹). Considerando cada parámetro en forma individual, los residuos cumplen mayormente con los requisitos mínimos para su utilización como EO. El análisis combinado de propiedades químicas y espectrométricas colabora a un mejor entendimiento del nivel de complejidad estructural de los materiales, otorgando información relevante al momento de definir sus aptitudes de uso como EO.

Palabras claves: biotransformación, materia orgánica, UV-visible

CHEMICAL AND SPECTROMETRIC CHARACTERIZATION OF AGROINDUSTRIAL RESIDUES FOR ITS POTENTIAL USE AS ORGANIC AMENDMENT

ABSTRACT

Knowing the organic residues properties allows to infer its potential use as organic amendments (AO), to improve soil health. The objective of the study was to assess organic residues of diverse origin and under different transformations through chemical and spectrometric characterization. In addition, verify if these residues can behave in a similar way based on their specific properties to facilitate their application. Seventeen organic residues of different origin and under different transformation processes were selected. In each of them, organic matter (OM), organic carbon (OC), total nitrogen (Nt), total phosphorus (P), pH, electrical conductivity (EC) were determined, and then, they were analyzed by a UV-vis technique from their humic substances extraction. The residues presented a wide variation among themselves in the parameters evaluated. The multivariate grouping of contrasting organic residues considering chemical and spectrometric properties defined four groups: *nontransformed*, *semitransformed*, *biotransformed*, and *mature*. Analyzed

* Autor de contacto:
jmoises@cerzos-conicet.gob.ar

Recibido:
06-09-22

Recibido con revisiones:
31-10-22

Aceptado:
31-10-22

jointly, it was evidenced that OC, OM, C:N ratio, Nt, absorbance coefficients 254 to 665 (E2/E6) and 254 to 465 (E2/E4) ratios were the most relevant variables to each group. Comparing groups of organic residues, the most valuable difference was detected in OC, being *nontransformed* (687 g kg^{-1}) > *semitransformed* (534 g kg^{-1}) > *biotransformed* (439 g kg^{-1}) > *mature* (181 g kg^{-1}) groups. Considering each parameter individually, the residues largely meets the minimum requirements for its use as OA. Combining chemical and spectrometric properties contributes to a better understanding of the level of structural complexity of these materials, providing relevant information when defining their suitability for use as OA.

Keywords: biotransformation, organic matter, UV-Visible

INTRODUCCIÓN

Los suelos de los agrosistemas deben ser considerados como el núcleo de la sostenibilidad futura, de ahí el interés por mantener una buena salud y calidad de los mismos (International Union of Soil Sciences [IUSS], 2022). En Argentina la agricultura es de gran magnitud en términos económicos y extensión de áreas cultivadas (Abril et al., 2005), concentrándose en la región templada de la Pampa Húmeda y extendiéndose hasta zonas más frágiles, caracterizadas por precipitaciones más escasas y una estacionalidad climática más marcada. La región Pampeana es considerada una de las áreas de mejor aptitud en el mundo para la producción agrícola (Satorre y Slafer, 1999), debido a esto, muchos de estos suelos fueron objeto del avance de la agriculturización. Esta intensificación ha ocasionado una disminución del nivel de materia orgánica (MO) del suelo, afectando tanto la salud del suelo como a su biodiversidad (Duval et al., 2020; Sainz Rozas et al., 2011). Asimismo, a nivel país conviven diferentes sistemas productivos intensivos y extensivos con actividades agroindustriales que generan gran cantidad de residuos orgánicos, algunos de ellos de difícil manejo, los cuales podrían utilizarse como enmiendas orgánicas (EO). Las EO pueden definirse como cualquier material de origen animal o vegetal que puede ser adicionado al suelo para mejorar sus propiedades físicas y/o químicas (Abassi y Khizar, 2012). Además, la reutilización de residuos orgánicos supone un doble efecto para el ambiente; ya que disminuye la presencia de éstos en el medio y al mismo tiempo su aplicación al suelo mejora las condiciones edáficas (Abassi y Khizar, 2012). Sin embargo, es importante considerar que la aplicación de residuos orgánicos puede generar algunos efectos negativos sobre el ambiente, tales como la inmovilización de N por parte de los microorganismos (Bernal et al., 1998), acumulación de sustancias fitotóxicas para germinación de semillas (Zucconi y de Bertoldi, 1987), eutrofización de cursos de agua, incrementos en la conductividad eléctrica (CE) (Clark et al., 2007), entre otras. La gran variabilidad que presentan estos materiales, junto a la falta de información sobre sus características fisicoquímicas, plantea la necesidad de conocer en detalle cada material antes de su aplicación al suelo (Barbazán et al., 2011). Esto permitirá definir la potencialidad de los residuos como EO y un mayor entendimiento sobre sus efectos sobre la calidad edáfica y ambiental (Barbazán et al., 2011; Martínez, 1996). Por otro lado, el estudio y comprensión de la estructura de las sustancias húmicas (SH) extraídas de estos residuos a través de técnicas espectrales como la espectroscopía UV-vis (Burgess y Thomas, 2007; Iocoli et al., 2017), permitiría entender más profundamente su calidad y estabilidad, parámetros esenciales para conocer el efecto del residuo sobre el suelo y la planta (Moisés et al., 2022). Las relaciones de absorbancia a ciertas longitudes de onda han sido consideradas como parámetros espectroscópicos de utilidad para la caracterización del material orgánico en relación al peso molecular, polaridad y grado de humificación (Waldrip, 2014).

Los objetivos del trabajo fueron: i) caracterizar residuos orgánicos de diverso origen y bajo diferentes biotransformaciones a través de metodologías químicas y espectrométricas; ii) verificar si estos residuos, a pesar de su variabilidad y diversidad de origen, pueden comportarse de forma similar en base a sus propiedades para facilitar su potencial uso como EO.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron de forma química y espectrométrica 17 materiales orgánicos provenientes de diversas actividades agropecuarias, de diferentes orígenes y grados de transformación:

- *Cáscara Girasol* (CG) cáscara de girasol sin modificar, proveniente de la industria aceitera de Bahía Blanca;
- *Cáscara Girasol Compostada* (CG_{cm}) corresponde a un compost realizado con CG y estiércol ovino durante 5 meses;
- *Cáscara Girasol con Pleurotus* (CG_{Ple}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo comestible *Pleurotus ostreatus*;

- *Cáscara Girasol con Ganoderma* (CG_{Gan}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo medicinal *Ganoderma lucidum*;
- *Cáscara Girasol Ureolizada* (CG_{Ur}) corresponde a CG colocada en silo bolsa con agregado de urea durante 3 meses según la metodología propuesta por Postemsky (2017);
- Paja de Arroz (PA);
- *Paja de Arroz con Pleurotus* (PA_{Ple}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo comestible *Pleurotus ostreatus*;
- *Paja de Arroz con Ganoderma* (PA_{Gan}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo medicinal *Ganoderma lucidum*;
- *Paja de Arroz con Lentinula* (PA_{Len}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo *Lentinula edodes*;
- *Cascarilla de Arroz* (CA);
- *Cascarilla de Arroz con Pleurotus* (CA_{Ple}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo comestible *Pleurotus ostreatus*;
- *Cascarilla de Arroz con Ganoderma* (CA_{Gan}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo medicinal *Ganoderma lucidum*;
- *Cascarilla de Arroz con Lentinula* (CA_{Len}) corresponde al sustrato residual de la producción del hongo *Lentinula edodes*;
- *Bagazo* (Bg) correspondiente al residuo de la malta luego del proceso de maceración durante la elaboración cerveza artesanal;
- *Borra* (Bo) derivada del proceso de filtración de la obtención de aceite de soja ;
- *Alperujo* (Al) estabilizado a campo, correspondiente al residuo de la obtención de aceite de oliva;
- Residuos sólidos urbanos (EPLC) biotransformados por la acción de lombrices californianas y compostaje;
- Compost de estiércol bovino y residuos de la producción de cebolla (CmEC).

Para su caracterización química, todos los residuos fueron secados en estufa a 60°C por 48 horas y molidos con malla de 1 mm de diámetro. Se realizaron las siguientes determinaciones químicas por duplicado: MO a través del método calcinación en mufla a 550° por 4 h (Martínez et al., 2017a), carbono orgánico total (COT) por analizador automático Leco Truspec (Leco Corporation, St Joseph, MI), N total (Nt) mediante el método semi-micro Kjeldahl (Bremner, 1996), pH y conductividad eléctrica (CE) por método 1+5 v/v (Bárbaro, 2011), fósforo (P) total mediante digestión húmeda (ácido nítrico y perclórico 2:1) con posterior determinación por espectrometría de emisión por plasma. Adicionalmente, se extrajeron las SH de cada residuo mediante la metodología establecida por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (IHSS) utilizando KOH 0,1M como extractante. Esto tuvo como objetivo poder someter las muestras a un análisis espectrométrico de UV-Visible. Las SH extraídas de los materiales orgánicos se sometieron a un barrido espectroscópico a 18 longitudes de onda entre 190 y 665 nm con un espectrofotómetro UV-Visible T60 PG instruments. Las muestras se diluyeron en agua destilada desde 1:20 hasta 1:100 de acuerdo a la concentración del tratamiento, para obtener un barrido espectroscópico completo, sin saturación de la señal. Se calcularon los coeficientes de absorción E2/E4 (Shirshova et al., 2006), E2/E6 (Ukalska Jaruga et al., 2021) y E4/E6 (Albrecht et al., 2011; Chen et al., 1977), considerando una relación de absorbancia entre 254 y 465 nm, 254 y 665 nm y 465 y 665 nm para E2/E4; E2/E6 y E4/E6, respectivamente.

Análisis estadístico

Se realizó un análisis de conglomerados para agrupar los residuos semejantes basados en las propiedades químicas (pH, CE, MO, C:N, COT, N, P) y espectrométricas (E2/E6, E4/6, E2/E4) más relevantes para su potencial uso como enmiendas orgánicas, teniendo en cuenta la distancia de Ward. El corte del grado de agrupamiento se realizó en el 50% de la distancia total (Balzarini et al., 2008). Para determinar que variables tuvieron más relevancia en los resultados de conglomerados, se llevó a cabo un análisis multivariado de componentes principales (ACP) para agrupar las variables evaluadas en CP. En este análisis se utilizó a los diferentes residuos como variable de clasificación. Fueron retenidos todos los CP con autovalores >1, debido a que permiten explicar la varianza de manera correcta. Luego, se analizaron las variables más importantes que afectaron los CP por el análisis de la varianza (ANOVA) para cada grupo de residuos. Los análisis estadísticos se realizaron con el software informático Infostat (Di Rienzo et al., 2018).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se detallan los resultados del análisis químico y espectrométrico de del total de residuos orgánicos estudiados.

Tabla 1. Caracterización química y espectrométrica de los materiales estudiados.

Table 1. Chemical and spectrometric characterization of the materials studied.

RESIDUO	pH	CE (mS/cm)	MO	COT (g kg ⁻¹)	Nt	C:N	P (g kg ⁻¹)	E2/E6	E4/E6	E2/E4
CG	5,6	1,6	957,9	617	7,8	78,8	0,6	30,7	3,5	8,8
CG _{Cm}	7,6	2,8	775,7	522	22,3	23,4	5,6	136,6	7,8	17,5
CG _{Ple}	5,3	4,5	878,6	569	11,0	51,7	0,7	317,6	8,6	36,9
CG _{Gan}	4,5	1,9	733,5	434	12,8	33,9	0,6	463,0	11,5	40,3
CG _{Ur}	5,2	1,4	959,1	637	20,4	31,3	0,4	33,2	4,2	7,9
CA	5,9	1,3	813,4	449	12,4	36,2	1,4	48,2	4,6	10,5
CA _{Ple}	5,4	3,0	612,4	367	11,7	31,4	1,3	818,0	12,5	65,4
CA _{Len}	5,4	6,7	734,8	390	12,7	30,7	4,5	150,6	5,3	28,4
PA	8,6	0,8	711,9	381	10,8	35,3	0,2	65,2	5,2	12,6
PA _{Ple}	5,7	3,6	845,6	504	12,7	39,8	3,7	544,9	8,0	68,1
PA _{Gan}	5,2	1,7	736,1	443	11,5	38,5	1,2	254,6	7,4	34,3
PA _{Len}	5,0	3,5	740,1	410	18,8	21,8	1,2	240,0	8,7	27,5
Al	5,4	8,7	947,3	756	11,1	68,4	1,9	11,5	1,8	6,3
Cm _{EC}	8,6	4,5	318,9	177	15,8	11,2	6,1	150,6	9,8	15,4
EPLC	7,9	3,4	268,5	186	18,1	10,2	4,7	69,8	7,4	9,4
Bg	5,1	8,1	961,7	450	28,2	16,0	3,5	27,0	3,0	9,1
Bo	6,9	2,4	946,8	526	25,0	21,0	10,0	168,7	3,3	51,3

Cáscara girasol (CG); cáscara girasol compostada (CG_{Cm}); cáscara girasol con Pleurotus (CG_{Ple}); cáscara girasol con Ganoderma (CG_{Gan}); cáscara girasol ureolizada (CG_{Ur}); cascarilla arroz (CA); cascarilla arroz con Pleurotus (CA_{Ple}); cascarilla arroz con Lentinula (CA_{Len}); paja arroz (PA); paja arroz con Pleurotus (PA_{Ple}); paja arroz con Ganoderma (PA_{Gan}); paja arroz con Lentinula (PA_{Len}); alperujo (Al); compost estiércol con residuo de producción de cebolla (Cm_{EC}); lombricompost RSU (EPLC); bagazo (Bg); borra (Bo).

Conductividad eléctrica (CE); materia orgánica (MO); carbono orgánico total (COT); nitrógeno total (Nt); fósforo total (P); E2/E6 relación entre los valores de absorbancia a 254 y 665 nm; E4/E6 relación entre los valores de absorbancia a 465 y 665 nm; E2/E4 relación entre los valores de absorbancia a 254 y 465 nm.

En la actualidad existen criterios estandarizados utilizados por la Unión Europea (UE) (Decisión 2001/688/EC) en los cuales se estipulan los requisitos que deben reunir los residuos o materiales orgánicos utilizados como EO, con criterio precautorio en materia ambiental. En Argentina, la Resolución 264/2011 de SENASA es la que regula las propiedades de los fertilizantes, compost y enmiendas para su registro. Sin embargo, al hablar de EO, resulta más adecuado el empleo de criterios agronómicos (Ansorena, 2015).

La CE es uno de los parámetros químicos más importantes como indicador de calidad de EO. Según Lasaridi (2006), el nivel considerado tolerable por plantas de sensibilidad media es de 2,5 dS m⁻¹. Según la normativa de SENASA, el valor crítico de CE como producto es 4 dS m⁻¹. Los residuos CG_{Gan}, CA_{Ple}, PA_{Ple}, PA_{Len}, EPLC mostraron valores entre 2,5 y 4 dS m⁻¹ (Tabla 1). Por fuera de los rangos de SENASA, quedaron CG_{Ple}, CA_{Len}, Al, Cm_{EC} y Bg, mientras que el resto de los materiales no tendrían limitaciones. Por su parte, los valores de pH fueron en su mayoría levemente ácidos, hallándose por debajo del rango de 6,0-8,5 recomendado para el crecimiento de las plantas (Hogg et al., 2002). Solo los residuos CG_{Cm}, EPLC y Bo estuvieron dentro del rango óptimo, mientras que los valores de PA y Cm_{EC} fueron levemente superiores (pH=8,6). Si tomamos la normativa del SENASA, que presenta como límite inferior 5, solo la CG_{Gan} quedaría por debajo del valor

de referencia. En cuanto al nivel de MO, todos los residuos analizados quedan dentro de los parámetros recomendados por la UE (mayor a 25%). Se observaron contenidos elevados de COT (entre 177 g kg⁻¹ y 756 g kg⁻¹), conforme el criterio utilizado por la UE, según el cual los residuos utilizados deberían tener valores mayores a 200 g COT kg⁻¹, salvo por el CmEC (186 g kg⁻¹) y EPLC (177 g kg⁻¹). Por su parte, el Nt presentó gran variabilidad, con valores situados dentro del rango de referencia (10-20 g kg⁻¹) sugerido por Alexander (1994), salvo por la CG (7,8 g kg⁻¹) que fue inferior al rango, y por encima del límite superior, Bg (28,2 g kg⁻¹), Bo (25 g kg⁻¹) y CG_{cm} (22,3 g kg⁻¹). La relación C:N, vinculada con la tasa de descomposición de los residuos orgánicos (Heal et al., 1997) también presentó gran variabilidad, encontrándose valores entre 10 y 79 de acuerdo al tipo de residuo y principalmente de transformación, donde los valores más altos corresponden a residuos sin modificar y los más bajos a los compost. Según la resolución 264/2011 del SENASA, para un material poder ser registrado como EO, la relación C:N debe ser menor a 20:1, siendo solo aptos en ese sentido el Bg, CmEC y EPLC.

Por otra parte, la relación E2/E4 evidencia la interacción entre la estructura hidrocarbonada de dobles enlaces conjugados y los grupos auxocromos (Iocoli et al., 2017). Si se halla en el rango de 2,1 y 14,5, indica que hay una alta densidad de CO con alto grado de conjugación, y un menor contenido en oxígeno y N (Chen et al., 2002). Los residuos que se encontraron dentro de ese rango fueron CG, CG_{ur}, CA, PA, AL, EPLC y Bg, el resto todos por encima del límite superior. La relación E4/E6 indica la presencia de estructuras altamente conjugadas, capaces de absorción incluso en la región visible del espectro electromagnético (He et al., 2009). Los valores más altos de esta relación podrían atribuirse a una disminución en la absorción dentro del rango de frecuencia entre 500 y 800 nm de longitud de onda. Esto se produce por la presencia de moléculas en las que no existe una conjugación extensa (Iocoli et al., 2017). Valores menores en la relación E4/E6 infieren un aumento del tamaño molecular y una disminución en la proporción de ácidos carboxílicos (Haymann et al., 2005). En los residuos estudiados, los menores valores se observaron en los que no han tenido un proceso de biotransformación que modifique sus estructuras moleculares, a moléculas de mayor peso molecular o a mayor presencia de moléculas aromáticas (Tan, 2014; Waldrip et al., 2014), como son CG, CG_{ur}, CA, Al, Bg, Bo. Por su parte, valores altos de la relación E2/E6 podrían indicar la presencia de una alta proporción de estructuras de lignina sin transformación y probablemente compuestos aromáticos del micelio de hongos, como ergosteroles, donde los mayores índices se encontraron en los residuos biotransformados por hongos, CA_{Ple} (818), CG_{Ple} (317), CG_{Gan} (463), PA_{Ple} (545), PA_{Gan} (255) y PA_{Len} (240); mientras que valores menores podrían indicar un mayor grado de sustitución de enlaces múltiples (Ukalska Jaruga et al., 2021).

La alta variabilidad entre los materiales (Tabla 1) hace necesario determinar la forma más eficiente de realizar una caracterización del material a utilizar previo a su aplicación, de manera de poder estimar el comportamiento del mismo en el suelo y su efecto sobre el cultivo. El análisis de conglomerados mediante las propiedades evaluadas permitió identificar cuatro grupos de residuos (Figura 1). El grupo A o *no transformados*, conformado por CG y Al, dos materiales que no han tenido un proceso de biotransformación, donde se destaca en ambos la elevada relación C:N (>68). El grupo B o *semitransformados*, conformado por cuatro materiales que han sido sometidos a procesos de transformación incompletos, tales como Bo y Bg, ambos con modificaciones producto del proceso industrializado del cual provienen, pero sin cambios en sus propiedades originales. El caso particular de CG_{ur}, su caracterización espectrométrica permite inferir que no sucedieron transformaciones importantes en su composición molecular durante la ureólisis, siendo la modificación en la relación C:N netamente efecto del agregado de N de fertilizantes de síntesis industrial (urea). Por su parte, la caracterización de la CG_{cm}, habla de un proceso de compostaje que no fue completo, es decir, de un compost inmaduro. El grupo C o *biotransformados por hongos*, reúne la mayor cantidad de materiales (9), donde se encuentran todos los que tuvieron biotransformaciones mediadas por hongos, además de la PA y CA, ambos sin transformar, vinculadas a dicho grupo por sus relaciones C:N (35,3 y 36,2 respectivamente). Por último, el grupo D o *maduros*, donde se encuentran Cm_{EC} y EPLC que por sus características, principalmente su relación C:N, COT y los índices espectrométricos, se consideran maduros o estabilizados.

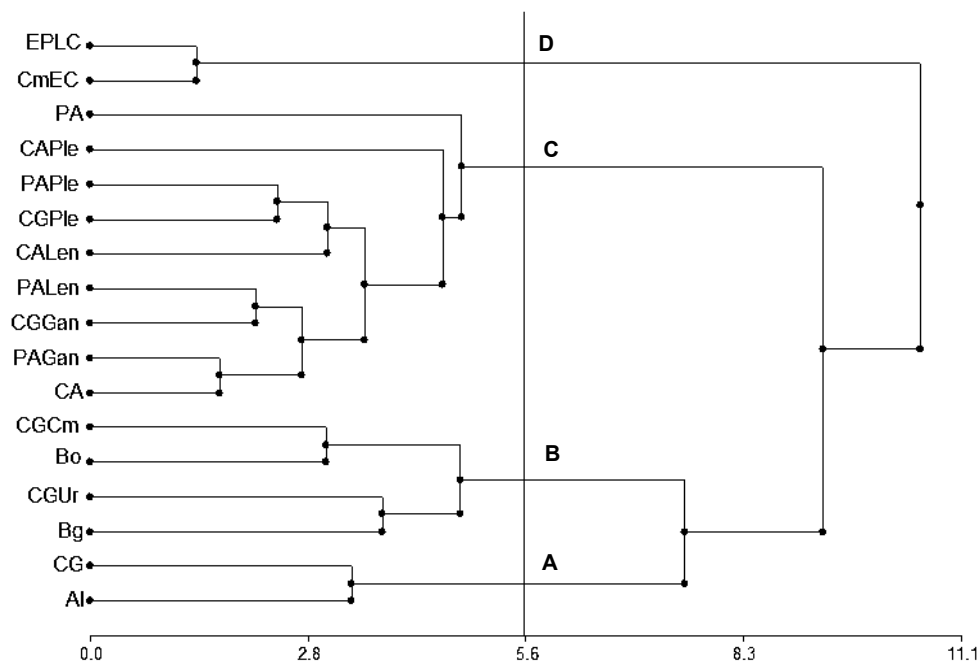


Figura 1. Dendrograma de similitud de los residuos según propiedades químicas y espectrométricas evaluadas mediante distancia de Ward. Ver abreviaturas de los residuos en Tabla 1.

Figure 1. Residual similarity dendrogram according to chemical and spectrometric properties evaluated by Ward's distance. See residue abbreviations in Table 1.

Para entender que propiedades tuvieron mayor relevancia en el agrupamiento, se realizó un ACP, donde se determinó que las variables más relevantes fueron COT, MO, C:N, Nt, E2/E6 y E2/E4 (Tabla 2).

Tabla 2. Análisis componentes principales.

Table 2. Principal components analysis.

	CP1	CP2	CP3
Autovalores	3,46	2,80	1,63
Proporción de Varianza	0,35	0,28	0,16
Varianza acumulada	0,35	0,63	0,79
Variables	Correlaciones con las variables originales		
CE	0,18	-0,29	0,42
MO	<u>0,85</u>	0,01	0,40
COT	<u>0,91</u>	0,05	0,23
Nt	-0,24	-0,62	<u>0,61</u>
P	-0,45	-0,51	0,51
pH	-0,56	-0,48	-0,39
E2/E6	-0,34	<u>0,87</u>	0,32
E4/E6	-0,65	0,68	-0,03
E2/E4	-0,28	0,71	<u>0,54</u>

Conductividad eléctrica (CE); materia orgánica (MO); carbono orgánico total (COT); nitrógeno total (Nt); fósforo (P); E2/E6 relación entre los valores de absorbancia a 254 y 665 nm; E4/E6 relación entre los

valores de absorbancia a 465 y 665 nm; E2/E4 relación entre los valores de absorbancia a 254 y 465 nm. Subrayadas se encuentran las propiedades mas correlacionadas al CP construido.

Al analizar las variables químicas y espectrométricas, tal como se vio en el ACP, entre los grupos de residuos se observó que el COT fue la variable con mayor peso (Tabla 2) y la única que presentó diferencias significativas entre todos los grupos de residuos (valores medios por grupo A= 687; B= 534; C= 439 y D= 181 g kg⁻¹) (Figura 2a). En el caso de la MO, los grupos de los no transformados (grupo A, 953 g kg⁻¹) y semitransformados (grupo B, 911 g kg⁻¹), fueron los grupos que presentaron valores de MO significativamente superiores al resto de los grupos, sin diferencias entre ellos. Los materiales maduros (grupo D) presentaron valores significativamente inferiores al resto de los grupos (valor medio 294 g kg⁻¹), mientras que el grupo de los hongos (grupo C) presentó valores intermedios (valor medio 756 g kg⁻¹) (Figura 2b). En cuanto al contenido de Nt, se observaron valores significativamente superiores en el grupo de los materiales semitransformados (24 g kg⁻¹). Luego, se encontraron los materiales maduros (17 g kg⁻¹), sin diferenciarse estadísticamente del grupo de los hongos (13 g kg⁻¹), mientras que los menores valores se encontraron en el grupo de los residuos sin transformar (9,5 g kg⁻¹) (Figura 2c). La relación C:N presentó valores significativamente mayores en los residuos sin transformar (grupo A C:N= 74), seguido por el grupo de los hongos (C:N= 36), mientras que los grupos de los semitransformados (C:N=23) y los maduros (C:N=11) presentaron valores significativamente menores sin diferencias entre ellos (Figura 2d). En el caso de las variables espectrométricas, tal como permite observar el ACP (Tabla 2), aporta información útil como análisis complementario, colaborando al entendimiento en el grado de transformación y complejidad estructural de los materiales orgánicos (Waldrup et al., 2014). Sin embargo, si bien pueden apreciarse diferencias visuales entre los valores, siendo el grupo de los hongos el que presenta los valores más altos en ambos índices, dado el alto coeficiente de variación, no fue posible encontrar diferencias significativas entre los grupos (Figuras 2e y 2f).

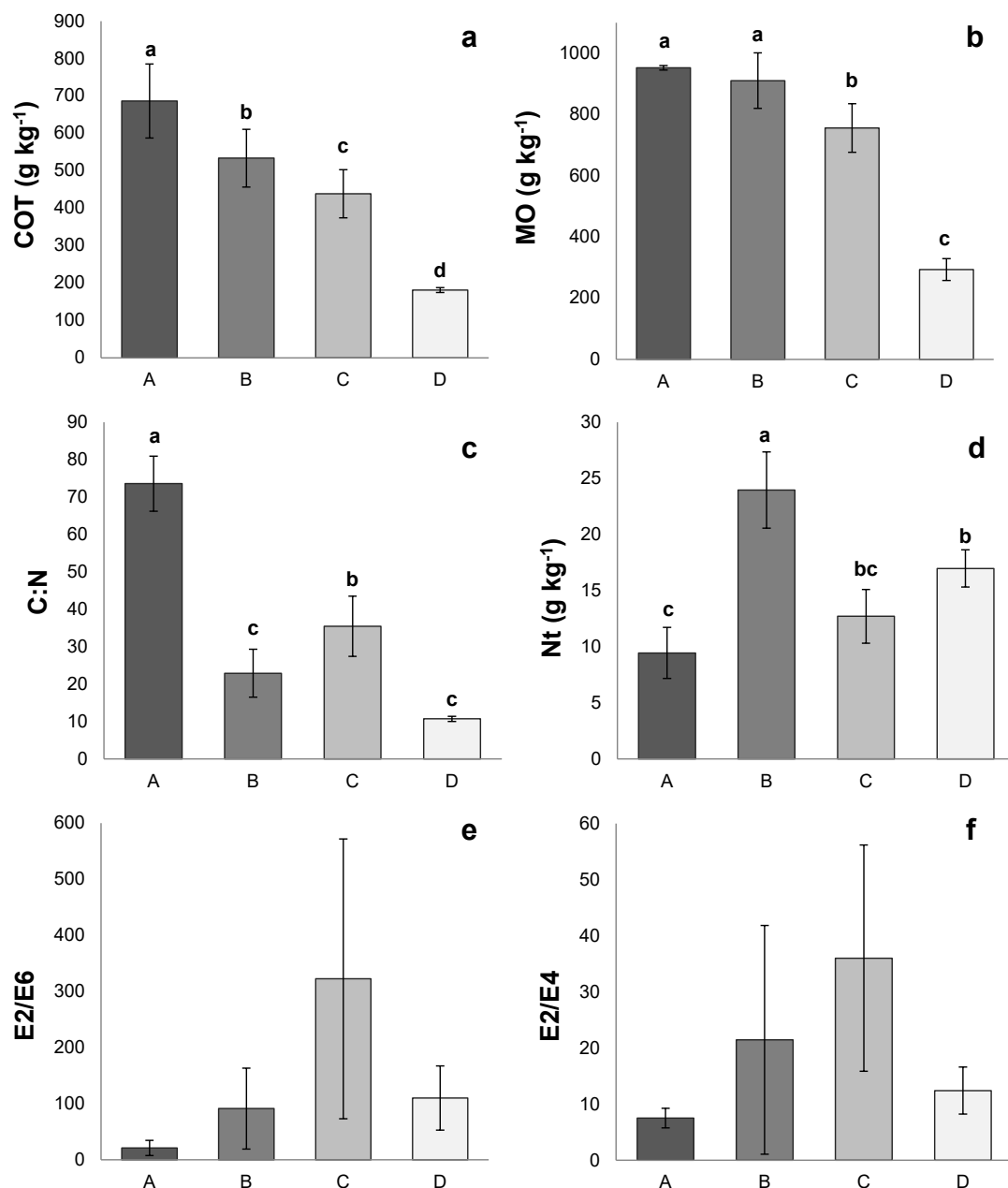


Figura 2. Comparación entre los grupos, de las propiedades más relevantes de los materiales. a) Carbono orgánico total (COT); b) materia orgánica (MO); c) relación C:N; d) nitrógeno total (Nt); e) relación entre los valores de absorbancia a 254 y 665 nm (E2/E6); f) relación entre los valores de absorbancia a 254 y 465 nm (E2/E4). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Ver grupos de las propiedades en Fig. 1.

Figure 2. Comparison between the groups, of the most relevant properties of the materials. a) total organic carbon (TOC); b) organic matter (OM); c) C:N ratio; d) total nitrogen (Nt); e) relationship between absorbance values at 254 and 665 nm (E2/E6); f) relationship between absorbance values at 254 and 465 nm (E2/E4). Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$). See property abbreviations in Table 2.

Las normativas existentes otorgan un marco de referencia necesario para la gestión de los residuos agroindustriales. Sin embargo, es importante profundizar en el conocimiento de estos materiales, para lograr así su mejor aprovechamiento posible.

CONCLUSIONES

Los residuos evaluados cumplen mayormente con los requisitos mínimos para su utilización como EO, excepto el Bg y el Al por su elevada CE y CmEC por su elevado pH, CE y bajo COT. En el caso de la relación C:N, solo Bg, CmEC y EPLC cumplen con lo recomendado. A partir del conocimiento de los materiales, el análisis de conglomerado permite agrupar por propiedades relevantes afines, residuos de diferente origen, con diferentes tipos y grados de biotransformación. El análisis combinado de propiedades químicas y espectrométricas colabora a un mejor entendimiento del nivel de complejidad estructural de los materiales, otorgando información relevante al momento de definir sus aptitudes de uso como EO. La importancia de este mayor conocimiento radica en darle el mejor uso posible con el fin de mejorar la calidad del suelo considerando sus propiedades específicas. Como trabajo a futuro será necesario realizar ensayos con aplicación de estos residuos para evaluar su efecto sobre la calidad del suelo y el ambiente, además comprobar si los efectos coinciden con este agrupamiento.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto de Unidades Ejecutoras CERZOS- *Bioconversión y valorización de residuos agroindustriales del sudoeste bonaerense* y por el Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica "Uso de residuos agroindustriales biotransformados en sistemas productivos del sudoeste bonaerense: efectos sobre la calidad edáfica y ambiental" (PICT 2017-1962) Se agradece al Laboratorio de Biotecnología de Hongos comestibles y medicinales (LBHCyM-CERZOS) por proporcionar los sustratos residuales del cultivo de hongos, al INTA Ascasubi y a la ECOplanta de Gral. D. Cerri por el compost y el lombricompost facilitados.

REFERENCIAS

- Abbasi, M.K. y Khizar, A. (2012). Microbial biomass carbon and nitrogen transformations in a loam soil amended with organic-inorganic N sources and their effect on growth and N-uptake in maize. *Ecological Engineering*, 39, 123-132.
- Abril, A., Salas, P., Lovera, E., Kopp, S. y Casado-Murillo, N. (2005). Efecto acumulativo de la siembra directa sobre algunas características del suelo en la región semiárida central de Argentina. *Ciencia del suelo*, 23(2), 179-188.
- Albrecht, R., Petit, J. L., Terrom, G. y Périssol, C. (2011). Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresource Technology*, 102, 4495-4500.
- Alexander, R.A. (1994). Standards and guidelines for compost use. *Biocycle*, 35(12), 37-41.
- Ansorena, J., Batalla, E. y Merino, D. (2015). *Evaluación de la calidad y usos del compost como componente de sustratos, enmiendas y abonos orgánicos*. Laboratorio Agroambiental Fraisoro. Fraisoro Etxaldea. 20159 Zizurkil Gipuzkoa.
- Balzarini, M. G., González, L., Tablada, M., Casanoves, F., Di Rienzo, J. A. y Robledo, C. W. (2008). *Infostat: Manual del Usuario*. Córdoba. Editorial Brujas.
- Barbaro, L. A., Karlanian, M. A., Imhoff, S. y Morisigue, D. E. (2011). Caracterización de la turba subtropical del departamento Islas de Ibicuy (Entre Ríos, Argentina). *Agriscientia*, 28(2), 137-145.
- Barbazán, M., Del Pino, A., Moltini, C., Hernández, J. y Rodríguez, J. (2011). Caracterización de materiales orgánicos aplicados en sistemas agrícolas intensivos de Uruguay. *Agrociencia Uruguay*, 15(1), 82-92.
- Bernal, M. P., Navarro, A. F., Sanchez-Monedero, M. A., Roig, A. y Cegarra, J. (1998). Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(3), 305-313.
- Bremner, J. M. (1996). Nitrogen – Total. En: Sparks, D.L. *Methods of Soil Analysis, part 3*. Ed. Chemical Methods, 1085-1123.
- Burgess, C. y Thomas, O. (2007). *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, 1st ed. Elsevier Science, Boston.
- Chen, Y., Gu, B., Leboeuf, E. J., Pan, H. y Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59-68.
- Chen, Y., Senesi, N. & Schnitzer, M. (1977). Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America*, 41, 2352-358.
- Clark, G. J., Dodgshun, N., Sale, P. W. G. & Tang, C. (2007). Changes in chemical and biological properties of a sodic clay subsoil with addition of organic amendments. *Soil Biology and Biochemistry*, 39,112806-2817.
- De Bertoldi, M., Ferranti, M. P., L'hermite, P. & Zucconi, F. (1987). *Compost: production, quality and use*. Elsevier Applied Science.
- Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M. y Robledo, C. W. (2018). *InfoStat versión (2018)*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

- Duval, M. E., Martínez, J. M. y Galantini, J. A. (2020). Assessing soil quality indices based on soil organic carbon fractions in different longterm wheat systems under semiarid conditions. *Soil Use and Management*, 36(1), 71-82.
- Hernandez, T., Chocano, C., Coll, M. D. y García, C. (2018). Composts as alternative to inorganic fertilization for cereal crops. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 35340-35352.
- He, Z., Mao, J., Honeycutt, C. W., Ohno, T., Hunt, J. F. y Cade Menun, B. J. (2009). Characterization of plant-derived water extractable organic matter by multiple spectroscopic techniques. *Biology and Fertility of Soils*, 45, 609-616.
- Heal, O. W., Anderson, J. M. & Swift, M. J. (1997). Plant Litter Quality and Decomposition: An Historical Overview. In: Cadish, G. y Killer, K.E. (Eds.). *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*.
- Heymann, K., Mashayekhi, H. y Xing, B. (2005). Spectroscopy analysis of sequentially extracted humic acid from compost. *Spectroscopy Letters*, 38, 293-302.
- Hogg, D., Favoino, E., Centemero, M., Caimi, V., Amlinger, F., Devliegher, W., Brinton, W. y Antler, S. (2002). Comparison of compost standards within the EU, North America and Australia. *The Waste and Resources Action Programme (WRAP)*, Oxon, ISBN 1-84405-004-1.
- Iocoli, G. A., Pieroni, O. I., Gómez, M. A., Alvarez, M. B. y Galantini, J. A. (2017). Rapid characterisation of agro-industrial effluents for environmental fate by UV-visible and infrared spectroscopy from fractions obtained by centrifugation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(8), 756-767.
- Lasaridi, K. E. (1998). Compost Stability: A Comparative Evaluation of Respirometric Techniques. [PhD Thesis] Department of Civil Engineering, University of Leeds, Leeds, UK.
- Martínez, C. (1996). Potencial de la lombricultura: elementos básicos para su desarrollo. Carballo, A. y Bravo, S. (eds). Texcoco, MX. 140 p.
- Martínez, J. M., Galantini, J. A., Duval, M. E., López, F. M. y Iglesias, J. O. (2017) Ajustes en la estimación de carbono orgánico por el método de calcinación en Molisoles del sudoeste bonaerense. *Ciencia del Suelo*, 35, 181-187.
- Moisés, J., Martínez, J. M., Iocoli, G. A., Duval, M. E. y Galantini, J. A. (2022). Utilización de cascaras de girasol con diferentes transformaciones como potenciales enmiendas orgánicas en trigo pan. *Ciencia del Suelo*, en prensa.
- Postemsky, P. D., Lucaioli, V. S., Devalis R., González Matute R., Figlas N. D., Kiehr. M., Cubitto M. A., Marinangeli, P. A. y Curvetto N. R. (2017). *Pretratamientos de la cáscara de semilla de girasol para su utilización como sustrato de plantas*. IV Congreso Internacional Científico y Tecnológico-CONCYT. Quilmes, Buenos Aires, Argentina.
- Reyes Sanchez, L. B., Horn, R. y Costantini, E.A.C. (Ed.), (2022). *Sustainable soil management as a key to preserve soil biodiversity and stop its degradation*. International Union of Soil Sciences [IUSS]
- Satorre, E. H. y Slafer, G. A. (1999). *Wheat: ecology and physiology of yield determination*. CRC Press.
- Shirshova, L. T., Ghabbour, E. A. y Davies, G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*, 133, 204-216.
- Unión Europea (Decisión 2001/688/EC) Diario Oficial de las Comunidades Europeas L 242/17.
- Ukalska Jaruga, A., Bejger, R., Debaene, G. y Smreczak, B. (2021). Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. *Agronomy*, 11, 1067.
- Waldrip, M. H., He, Z., Todd, R. W., Hunt, J.F., Rhoades, M. B. y Cole, N. A. (2014). Characterization of Organic Matter in Beef Feedyard Manure by Ultraviolet-Visible and Fourier Transform Infrared Spectroscopies. *Journal of Environmental Quality*, 43, 690-700.