

Secretaría de Ciencia y Tecnología de Santiago del Estero

RESIDUOS AGROPECUARIOS Y AGROINDUSTRIALES

III Simposio del NOA y Cuyo

Coords. gales:
G. Vanesa Rodríguez
M. Gimena Serrano



 **BellasAlas**[®]
Editorial

Secretaría de Ciencia y Tecnología de Santiago del Estero

Residuos Agropecuarios y Agroindustriales : III Simposio del NOA y Cuyo / Coordinación general de Gabriela Vanesa Rodríguez ; María Gimena Serrano. - 1a ed - Santiago del Estero : Bellas Alas Editorial, 2024.

390 p. ; 29 x 21 cm. - (Innovación y sostenibilidad en Ciencias Aplicadas)

ISBN 978-631-90283-9-3

I. Residuos Agrícolas. 2. Residuos Industriales. 3. Agroindustria. I. Rodríguez, Gabriela Vanesa, coord. II. Serrano, María Gimena, coord. III. Título.

CDD 363.7288

Fecha de catalogación 10 de julio de 2024

ISBN 978-631-90283-9-3

©2024 | **BellasAlas** Editorial

Edición general: Juan Víctor Rízolo Burgos

Diseño de tapa y maquetación: Eugenia Pacheco

BellasAlas Imprenta & Editorial

Avda. Belgrano (S) 1807 - CP 4200

Santiago del Estero, Argentina

bellasalas.sgo@gmail.com - Tel. 0385 4218478

Facebook: bellasalas.sgo | Instagram: bellas.alas

Whatsapp del editor: 385 6 222020

Hecho el depósito que marca la Ley 11.723

CAPÍTULO 28

COMPARACIÓN DE DOS METODOLOGÍAS PARA LA MEDICIÓN DE PH EN CAMA DE POLLO

Maria Juliana Torti^{1}, Mariano Butti¹, Virginia Fain Binda², Bernardo Fabricio Iglesias², María Viviana Charriere², María José Beribe³*

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Estación Experimental Agropecuaria Pergamino

¹Laboratorio de Calidad de Alimentos, Suelos y Agua; ²Sección Aves; ³Grupo Estadística.

*torti.maria@inta.gob.ar

Introducción

Dentro de la química analítica el pH es el parámetro químico medido con mayor frecuencia. Su medición en matrices tan diversas como suelo, agua, residuos, efluentes, plasma, orina, alimentos, soluciones, etc. contribuyó y sigue contribuyendo al avance de diferentes campos como la farmacia, la química, la biología, la medicina, la industria, la agricultura, la bioquímica y el medio ambiente [1].

En el campo de la avicultura, la medición del pH en la cama de pollo es útil por diversas razones. Como el material de cama recibe las deyecciones de las aves, el manejo del pH de la cama mediante el agregado de productos capaces de reducirlo, es una de las acciones que se emplean para disminuir la volatilización de NH_3 y reducir la presencia de microorganismos potencialmente patógenos [2].

Al momento que la cama de pollo sale de los galpones y se transforma en un residuo a compostar, el pH de este material de partida debe ser conocido y en algunos casos ajustado dado que influye en el proceso de compostaje al afectar la población microbiana y la disponibilidad de nutrientes para los microorganismos. El pH óptimo para la mayoría de las bacterias se encuentra entre 6.0 y 7.5, mientras que el pH óptimo para la actividad de los hongos y actinomicetos está entre 5.5 y 8.0. Un pH por encima o por debajo del óptimo especificado reducirá la actividad microbiana y disminuirá o detendrá los procesos biológicos. Una vez que el proceso de compostaje de los residuos ha finalizado, el pH es un indicador de la calidad del compost obtenido y una herramienta útil para determinar su potencial aplicación [3].

El pH se mide mediante un método electrométrico, que consiste en la determinación de la actividad de los iones de hidrógeno por medición de una diferencia de potencial entre un electrodo estándar de hidrógeno (electrodo de platino y gas hidrógeno o más comúnmente el electrodo de vidrio) y un electrodo de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata). La fuerza electromotriz (fem) producida en el sistema de electrodos de vidrio varía linealmente con el pH. Esta relación lineal se describe trazando la fem medida contra el pH de diferentes tampones o buffers (disoluciones con valor de pH certificado). El pH de la muestra se determina por extrapolación [4].

El método para la determinación de pH que se utiliza usualmente en residuos sólidos (como la cama de pollo), en materiales a compostar y en compost se basa en el protocolo 04.11-A del manual "Test Methods for the Examination of Composting and Compost" (TMECC) [3]. Este método, realiza la medición sobre una suspensión 1:5 de la muestra que se prepara teniendo en cuenta el contenido de materia seca (MS) de la misma, de modo que para poder aplicarlo se debe medir previamente la materia seca (MS) de la muestra. En el

Laboratorio de Calidad de Alimentos, Suelo y Agua de la EEA INTA Pergamino se decidió introducir una modificación a este método analítico, midiendo pH en una suspensión 1:5 de la muestra, preparada sin tener en cuenta la MS de la misma, considerando que dicha diferencia no influye significativamente en el resultado de pH, volviendo al método analítico más simple y rápido.

El objetivo de este trabajo fue comparar ambos métodos (original y modificado que llamaremos alternativo) para determinar pH en muestras de cama de pollo, con la finalidad de evaluar si podría introducirse la modificación en el método analítico sin que implique diferencias significativas en los resultados.

Materiales y métodos

Muestras

Se procesaron 72 muestras de cama de reuso de pollos de engorde, provenientes de la Sección Avicultura del INTA-EEA Pergamino. Cada una estuvo compuesta por tres submuestras del tamaño de un puño de 3 zonas: bebedero, comedero y centro del lote (de 1 x 1.5m). Las mismas fueron homogeneizadas y congeladas a -4°C hasta su procesamiento.

Todas las muestras fueron analizadas por los dos métodos de manera simultánea.

Método 1: protocolo original (estándar de oro)

Se empleó el protocolo 04.11-A del TMECC [3]. A cada muestra se le determinó la MS en estufa a 70 °C hasta peso constante (aproximadamente 48 h). Posteriormente, se colocaron por duplicado en recipientes plásticos el equivalente a 20 g de MS del material a analizar y se adicionó agua destilada para alcanzar una relación sólido:líquido de 1:5. El volumen de agua a agregar resultó de la diferencia entre 100 y el porcentaje de humedad (H) de la muestra en cuestión.

Seguidamente, se agitaron por 20 minutos en un agitador horizontal a 180 golpes por minuto y se midió el pH a cada muestra, previa calibración del instrumento según las instrucciones del fabricante.

Método 2: protocolo alternativo

Se colocaron por duplicado en recipientes plásticos 10 g de material a analizar tal cual fue ingresado y se adicionaron 50 ml de agua destilada para alcanzar una relación muestra:líquido de 1:5. Seguidamente, se agitaron por 20 minutos en un agitador horizontal a 180 golpes por minuto y se midió el pH a cada muestra, previa calibración del instrumento según las instrucciones del fabricante.

Análisis de resultados

Los datos obtenidos fueron analizados de manera descriptiva y se compararon por la t de Student para muestras pareadas. A su vez, se compararon ambas metodologías empleando el coeficiente de correlación (r de Pearson), el coeficiente de correlación intraclase (CCI), el coeficiente de correlación de concordancia (CCC) [5] y el método gráfico de Bland-Altman [6]. Para el análisis descriptivo, t de Student, r de Pearson, CCI (utilizando datos derivados del ANOVA) y CCC se empleó el software InfoStat ver. 2017 [7].

Para el cálculo del CCI se empleó la siguiente fórmula:

$$CCI = \frac{n * SS_L - SS_T}{(n - 1) * SS_T}$$

Donde, n es el número de observaciones por lote, SS_L es la suma de cuadrados entre los lotes, y SS_T es la suma de cuadrados total, datos obtenidos del ANOVA realizado.

Resultados y discusión

El análisis de los datos dio como resultado que, al emplear las mismas muestras, no existe diferencia significativa entre ambos métodos (Tabla 1 y Figura 1).

Tabla 1. Análisis descriptivo de la medición de pH en cama de pollo según los dos métodos empleados

Método	Media	DE	EE	CV(%)	Min.	Max.	Prob.
TMECC	7.48	0.60	0.05	7.95	5.53	8.36	0.15
Altern.	7.52	0.59	0.05	7.87	5.71	8.81	0.15

DE: Desvío estándar; EE: Error estándar de la media;
 CV: Coeficiente de variación; Mín.: Valor mínimo;
 Máx.: Valor Máximo; Prob.: Probabilidad t de Student

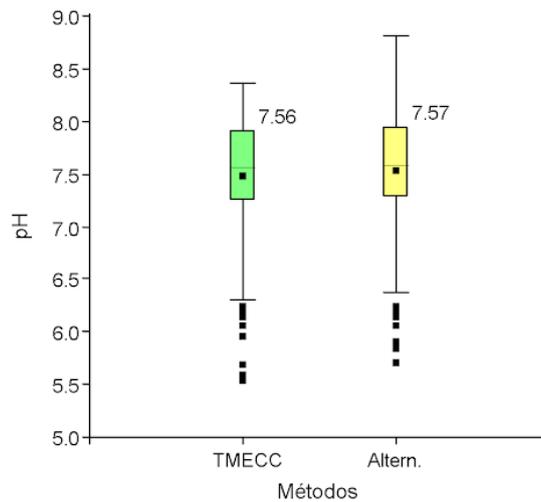


Figura 1. Box plot para la medición de pH en cama de pollo según los dos métodos empleados.

Al analizar el coeficiente de correlación de Pearson, se halló un valor de 0.92 (Figura 2), lo que indica una relación lineal positiva y fuerte entre ambas determinaciones.

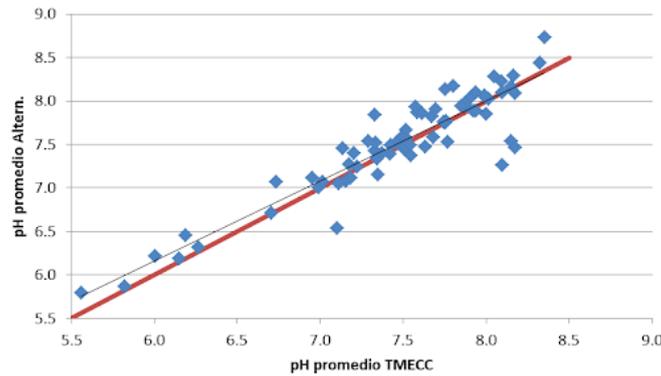


Figura 2. Diagrama de dispersión y análisis de correlación (promedios de n=2 lecturas por método y lote) para la medición de pH en cama de pollo según los dos métodos empleados.

— Correlación ideal para una concordancia de 1;
 — Correlación real: 0.92.

Sin embargo, se puede caer en conclusiones erróneas dado que la r de Pearson no mide realmente la concordancia entre métodos, sino el grado en que los puntos se ajustan a una recta y no será efectiva cuando la ordenada al origen sea diferente de 0 [8]. Además, la r depende de la variabilidad de los lotes, si se incluyen valores extremos, el coeficiente de correlación indefectiblemente aumenta, y también se puede ver alterado por el orden de las observaciones [8]. Para corregir algunos de estos inconvenientes se utiliza el coeficiente de correlación intraclase (CCI) que elimina el problema de la dependencia del orden y permite el uso de más de dos observaciones por lote [8] [9].

En este caso el CCI también arrojó un valor de 0.92. Aunque la interpretación de este valor es un tanto subjetiva, hay tablas que ayudan a definir la concordancia de los métodos. En este caso, como el valor es mayor a 0.75, la concordancia o fiabilidad entre los valores de pH medidos por ambos métodos es excelente [10].

Aunque este coeficiente ha sido ampliamente utilizado para valorar la reproducibilidad de varias mediciones o bien para comparar dos métodos expresados en unidades diferentes, no es ideal, pues, al igual que la r de Pearson, sobreestima el valor de correlación cuando el rango de datos es muy amplio, o bien cuando hay gran heterogeneidad de datos [10]. Por lo que se desarrolló un modelo para evaluar la concordancia entre variables continuas y es así que surge el coeficiente de correlación de concordancia (CCC) [5] [10].

Este coeficiente es más exigente que los anteriores, sin embargo, en el presente estudio arrojó un valor igual a las correlaciones previamente analizadas (CCC=0.92) pero cambia la interpretación, que según Camacho-Sandoval [11], con este valor de CCC habría un grado de acuerdo moderado entre ambos métodos de medición de pH en cama. Recién con un valor mayor a 0.95 se diría que el grado de concordancia entre ambos métodos de medición es sustancial.

Por último, otra manera de analizar la concordancia entre metodologías, es mediante la prueba de Bland-Altman [8] [10] [12] donde se grafica la diferencia entre ambos métodos en análisis vs. el promedio de ambos (Figura 3).

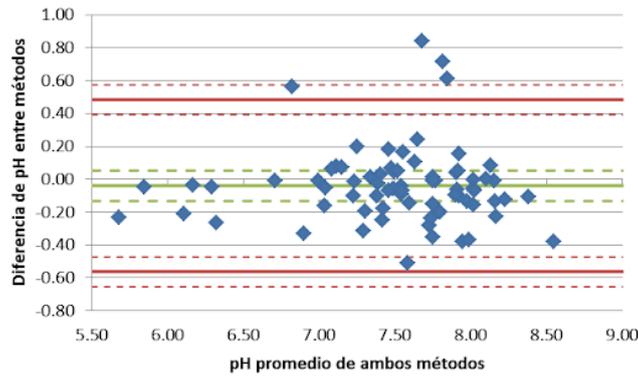


Figura 3. Diferencia de pH de cama de pollos: límites de concordancia del 95% de Bland-Altman entre el método tradicional TMECC y el alternativo.

— Media de la diferencia entre métodos; — Límites de acuerdo del 95%; los sombreados, tanto en la media como en los límites de acuerdo, corresponden a los intervalos de confianza de cada uno de ellos.

Aquí se puede observar que los puntos se distribuyen al azar sin un patrón definido y la magnitud de las discrepancias del método alternativo fue de 0.04 unidades de pH por encima del método de referencia (TMECC), valor prácticamente despreciable en pH de cama, que va de 5.68 a 8.55.

Los límites de concordancia del 95% tienen una variabilidad de 1.04 unidades de pH, lo que equivale a un 36% del rango de pH en estudio, situación no tan deseable en este rango tan estrecho; sin embargo, este valor podría reducirse ampliando el número de muestras.

Adicionalmente, en la misma figura se puede observar que 68 de las 72 comparaciones (el 94.4%) se encontraron dentro de los límites de concordancia, lo cual está muy cerca del 95% que es lo que se espera para una buena concordancia según los autores de esta metodología [6].

Conclusiones

En función de los resultados obtenidos mediante el presente trabajo se puede concluir que es posible realizar la modificación evaluada al protocolo 04.11-A del TMECC reemplazando el protocolo original por el alternativo para la medición de pH en muestras de cama de pollo, y así obtener los resultados correspondientes en menor tiempo. Del mismo modo que se realizó la comparación con muestras de cama de pollo, debería realizarse empleando otros tipos de muestras (diferentes residuos sólidos y compost de distintos orígenes) para evaluar si es posible emplear el método modificado para medir pH independientemente del tipo de muestra. Sin embargo, habría que ampliar el número de muestras analizadas por ambos métodos para ajustar los valores de variabilidad en los límites del acuerdo del 95%.

Referencias

- [1].Latif, U., Dickert, F.L. (2015). Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors. Applications. Volume 2. Editorial Springer, Estados Unidos.
- [2].Salim H.M., Patterson, P.H., Ricke, S.C., Kim, W.K. (2014). Enhancement of microbial nitrification to reduce ammonia emission from poultry manure: a review. World's Poultry Science Journal, 70(4): 839-856.

[3].Leege, P.B., Millner, P.D., Thompson, W.H. & Watson, M.E. (2002). The Test Method for the Examination of Composting and Compost (TMECC). First Edition. Composting Council Reserach and Education Foundation, USA.

[4].American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). (1989). Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Trad. S.A. Díaz de Santos. APHA-AWWA-WPCF (ed.). 17ª edición. España.

[5].Lin, LI-K. (1989). A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*, 45: 255-68.

[6].Bland, J.M., Altman, D.G. (1999). Measuring agreement in method comparison studies. *Statistical Methods in Medical Research*, 8: 135-60.

[7].Di Rienzo, J.A., Casanoves, F., Balzarini, M.G., Gonzalez, L., Tablada, M., Robledo, C.W. (2017). InfoStat ver 2017. Córdoba, Córdoba, Argentina: FCA, Univ. Nac. de Córdoba.

[8].Latour, J., Abraira, V., Cabello, J.B., López Sanchez, J. (1997). Las mediciones clínicas en cardiología: validez y errores de medición. *Revista Española de Cardiología*, 50: 117-28.

[9].Bland, J.M., Altman, D.G. (1996). Measurement error and correlation coefficients. *British Medical Journal*, 313: 41-42.

[10].Cortés-Reyes, É., Rubio-Romero, J.A., Gaitán-Duarte, H. (2010). Métodos estadísticos de evaluación de la concordancia y la reproducibilidad de pruebas diagnósticas. *Revista Colombiana de Obstetricia y Ginecología*, 61(3): 247-55.

[11].Camacho-Sandoval, J. (2008). Coeficiente de concordancia para variables continuas. *Acta Médica Costarricense*, 50(4): 211-12.

[12].Bland, J.M., Altman, D.G. (1995). Comparing methods of meas urement: why plotting difference against standard method is misleading. *The Lancet*, 346: 1085-87.