

## COMPORTAMIENTO DE DOS TIPOS DE PURÍN TRAS SU APLICACIÓN AL SUELO: EFECTO DE UN TRATAMIENTO DE ELIMINACIÓN DE AMONIO

D. García-Sinovas<sup>1</sup>, J. Álvarez-Benedí<sup>1</sup>, S. Bolado<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Ctra. de Burgos Km. 119, 47071, Valladolid, España. garsinda@itacyl.es.

<sup>2</sup>Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Valladolid, Prado de la Magdalena s/n, 47011 Valladolid.

**RESUMEN.** La movilidad de formas nitrogenadas tras la aplicación de purines al suelo es un asunto de gran interés, tanto desde un punto de vista agronómico como medioambiental.

En este trabajo se estudia el comportamiento de los principales componentes del purín tras ser aplicado a una columna de suelo con la intención de caracterizar el transporte y la reactividad. El estudio se basó en la comparación de dos tipos de purines: uno crudo sin tratar, tal y como se aplica en las prácticas habituales de agricultura y un segundo procedente de un tratamiento de eliminación de nitrógeno amoniacal.

Se llevó a cabo el seguimiento de los valores de concentración en el efluente de nitratos, nitritos, amonio, así como el carbono orgánico total (COT). El ácido pentafluorobenzoico (PFB) fue usado como trazador no retenido para establecer las condiciones hidrodinámicas de los experimentos.

La modelización de la nitrificación se desplegó en dos reacciones secuenciales ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). Los coeficientes cinéticos de transformación en nitrato fueron superiores a los de la transformación amonio a nitrito, por lo que esta última cinética era la controlante del proceso de nitrificación.

**ABSTRACT.** The mobility of nitrogen forms from pig slurry after soil application is a subject of great interest from an agronomic and environmental point of view.

In this work, the main nitrogen forms and total organic carbon (TOC) in lixiviates are studied after the application of pig slurries to a soil column. The study was based on the comparison of two different types of slurries: the first consisted of crude slurry without treating, as applied in habitual agricultural practices; the second type was previously treated in a pilot plant in order to reduce the ammonia content.

Effluent in a column was monitored measuring concentration values of nitrates, nitrites and ammonia, as well as TOC. Pentafluorobenzoic acid (PFB) was used in the experiments as a non-sorbed tracer in order to determine the hydrodynamics conditions of the soil column used.

Nitrification chain was modelled using two sequential reactions ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). The kinetics coefficients accounting for transformation from nitrite to nitrate were larger than those accounting for ammonium to nitrite. This

implies that the transformation from ammonia to nitrite controls the kinetics of the nitrification process

### 1.- Introducción

Los purines y estiércoles de las explotaciones ganaderas se han integrado tradicionalmente en la actividad agraria en forma de abonos y fertilizantes. Sin embargo, la especialización e intensificación ganadera y la progresiva disminución de la superficie agrícola cultivada que ha tenido lugar en las últimas décadas dificulta que muchas explotaciones ganaderas, especialmente de porcino, puedan utilizar estos subproductos de forma adecuada y respetuosa con el medio ambiente.

Estos estiércoles contienen notables cantidades de nitrógeno que pueden pasar a las aguas subterráneas, lavadas por las lluvias o las aguas de riego, dando lugar a concentraciones de nitrato que, en ocasiones, las convierten en no aptas para el consumo humano (Ongley, 1997). Así, en muchas zonas existe un grave problema por el vertido incontrolado de purines, produciendo contaminación de las aguas y de los acuíferos por nitratos, inutilización de terrenos y malos olores.

El principal factor de riesgo que supone la aplicación de purines reside en su elevado contenido en amonio (véase tabla 1). Durante la nitrificación, el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) se transforma primero en nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), y éste a su vez en nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), mediante la acción de bacterias aerobias del suelo. Bajo condiciones adecuadas de humedad y temperatura, la tasa de nitrificación puede ser del orden de 10-70 kg/ha/día. Estas elevadas cantidades de nitrato, que superan con creces las necesidades de los cultivos, se lixivian en profundidad arrastradas por el agua del suelo. Se trata de un ciclo complejo sobre el que se podría incidir disminuyendo las cantidades de amonio en el purín aplicado al suelo, por lo que es interesante la evaluación de los procesos que persiguen este fin.

Para evaluar la eficacia de un determinado tratamiento sobre el comportamiento del purín en el suelo es preciso considerar las transformaciones que tienen lugar entre las distintas formas nitrogenadas. No parece correcto establecer condiciones de aplicación en campo atendiendo únicamente a los niveles de nitratos iniciales, sin considerar el balance

global de nitrógeno y las condiciones hidrodinámicas durante el transporte. Con este propósito, la utilización de columnas de suelo de gran tamaño (1 m de profundidad) constituye una interesante alternativa que permite evaluar el transporte de diferentes tipos de purín en un mismo escenario.

El propósito de este trabajo es comparar el transporte de los principales solutos de interés tras la aplicación al suelo de un purín crudo y otro proveniente de un proceso de eliminación básica de amonio. Para ello, se utilizará una columna de suelo homogéneo bajo condiciones de flujo estacionario de agua.

## 2.- Materiales y Métodos

### 2.1. Dispositivo experimental

Se ha utilizado el dispositivo experimental descrito por Álvarez-Benedí et al. (2001), basado en una columna de suelo alterado de 25 cm de diámetro y 1 m de profundidad rellena con un suelo obtenido del horizonte A de un *Typic Xerofluvent* en la finca Zamadueñas del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León en Valladolid. Las características del suelo eran: textura franco-arenosa (56 % arena, 28 % limo, 16% arcilla), pH= 7.9; M.O= 1.6 %, CIC = 8.24 meq/100g suelo y  $\rho=1.2 \text{ g/cm}^3$ .

En la parte inferior de la columna se dispuso una capa de 5 cm de espesor de arena sintética de tamaño de partícula 73  $\mu\text{m}$  (Eijkelkamp, Giesbeek, Holanda) y una tela de contención. La columna estaba asentada sobre una rejilla metálica y encajada en una pieza de nylon. Esta pieza estaba conectada al sistema de colección automática de efluente, que permitía el control de la condición de contorno inferior mediante succión.

En la parte superior de la columna se instaló un sistema de aplicación homogénea de agua y disoluciones en general, compuesto por una matriz de agujas (Álvarez-Benedí et al., 2001).

La columna tenía instaladas 5 sondas de humedad conectadas a un sistema multiplexado de TDR (Soil moisture, USA) a profundidades 25, 40, 55, 70 y 85 cm desde la superficie del suelo.

### 2.2. Purines

Las muestras de purín empleadas, procedían de una explotación de ganado porcino situada en el término de Villagarcía de Campos, en la provincia de Valladolid. Parte del purín se recogió en recipientes cerrados y parte fue sometido a un proceso de desorción de amonio o "stripping" con aire (del Álamo et al., 2004), con una alcalinización previa. Este purín tratado en el sistema de *stripping* fue el utilizado en la primera experiencia. El purín fresco recogido en cebaderos sufrió cierta nitrificación durante el almacenaje antes de la aplicación al suelo, por lo

que se distingue aquí entre el purín fresco (recién recogido), el purín sin tratar (justo antes de ser aplicado al suelo) y el purín tratado (después del proceso de *stripping*). En este trabajo se comparará el transporte del purín tratado y sin tratar.

La caracterización de los purines se llevó a cabo de acuerdo con los métodos estándar para aguas residuales y potables (M.A.P.A., 1994). Las características de los tipos de purín figuran en la Tabla 1. Se puede observar que el purín sin tratar presenta un elevado contenido en amoníaco. El contenido de calcio del purín tratado se debe a que se emplea cal para alcalinizar el purín antes de someterlo al proceso de *stripping*.

**Tabla 1.** Características de los purines

	Purín fresco	Purín tratado <sup>1</sup>	Purín almacenado <sup>2</sup>
N. Total* (ppm)	2350	1790	2350
N. Amoniacal (ppm)	1810	310	750
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	106	1302	1150
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	nd	95	nd
COT (mg/L)	4442	4389	4442
Ca (mg/L)	180	320	180
Cu (mg/L)	0.65	1.54	0.65
pH	7.3	9.0	7.3

1. Aplicado en la experiencia 1

2. Aplicado en la experiencia 2

\*Incluye N orgánico

### 2.3.-Descripción de las experiencias

Se realizaron dos experiencias bajo flujo estacionario, partiendo en ambos casos de un contenido de humedad de suelo a nivel de saturación. Se aplicaron diariamente 2.016 L de una solución de CaCl<sub>2</sub> 0.02 M, mediante una bomba de cromatografía que proporcionaba un caudal constante de 1,4 mL/min.

Para determinar las condiciones hidrodinámicas de la columna y así disponer de una referencia en la evaluación del transporte, se utilizó un trazador conservativo y no retenido por el suelo: El ácido pentafluorobenzóico (PFB). En la primera experiencia, se aplicaron 0.70 L de purín tratado a los que se añadieron 0.5 g de PFB. En la segunda experiencia se aplicaron 0.80 L de purín sin tratar a los que igualmente se añadieron 0.5 g de PFB.

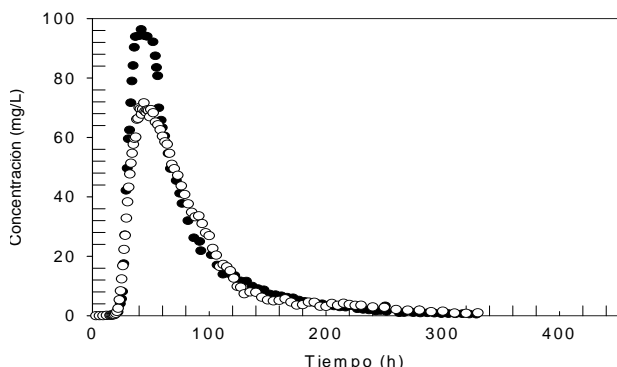
La duración de las experiencias fue de 675 horas en el primer caso y 479.5 horas en el segundo. En ambas, se recogieron dos viales de 9 mL cada dos horas.

## 3.- Resultados y Discusión

### 3.1. Obtención de las curvas de ruptura

La Fig. 1 muestra la evolución de la concentración del trazador PFB en las experiencias 1 y 2. Se observa que la curva de lixiviado es similar en las dos experiencias, aunque la experiencia 2 presenta mayor grado de dispersión, lo que hace sospechar que las condiciones

hidrodinámicas de la columna variaron ligeramente entre ambas experiencias.

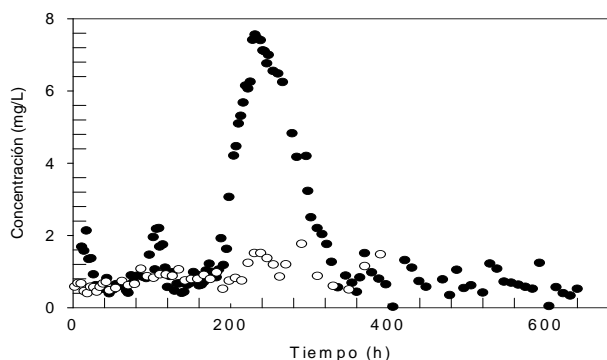


**Fig. 1.** Evolución del trazador lixiviado (los círculos huecos representan el purín tratado y los sólidos el purín sin tratar)

La Fig. 1 muestra la evolución de la concentración del trazador PFB en las experiencias 1 y 2. Se observa que la curva de lixiviado es similar en las dos experiencias, aunque la experiencia 2 presenta mayor grado de dispersión, lo que hace sospechar que las condiciones hidrodinámicas de la columna variaron ligeramente entre ambas experiencias.

El área de la integral bajo las curvas equivale a 0.45 g en el caso del purín tratado y 0.41 g para el purín sin tratar. Por lo tanto, el balance de materia se cumple razonablemente bien, considerando que la integración se lleva a cabo sobre una curva discreta con ruido experimental considerable y que la concentración final es próxima, pero aún no igual a cero.

De todos los solutos estudiados, el amonio es el más retenido por el suelo y además es el compuesto que inicia la cadena de nitrificación. Por estos motivos, es de esperar que las curvas de ruptura aparezcan más retrasadas y con picos de concentración bajos.



**Fig. 2.** Evolución del contenido de amonio lixiviado en el purín tratado (círculos sólidos) y sin tratar (círculos huecos)

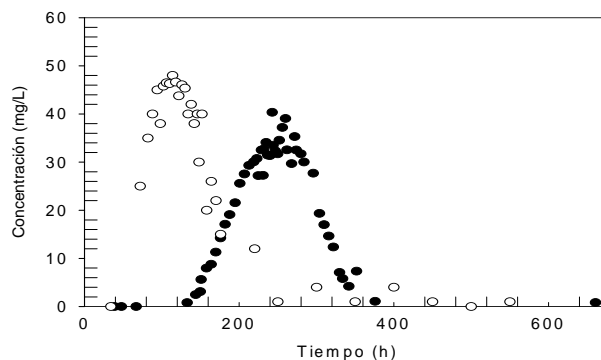
Aunque puede parecer sorprendente a primera vista, las concentraciones de amonio en el lixiviado del purín tratado son superiores a las que se obtuvieron tras la aplicación del

purín sin tratar. Aunque ambas concentraciones son relativamente bajas y con un elevado ruido experimental, cabe plantearse que el suelo haya aumentado su capacidad de transformación de amonio tras la primera aplicación, considerando un aumento de flora microbiana y su adaptación a la nitrificación.

El ión nitrito puede originarse a partir de oxidación de amonio, pero a su vez se encuentra involucrado en un equilibrio redox con el nitrato.  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{NO}_3^-$ . Es un anión que no sufre retención por el suelo, a pesar de que pueda interactuar eventualmente con algún componente de la materia orgánica (Brettar et al., 2002).

En la Fig. 3 Se observa en la curva de lixiviado del purín tratado que el pico está considerablemente más retrasado y la dispersión aparente es mayor, mientras que en el purín sin tratar aparece un pico relativamente temprano, asociado al pico del nitrato.

A pesar de partir de mucho más amonio en la experiencia 2, la cantidad recuperada de nitrito en el purín sin tratar es algo menor a la del purín tratado. La explicación puede ser doble: por un lado, la adaptación de los microorganismos responsables de la cadena de nitrificación puede haber hecho que incluso con más amonio inicial, las cantidades al final de amonio y nitrito sean inferiores en el segundo experimento y por otro, durante la eliminación de amonio se ha generado cierta cantidad de nitrito, de forma que la experiencia 1 parte con nitritos aplicados en el purín tratado inexistentes en la experiencia 2.



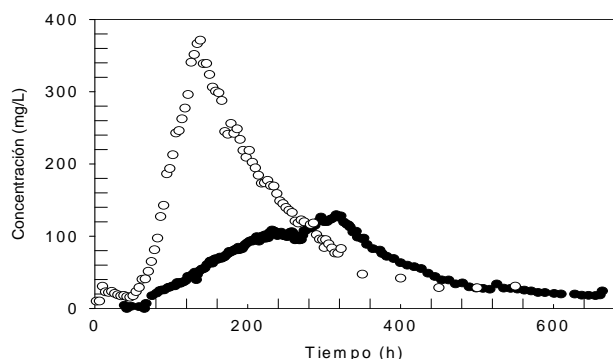
**Fig. 3.** Evolución del contenido de nitrito lixiviado en el purín tratado (círculos sólidos) y sin tratar (círculos huecos)

El nitrato prácticamente no sufre retención por el suelo (Clay et al., 2004); si es añadido en la disolución inicial aplicada al suelo, el pico de concentración es de esperar que salga relativamente pronto, con los primeros litros de lixiviado. No obstante, en el caso de los purines, la mayor proporción de nitrato lixiviado proviene de la nitrificación, a partir del amonio. En este caso, el resultado final es un pico de elución de nitratos a tiempos relativamente altos.

El proceso de *stripping* a que fue sometido el purín de la experiencia 1 con elevada temperatura y humedad y una gran aireación, provoca la aparición de nitratos. En la experiencia 2 se ha añadido un purín que estaba almacenado en la explotación, aunque como evidencia su

composición, no se trataba de un purín fresco (exento de nitratos).

La Fig. 4 muestra las curvas de ruptura para el ión nitrato en las experiencias 1 y 2.



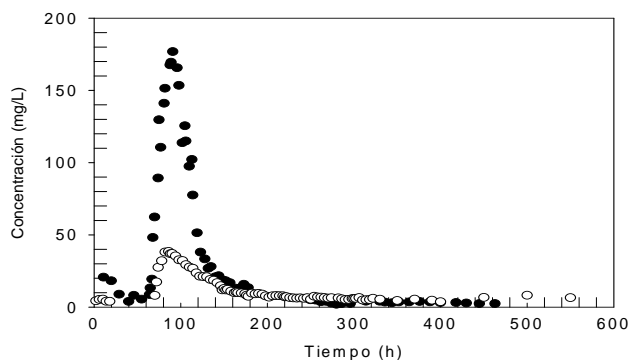
**Fig. 4.** Evolución del contenido de nitrato lixiviado en el purín tratado (círculos sólidos) y sin tratar (círculos huecos)

Las cinéticas de nitrificación consultadas en la bibliografía reportan unos tiempos medios del orden de 7-14 días (Broadbent y Tyler, 1957; Addiscott, 1983). En nuestro caso, los picos de nitrato y nitrito del purín tratado aparecen a unos 6-12 días, en coherencia con los citados anteriormente.

La curva del purín tratado muestra un lixiviado considerablemente menor de nitratos, que es el fin que persigue su tratamiento. Además se observa que el pico se retrasa aparentemente respecto del correspondiente en el purín sin tratar. Esto podría ser debido a una mayor interacción del nitrato con la materia orgánica, ya que el contenido en COT (soluble) es sensiblemente mayor en el purín tratado y hay referencias que evidencian esta interacción (Clay et al., 2004). Las diferencias entre los tiempos medios de retención del nitrato en el purín tratado podrían deberse a diferencias en su origen: el nitrato directamente aplicado al suelo se comportaría como un soluto no retenido, mientras que el nitrato generado a partir del amonio evidenciaría un cierto retraso respecto al anterior.

Las integrales bajo las curvas son 2.979 y 4.928 g respectivamente, para el purín tratado y sin tratar. Así, desde el punto de vista agronómico, el purín tratado se trata de un producto más interesante en cuanto a la prevención de la contaminación de aguas freáticas por nitratos

Las curvas de carbono orgánico total muestran unas diferencias notables. El proceso de eliminación de amonio aparentemente ha generado una mayor cantidad de COT, aunque en realidad se trata de COT soluble, por lo que las diferencias pueden explicarse teniendo en cuenta que el tratamiento solubiliza parte de la materia orgánica, aumentando sensiblemente las concentraciones de COT.



**Fig. 5.** Evolución del contenido de COT lixiviado en el purín tratado (círculos sólidos) y sin tratar (círculos huecos)

La curva del purín tratado alcanza un máximo de concentración mucho mayor que la del purín sin tratar. Estos resultados justificarían un análisis más profundo del tratamiento propuesto, pues si los resultados anteriores se confirman, la distribución de COT aplicado al suelo cambiaría sensiblemente, con una mayor proporción de COT soluble susceptible de producir contaminación de aguas freáticas por lixiviado.

### 3.2. Modelización numérica de los experimentos

Se empleó el código STANMOD (Simunek et al., 1999b) para estudiar las curvas del trazador PFB con el fin de obtener los valores de los coeficientes de transporte y de no-equilibrio físico (fracción de agua móvil y estanca y dispersión hidrodinámica), dado que permite simulación inversa. Este código no es aplicable al transporte de formas nitrogenadas pues no permite la simulación de reacciones en cadena; para este supuesto, el código utilizado fue HIDRUS 1D (Simunek et al., 1999a), pues permite la simulación de la reacción de solutos en cadena, para representar el proceso de transformación amonio  $\rightarrow$  nitrito  $\rightarrow$  nitrato. Dada la posible implicación del COT en el transporte de nitratos, también se incluyó la simulación de COT en la modelización del transporte multisoluto con HYDRUS 1D.

### 3.3. Obtención de coeficientes de transporte para el trazador PFB a partir de curvas de ruptura

Para la experiencia 1 se calculó el valor de la velocidad lineal promedio de agua en los poros ( $v = 0.868$  cm/h), se tomó como valor del factor de retardo  $R = 1$  (solute no retenido) y se estimaron mediante ajuste por simulación inversa con el código STANMOD los valores de la dispersión hidrodinámica ( $D$ ) y los coeficientes de no equilibrio del trazador ( $\beta$  y  $\omega$ ). Los coeficientes de degradación  $\mu_1$  y  $\mu_2$  se fijaron a cero.

Como condición inicial se tomó la masa estimada a partir del área bajo la curva de ruptura. Representando ésta en unidades de concentración frente a unidades de abscisas adimensionales (volumen de poro), el área resultante fue de  $I = 49.99$  ppm (permitiendo al programa la optimización de este parámetro, el valor resultó ser de 56.19 ppm). Los parámetros ajustados por el modelo figuran en la Tabla 2:

**Tabla 2.** Parámetros del modelo de dos regiones después del ajuste a los datos de PFB en la experiencia con purín tratado

D (cm <sup>2</sup> /h)	$\beta$	$\omega$	I
3.66 ± 0.38	0.525 ± 0.012	0.741 ± 0.097	56.19 ± 2.03

El valor de  $\beta$  es relativamente bajo, evidenciando la presencia de fenómenos de no-equilibrio y una proporción casi equitativa entre las regiones de agua móvil y estanca durante el transporte en esta primera experiencia.

Para la modelización de la experiencia 2, se tomó el mismo valor de  $v$ , y  $D$ ,  $\beta$  y  $\omega$  se ajustaron tomando como condiciones iniciales las resultantes de la experiencia 1. Dado que utilizamos una representación en coordenadas de abscisas adimensionales, el área de la curva resultó ser  $I = 45.72$  ppm, aunque se permitió al modelo optimizar este valor con el objeto de mejorar el ajuste. La Tabla 3 muestra los resultados de la modelización:

**Tabla 3.** Parámetros del modelo de dos regiones después del ajuste a los datos de PFB en la experiencia con purín sin tratar

D (cm <sup>2</sup> /h)	$\beta$	$\omega$	I
3.84 ± 0.45	0.644 ± 0.019	0.628 ± 0.114	49.75 ± 1.45

El valor de  $\omega$  ha bajado sensiblemente y  $\beta$  ha aumentado algo, pasando a ocupar un 64.37% del volumen de región móvil respecto al total. La dispersión también ha subido, como se evidenciaba en la Fig. 1.

### 3.4. Modelización del transporte de solutos con adsorción y degradación

En la modelización del COT para el purín tratado, se asumió inicialmente que no había retención por el suelo ( $R=1$ ), ni degradación durante el transporte y se utilizaron los coeficientes de dispersión y no equilibrio estimados con el PFB en esa misma experiencia. Con estas suposiciones la respuesta predictiva del modelo puede considerarse bastante satisfactoria, aunque se consiguió un refinamiento posterior reajustando ligeramente los parámetros hidrodinámicos. El retardo del pico de COT es algo mayor que el del trazador PFB, por lo que el modelo pone en evidencia la interacción del COT con la matriz del suelo. Más llamativa es la discrepancia entre los contenidos de COT aplicados a la columna (4.4 g /L de acuerdo a lo reflejado en la Tabla 1) y el COT lixiviado (0.8 g).

Los valores de la simulación del pico de COT en la experiencia 1 reproducen también los datos en la experiencia 2. En este caso existen unas colas más

marcadas en el frente de elución (Fig. 4), que pueden interpretarse como un aumento de la dispersión debido a cambios estructurales en la columna. En la experiencia 2, la masa de COT lixiviado fue de 0.3 g, frente a los 3.4 g inicialmente aplicados. Dado que el COT lixiviado puede considerarse una fracción de compuestos solubles, el contenido inicial de COT en purines tendría una fracción de solubles de 0.3 g, que sufrirían lixiviación en el suelo, mientras que el resto sería materia orgánica sólida insoluble o poco soluble, que quedaría incorporada al suelo.

**Tabla 4.** Parámetros del modelo de dos regiones después del ajuste a los datos de COT en ambas experiencias.

Ajuste	R	D (cm <sup>2</sup> /h)	$\beta$	$\omega$
Parámetros del modelo para la Experiencia 1	1.4±0.1	(3.661)	(0.525)	(0.74)
Refinamiento del ajuste	1.4±0.1	1.160 ± 0.63	(0.525)	0.43 ± 0.05
Parámetros del modelo para la Experiencia 2	1.61±0.02	(3.84)	(0.644)	(0.6283)
Refinamiento del ajuste	1.61±0.02	2.17 ± 0.32	(0.644)	0.81 ± 0.1

Con el error estándar aquellos que han sido reajustados para COT

El hecho de que el purín tratado contiene prácticamente la misma cantidad de COT que el purín sin tratar implica que el tratamiento genera una fracción de compuestos orgánicos solubles bastante superior a los del purín crudo. Esta hipótesis está reforzada por la aplicación satisfactoria del modelo con los mismos parámetros hidrodinámicos y de no equilibrio del trazador no retenido y únicamente utilizando un factor de retención que da cuenta de una débil interacción del COT soluble con el suelo. Por lo tanto, cabe concluir que el proceso de tratamiento del purín, produce un cambio sustancial en la fracción de COT soluble, susceptible de transporte en suelos.

### 3.5. Modelización del transporte de solutos con adsorción, degradación y generación (formas nitrogenadas)

La simulación se llevó a cabo asumiendo flujo estacionario de agua y las condiciones iniciales en contenido de humedad medidas experimentalmente. Para la discretización temporal en HYDRUS 1D se utilizó un esquema de Crank-Nicholson y para la discretización espacial un esquema de elementos finitos de Galerkin.

La aplicación inicial de solutos se modelizó asumiendo un pulso de 6 horas de duración, utilizando la concentración adecuada para cerrar el balance de materia. Se consideró una fracción de agua móvil deducida del valor de  $\beta$  obtenido en el experimento del trazador PFB. La dispersividad longitudinal fue calculada a partir de los valores de  $D$  y  $v$  del trazador para cada experiencia y por último, se asignaron valores a la dispersión molecular para cada soluto. El resto de parámetros se mantuvieron para adaptar el modelo al de no equilibrio de dos regiones utilizado con STANMOD.

En la experiencia 1, el tratamiento de *stripping* a pH básico produce una eliminación de amonio, en su mayor parte volatilizado pero también convertido a nitratos y en menos proporción, a nitritos. La Tabla 5 resume los coeficientes utilizados en la simulación, incluyendo los

valores del coeficiente de difusión molecular ( $D_w$ ), el valor de  $R$  y el coeficiente de degradación en fase líquida (se consideró el mismo valor para la degradación en fase sólida,  $\mu_{l,s}$ ). Se utilizó un valor de dispersividad de  $1 \text{ m}^{-1}$ .

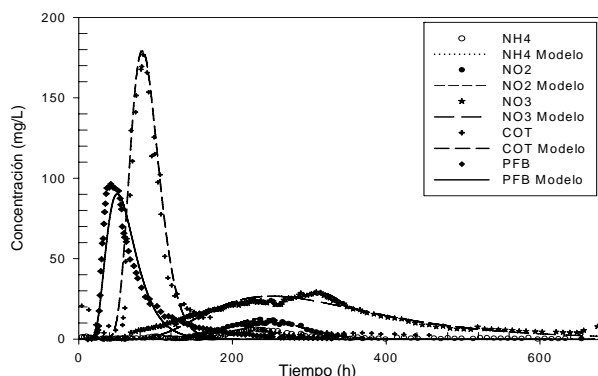
**Tabla 5.** Coeficientes empleados en la simulación del purín tratado

	$D_w$ (cm <sup>2</sup> /h)	R (L/g)	$\mu_{l,w}$ (h <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.18	13.5	0.005
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.18	6.4	0.021
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	8.9	(0)

Para el amonio, el modelo no considera adsorción cinética, sin embargo, el factor de retardo adquiere un valor muy próximo a las correspondientes constantes de adsorción publicadas por Wagenet et al., (1977), evidenciando una fuerte interacción con el suelo. El valor del coeficiente de difusión molecular es el que proporciona por defecto el código, aunque es suficientemente bajo para no tener efecto frente a la dispersión mecánica.

Los coeficientes cinéticos de transformación de nitrito a nitrato son superiores a los de la transformación de amonio a nitrito, por lo que esta última cinética controla el proceso de nitrificación. En principio no es de esperar una retención del nitrito por el suelo, sin embargo, la representación de la concentración de nitrito mejora cuando se utiliza un valor muy bajo pero distinto de cero en la adsorción. La explicación a este efecto puede ser la elevada concentración de materia orgánica y el transporte simultáneo de COT, ya que en la bibliografía se han evidenciado interacciones entre este tipo de aniones y la materia orgánica (Brettar et al., 2002; Clay et al., 2004).

La curva del nitrato es compleja, si se admite la presencia dos picos diferenciados, éstos podrían explicarse en base a la adsorción - desorción cinética del amonio en suelo, dado que el amonio disponible para la nitrificación permanece adsorbido en la columna aun cuando no existe amonio en el lixiviado, y la lenta desorción del amonio y su posterior transformación produciría un segundo frente de elución de nitrato.



**Fig. 6.** Modelización simultánea de los solutos para el purín tratado

La descripción del frente principal de nitrato requirió valores de dispersión hidrodinámica más elevados que el resto de las formas nitrogenadas. Por otro lado, la respuesta del modelo mejoró utilizando una cierta retención del nitrato durante el transporte: como en el caso del nitrito, aún siendo un compuesto muy poco retenido por el suelo, el nitrato puede presentar interacción con la materia orgánica del suelo.

La Fig. 6 muestra la modelización simultánea de los solutos considerados en la experiencia 1.

Para la experiencia 2, los valores utilizados en la simulación se muestran en la Tabla 6:

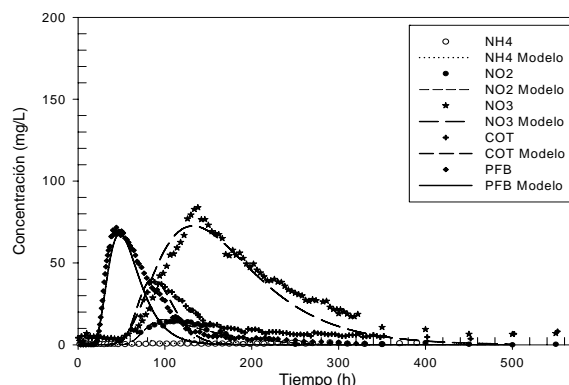
**Tabla 6.** Coeficientes empleados en la simulación del purín sin tratar

	$D_w$ (cm <sup>2</sup> /h)	R (L/g)	$\mu_{l,w}$ (h <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(0.18)	(13.5)	0.015
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(0.18)	1.8	(0.021)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(35)	2.0	(0)

(entre paréntesis valores no ajustados)

Los coeficientes cinéticos de transformación de nitrito a nitrato y los coeficientes de difusión utilizados en el experimento 1 representaron también correctamente el proceso en esta ocasión. Sin embargo, fue necesario adoptar valores ligeramente modificados de algunos coeficientes, así como el de transformación de amonio en nitrito. Esto último confirma y cuantifica el efecto de la adaptación microbiana a la transformación de amonio en nitrito, razón por la que en el experimento 1 fue detectado un pico de concentración de amonio en el lixiviado que no existió en el siguiente experimento 2.

Los datos experimentales de amonio son de poca calidad, presentando un pico por debajo de la resolución analítica del método. El pico de nitrito es muy claro y las constantes de transformación y coeficiente de difusión molecular utilizados en la experiencia 1 reproducen el comportamiento experimental en esta experiencia. El ión nitrato es representado utilizando los mismos coeficientes de la experiencia 1, con excepción de la constante de adsorción.



**Fig. 7.** Modelización simultánea de los solutos para el purín sin tratar

La Fig. 7 muestra la modelización del purín sin tratar. Se ha mantenido el mismo intervalo de concentraciones en la escala de ordenadas, con el fin de posibilitar la comparación de los lixiviados del purín tratado y sin tratar.

#### 4.- Conclusiones

El estudio de las formas nitrogenadas en diferentes concentraciones y la metodología (modelo y valores de los parámetros) resultaron totalmente coherentes y permitieron una interpretación del transporte multi-soluto con base física.

Las diferencias entre la retención de los iones nitrito y nitrato durante el transporte pudieran estar relacionadas con la diferente presencia de COT (soluble e incorporado ya al suelo) en los dos experimentos.

Considerando el comportamiento global de los compuestos nitrogenados y COT en el purín tratado y sin tratar, se ha evidenciado y cuantificado un comportamiento diferente, sobretudo en nitratos y COT, que puede tener interesantes implicaciones agronómicas y cuyas posibles ventajas pueden aprovecharse en función de la profundidad de las capas freáticas, necesidades agronómicas de nitrógeno y características hidráulicas de los suelos (velocidad de infiltración, capacidad de retención de humedad, etc.).

#### Bibliografía

- Addiscott, T.M. 1983. Kinetics and temperature relationship of mineralization and nitrification in Rothamsted soils with differing histories. *J. Soil Sci.* 34: 343-353.
- Álvarez-Benedí J., D. García Sinovas, R. Muñoz-Carpena y S. Bolado, 2001. Aplicación de la técnica de interrupción de flujo al estudio del transporte de solutos en columnas de suelo. Pp: 13-18 en López J., y M. Quemada (eds.), Temas de Investigación en Zona no Saturada, ZNS'01. Univ. Pública de Navarra. [<http://www.zonanosaturada.com>].
- Brettar, I., Sanchez-Perez, J.M. y M. Tremolieres. 2002. Nitrate elimination by denitrification in hardwood forest soils of the Upper Rhine floodplain – correlation with redox potential and organic matter. *Hydrobiologia*. 469 (1-3): 11-21.
- Broadbent, F.E. y K.B. Tyler. 1957. Nitrification of ammoniacal fertilizers in some California soils. *Hilgardia* 27: 247-267.
- Clay, D.E.; Zheng, Z.; Liu, Z.; Clay, S.A. y T.P. Trooien. 2004. Bromide and nitrate movement through undisturbed soil columns. *J. Environ. Qual.* 33: 338-342.
- Del Álamo, J., Hidalgo, M.D. y R. Irusta. 2004. Tratamiento de purines porcinos mediante desorción con aire: Puesta en marcha de una planta piloto. *Ingeniería química* 414: 163-168.
- M.A.P.A. 1994. Métodos oficiales de Análisis. Parte III. Secretaría General Técnica. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. ISBN 84-491-0000-3.
- Ongley, E.D. 1997. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. (Estudio FAO). *Riego y Drenajes* 55.
- Simunek, J.M., Sejna, T. y M. Th. van Genuchten, 1999a. HYDRUS-2D, Simulating water flow, heat and solute transport in two - dimensional variably saturated media. Version 2.0.
- Simunek, J.M., van Genuchten, M.Th., Sejna, M., Toride, N. y F.J. Leij. 1999b. The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of the convection-dispersion equation, U.S. Salinity Laboratory, USDA/ARS, Riverside, California.
- Wagenet, R.J., Biggar, J. W. y D.R. Nielsen. 1977. Tracing the transformations of urea fertilizers during leaching. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 41: 896-902

