Universidad de Huelva

Departamento Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica

Optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de RSU para minimizar la emisión de compuestos orgánicos volátiles

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Margarita Rocío Delgado Rodríguez

Fecha de lectura: 2 de marzo de 2012

Bajo la dirección de los doctores:

Manuel Jesús Díaz Blanco
Mercedes Ruiz Montoya

Huelva, 2012

ISBN: 978-84-15633-92-1
D.L.: H 257-2012

Universidad de Huelva

OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES IMPLICADAS EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE DE RSU PARA MINIMIZAR LA EMISIÓN DE COV

OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES IMPLICADAS EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE DE RSU PARA MINIMIZAR LA EMISIÓN DE COV

Margarita Delgado Rodríguez

Tesis Doctoral

2012

Universidad de Huelva

Universidad de Huelva

Optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de RSU para minimizar la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles

Tesis Doctoral
Margarita Delgado Rodríguez
Huelva, 2012

Universidad de Huelva

Optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de RSU para minimizar la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles

Memoria presentada por Margarita Delgado Rodríguez optar al grado de Doctor Ingeniero por la Universidad Internacional de Andalucía

(firma)
Margarita Delgado Rodríguez
Huelva, 2011

Manuel Jesús Díaz Blanco y Mercedes Ruiz Montoya, Profesores Titulares de Universidad adscritos al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Escuela Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,

INFORMA:

La memoria titulada "*Optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de RSU para minimizar la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles"* que, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Huelva presenta Dª Margarita Delgado Rodríguez, ha sido realizada bajo nuestra dirección. Considerando que este trabajo presenta todos los requisitos para su defensa como Tesis Doctoral, autorizamos su presentación en la Universidad de Huelva.

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco **Dra. Mercedes Ruiz Montoya**

La presente Tesis Doctoral cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente

ÍNDICE

Agradecimientos I
Dedicatoria III
Resumen V
1. INTRODUCCIÓN 3
1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS 3
1.1.1. DEFINICIÓN DE RESIDUO 5
1.1.2. RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) 7
1.1.2.1. Composición de los residuos sólidos urbanos 11
1.1.2.2. *Tratamiento de los residuos orgánicos* 11
1.2. EL COMPOSTAJE Y EL COMPOST 13
1.2.1. *PROCESO DE COMPOSTAJE* 14
1.2.2. EL COMPOST 17
1.2.3. PARÁMETROS DE SEG. DEL PROCESO DE COMPOSTAJE 20
1.2.3.1. Parámetros operacionales del proceso. 19
1.2.3.2. Parámetros relativos a la naturaleza del sustrato 23
1.2.3.3. Parámetros de madurez 27
1.3. EL OLOR Y EL COMPOST 28
1.3.1. LA IMPORTANCIA DEL OLOR 30
1.3.2. GENERACIÓN DE OLOR EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE 32
1.3.2.1. Compuestos productores de olores 33
1.3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) 42
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO 43
2.1. OBJETIVOS 45
2.2. PLAN DE TRABAJO 47
3. MATERIALES Y MÉTODOS 49
3.1. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO 51
3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS 54
3.2.1. *RSU SIN SEPARACIÓN PREVIA EN ORIGEN* 54
3.2.2. ASTILLA DE PINO 56
3.2.3. *RSU CON SEPARACIÓN PREVIA EN ORIGEN* 57
3.2.4. *RESIDUOS DE PODAS DE LEGUMINOSAS (LTR)* 58
3.3. METODOLOGÍA 59
3.3.1. *MEDIDA DE LA TEMPERATURA* 59
3.3.2. *CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS* 59
3.3.3. *MEDIDA DE LOS COVS TOTALES* 60
3.3.4. *MEDIDA DE GASES EMITIDOS* 61
3.3.5. *CARACTERIZACIÓN DE COVS EMITIDOS POR EL COMPOST* 62
3.3.5.1. *Toma de muestras* 62
3.3.5.2. *Procedimiento de análisis por CG-MS* 63
3.3.5.3. *Caracterización de COVs por nariz electrónica* 64
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 71
4.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES COV GENERADOS DURANTE EL COMPOSTAJE DE RSU 71
4.1.1. INTRODUCCIÓN 71
4.1.2. OBJETIVOS 71
4.1.3. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS 71
4.1.3.1. Muestreo con bolsas Tedlar 73
4.1.3.2. Muestreo con adsorbentes 74
4.2. OPTIMIZACIÓN DEL TWISTER PARA LA CARACTERIZACIÓN DE COV EMITIDOS POR EL COMPOSTAJE DE RSU 80
4.2.1. INTRODUCCIÓN 80
4.2.2. OBJETIVOS 81

4.2.3. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV) EMITIDOS EN EL COMPOST DE RSU 81
4.2.3.1. Principales compuestos encontrados 81
4.2.3.2. Optimización de las condiciones de análisis en SBSE-TD-GC-MS para los COVs emitidos por RSU 84
4.3. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL COMPOSTAJE DE RSU SIN SEPARACIÓN EN ORIGEN CON PODAS SOBRE LOS COV EMITIDOS 93
4.3.1. INTRODUCCIÓN 93
4.3.2. OBJETIVOS 93
4.3.3. EVOLUCIÓN Y MOD. DE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS 94
4.3.3.1. Temperatura 98
4.3.3.2. pH 102
4.3.3.3. O_2 105
4.3.3.4. CO_2 107
4.3.3.5. NH_3 108
4.3.3.6. COV 111
4.4. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL COMPOSTAJE DE RSU CON SEPARACIÓN EN ORIGEN CON PODAS SOBRE LOS COV EMITIDOS 113
4.4.1. INTRODUCCIÓN 113
4.4.2. OBJETIVOS 113
4.4.3. EVOLUCIÓN Y MOD. DE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS 114
4.4.3.1. Influencia relativa de los parámetros de compostaje seleccionados 115
4.4.3.2. Temperatura 118
4.4.3.3. Evolución de los COVs seleccionados 119
4.5. OPTIMIZACIÓN DEL COMPOSTAJE DE RSU PARA MINIMIZAR LOS COV EMITIDOS 127
4.5.1. INTRODUCCIÓN 127
4.5.2. OBJETIVOS 127
4.5.3. MODELIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS EMITIDOS 127
4.5.3.1. Diseño experimental y selección de niveles de las variables estudiadas 127
4.5.3.2. Evolución de los COVs seleccionados 128
4.6. APLICACIÓN DE LA NARIZ ELECTRÓNICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE COVs EMITIDOS EN EL COMPOSTAJE DE RSU. 137
4.6.1. INTRODUCCIÓN 137
4.6.2. OBJETIVOS 138
4.6.3. ELABORACIÓN DE PATRONES PARA LA NARIZ ELECTR. 138
4.6.4. CORRELACIÓN DE VALORES OBTENIDOS PARA CG-MS Y E-NOSE. 142
5. CONCLUSIONES 149
6. BILBLIOGRAFÍA 153
7. ANEXOS 175
7.1. ANEXO I. Valores típicos de los sensores de la nariz electrónica
7.2. ANEXO II: TALANTA TAL-S-11-03849 (Enviada)
7.3. ANEXO III: J. of Environmental Science and Health (2010 – Pub.)
7.4. ANEXO IV: J. of Agricultural and Food Chemistry (2011 – Pub.)
7.5. ANEXO V: J. of Biomass and Bionenergy-S-11-0096 (2011 – Env.)
7.6. ANEXO VI: Atmosph. Env. - ATMENV-D-11-01226R1 (2011–Acept.)

AGRADECIMIENTOS

De antemano, por si después entrando en detalle paso por alto a alguien, deseo darles las gracias a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado en este largo camino.

Me gustaría darle mi agradecimiento al equipo del **Departamento de Física** de la Universidad de Huelva, responsable del **Master Oficial de Tecnología Ambiental,** en especial a **Federico Vaca y Juan Luis Aguado**, por su apoyo y colaboración.

Por otro lado debo darle las gracias **al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Escuela Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,** por prestar su ayuda y apoyo en todo lo necesario para realizar esta Tesis.

Si tuviese que comenzar a dar nombres, sin duda comenzaría por ti, mi director, **Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco**. Gracias por creer en mí en cada momento, en cada instante, sin dudar ni en su segundo en mi capacidad ni en mi empeño. Debo darte las gracias por muchas cosas, como por tu trabajo, por tu ayuda incondicional, pero sobretodo quiero darte las gracias por todas esas charlas filosóficas e intentos de motivación, porque sin duda alguna gracias a ello he continuado mi camino y tú has sido mi guía. Nos hemos reído y llorado en muchas ocasiones, tu amistad es una de los mejores beneficios que he obtenido después de tantos años de trabajo. Ha sido un placer trabajar contigo y se que me llevo un gran amigo.

A la **Dra. Mercedes Ruiz Montoya**, mi directora, sin duda alguna muchísimas gracias por tu apoyo, dedicación y enseñanzas, por tantas horas que has dedicado a este proyecto y por la paciencia, que tanto Jesús como tú, habéis tenido conmigo.

A mi otra mitad, **Jesús**, eres mi apoyo y mi aliento en cada paso que doy en mi vida. Gracias por estar a mi lado en mis buenas y en mis malas decisiones y por ayudarme en cada proyecto que emprendo. Sin tu comprensión nada seria posible, tú me has empujado cada vez que he dado un paso atrás, gracias a ti tengo un camino que seguir. Te quiero.

A mis padres, **Joaquín y Margarita**, gracias por la educación que con tanto sudor y lágrimas habéis conseguido inculcarme. Gracias por apoyarme y darme fuerzas para luchar por conseguir mis propósitos, por vosotros estoy aquí ahora.

A mis hermanos **(Irene, Joaquín y Mayte)**, me habéis apoyado siempre en todo y enseñado muchas cosas en numerosas ocasiones vosotros habéis sido mis maestros. A mis **cuñados** por estar ahí cuando os necesito, sobretodo a **Cintita** que siempre me resuelve mis dudas. A mis **sobrinitos**, esos dos diablillos, por alegrarme la vida cada vez que los veo.

A mis suegros, **Joaquín y Ani**, gracias por cuidarme, ayudarme y apoyarme siempre en todo.

A compañera de trabajo pero sobretodo amiga **Cristina,** gracias por ayudarme siempre que puedes en todo y para todo, también por soportarme en mis momentos de estrés, que eso tiene mucho merito.

Andrés, otro de mis compis de trabajo, tu insistencia y pesadez han dado sus frutos, gracias por interesarte tanto en mi trabajo.

A todos mis **amigos** (vosotros sabéis quienes sois), por soportar mis monólogos sobre el compostaje con una sonrisa y apoyarme siempre.

DEDICATORIA

A mis padres,
Joaquín y Margarita.
A mi vida, Jesús.

Resumen

El aumento de la utilización del proceso de compostaje en España ha venido asociado a un creciente rechazo por parte de la población a tener plantas de compostaje y, en general, de tratamiento de residuos en las proximidades de sus viviendas. Este rechazo esta provocado, en gran medida, a la asociación del manejo de los residuos orgánicos con los malos olores. La generación de dichos olores junto con los gases contaminantes, es por tanto, uno de los mayores impactos ambientales del manejo de los residuos sólidos urbanos en general y del proceso de compostaje en concreto y, sin duda, el mayor impacto a nivel social y el mayor problema que deben afrontar los operadores de dichas plantas, que puede incluso provocar el fracaso de las mismas.

Es muy difícil diseñar y construir un proceso de compostaje sin la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) asociados a las sustancias olorosas. Otro factor que rige la generación de COVs es el método de operación de la planta de compostaje. El conocimiento de las emisiones de olor que pueden esperarse de cada proceso de compostaje, independientemente de la materia prima, junto con la posible emisión de estos compuestos, son condiciones previas fundamentales para una correcta planificación de la planta de compostaje.

Parámetros como composición de residuos, tecnología de compostaje, tiempo de residencia, temperatura, cantidad de aire añadido, humedad y muchas otras variables deben ser consideradas para evitar una excesiva emisión de COVs para minimizar las emisiones.

Muchos COVs formados durante el compostaje producen olor. Las principales categorías identificadas con los materiales orgánicos son: mercaptanos, sulfuros orgánicos, amoníaco, aminas, indoles, ácidos grasos volátiles (VFAs), terpenos, alcoholes, aldehídos y cetonas.

En este sentido, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal la optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de Residuos Sólidos Urbanos, con objeto de obtener una mejor calidad con los menores efectos posibles sobre el medio ambiente.

Para ello se han identificado, caracterizado y cuantificado los principales COVs producidos por el proceso de compostaje de residuos sólidos urbanos. Para ello

se ha puesto a punto un método de análisis y cuantificación de COVs procedentes del compostaje basado en la utilización de CG-Ms y nariz electrónica. Entre los compuestos más significativos para evaluar la evolución del compostaje se encuentran terpenos (α-pineno, 3-careno, β-pineno, limoneno), Alifáticos (n-hexano, ciclohexano, dodecano, n-heptano, undecano, hexadecano), Aromáticos (benceno, fenol, tolueno) y otros entre los que destacan, etil caproato, ácido palmítico y 2-butanona.

Para su minimización se procede a la evaluación de la influencia de las distintas variables, que tienen influencia en el proceso de compostaje, sobre la cantidad y composición de gases generados en el proceso de compostaje.

En general, para producir compost con las menores emisiones de COVs es recomendable utilizar una aireación media-alta (<0,1 L_{aire} kg^{-1} min^{-1}), media-alta relación C/N (60-77) y humedad > 55%. En este sentido, la tasa de aireación tuvo un fuerte efecto negativo (valores altos) sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (41-71% de la variación emite compuestos orgánicos volátiles). La humedad tiene un efecto positivo o negativo en función del compuesto seleccionado. La relación C/N tiene un efecto positivo (valores bajos) en las emisiones de COV en casi todos los compuestos evaluados, con excepción de undecano y 2-butanona. En consecuencia, la falta de ventilación (siendo aeróbico, 0,05 L_{aire} kg^{-1} min^{-1}), alta relación C/N (> 50) y la humedad del medio (55%) puede ser una selección adecuada de reducir al mínimo los COV emitidos durante el compostaje de RSU.

Por otra parte, los resultados de este estudio indican que una nariz electrónica equipada con 10 sensores de óxido de metal, fue capaz de detectar diferencias en los perfiles de COV emitidos por el compostaje de los residuos sólidos urbanos y podas. Tres patrones (uno para cada fase del proceso) han sido necesarios para obtener una clasificación adecuada de los datos. De esta forma, mediante análisis de componentes principales se pudo reducir con éxito los datos de los sensores a dos componentes principales, que representaron el 74.5, 68.8 y 62.8% de la varianza total en el compostaje durante las etapas inicial, termófila y mesófila respectivamente.

Los resultados del análisis comparativo (t y F-tests) entre las concentraciones de COVs determinadas e-nariz y GC-MS, indican una buena relación entre ambos procedimientos.

1.INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS

Uno de los problemas más acuciantes que sufre hoy nuestro medio ambiente, consecuencia directa de la propia evolución de nuestra sociedad de consumo, es la generación de residuos. Las actividades que el hombre realiza en una sociedad económicamente diversificada son de muy diversa índole y naturaleza, y, en función de las mismas se generan diferentes tipos de residuos que varían en composición, estado o peligrosidad. Todas las actividades humanas, cualquiera que sea su campo de actuación (agrícolas, forestales, ganaderas, industriales o urbanas), generan residuos.

En función de estas características será diferente el tratamiento, la gestión y el almacenamiento de los distintos residuos, dando lugar a la creación de una serie de infraestructuras y mecanismos de gestión destinados a evitar o paliar el deterioro ambiental.

Existe una relación directa entre la cantidad de residuos generados y el nivel de vida de una sociedad o país. La identificación de la calidad y del nivel de vida con la posesión de bienes materiales, junto con la voracidad comercial de la sociedad industrial y la creencia de que los recursos naturales son inagotables, han contribuido a la actual situación que, desde el punto de vista medio ambiental, puede ser insostenible para el planeta (Moreno, 1993).

Pero todo ello, se trata de un concepto variable en función del momento histórico y de la sociedad que lo considere. Por desgracia, actualmente la sociedad desarrollada se encuentra en una fase en la que es inevitable buscar una salida tanto para conseguir una reducción de los residuos generados como para crear nuevas formas de tratamiento de los mismos, siendo una de sus prioridades la gestión de los residuos urbanos.

Es evidente que los residuos domiciliarios, cuya gestión se convierte en muchos casos en un grave problema en la actualidad, poseían un gran valor en el ciclo vital de antiguas sociedades, utilizándolo como alimento para el ganado o transformándolo en energía. Lo mismo sucede en las sociedades menos avanzadas, con bajo nivel de vida, que encontramos en muchas regiones del mundo. Por otra parte, productos que resultaban necesarios e incluso poseían un valor de intercambio, se convierten hoy en desechos. Esto explica que la producción de residuos evolucione paralelamente al nivel y a las características

económicas de una sociedad.

Realizando una visión cronológica del problema de los residuos, se puede hablar de cuatro fases (Baldasano, 1992; Alcántara, 1993, De la Morena *y col.* 2005):

- ELIMINACIÓN RESIDUOS: En la sociedad moderna la concentración de las personas en las ciudades, la creación de los polígonos industriales y la agricultura intensiva, aumentaron notablemente la generación de residuos. Como solución al problema se decidió ocultar los residuos arrojándolos fuera del entorno cercano a las poblaciones o incluso enterrándolos. Debido al constante aumento y a su concentración, esa vía fue cada vez más costosa y difícil, por lo que se empezó a contemplar otras soluciones.
- PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE NATURAL: Allí donde se concentran los residuos, se forma un foco de contaminación del aire, agua y suelo, lo que constituye una sobrecarga para el medio, que puede quedar afectado de forma irreversible. Por esta razón se comenzaron a elegir más cuidadosamente los lugares en los que se instalaban los vertederos, llegándose incluso a la protección del entorno de los mismos.
- DESPILFARRO DE RECURSOS: El informe proveniente de la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (1992), “Más allá de los límites del crecimiento” especifica: “El agotamiento de los recursos naturales tanto energéticos como minerales es una realidad. Pudiendo llegar en pocos decenios al agotamiento y pérdida de riqueza de minerales, haciendo cada vez más difícil su extracción. Ejemplo de ello es la sensibilidad y vulnerabilidad de muchas industrias a las fluctuaciones de determinados países subdesarrollados como abastecedores de materias primas”. En consecuencia, los residuos forestales, ganaderos, industriales, mineros y agrícolas, por su cuantía y composición, deben ser considerados como recursos estratégicos, siendo su mala gestión calificada como despilfarro. Por lo tanto, no se puede justificar una gestión de residuos basada en la simple eliminación de los mismos. Los residuos, por su valor y por el peligro que conllevan, hay que gestionarlos y administrarlos con amplios criterios para que den lugar a su absoluto aprovechamiento. Este aprovechamiento no ha de ser siempre rentable económicamente, pero no se deberá

considerar esta actividad basándose en el simple balance de los costes y beneficios obtenidos por la venta de los productos recuperados. En las condiciones actuales de mercado, habrá que contabilizar también los beneficios sociales: mejora del medio ambiente y conservación de los recursos naturales (Fernández, 1984).

- PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE: Por otro lado, resulta de obligado cumplimiento el consultar el informe elaborado por la Agencia Europea de Medio Ambiente el 12 de mayo del 2003, “El medio ambiente en Europa: Tercera evaluación”. En el informe se reconoce que las medidas políticas, que en Europa, se habían venido emprendiendo durante la década de los noventa, no habían producido una mejora sustancial del estado general del medio ambiente. Se había progresado algo respecto a las emisiones a la atmósfera, calidad del aire y reducción de los vertidos, pero que la situación ambiental era especialmente mala en pesca, degradación del suelo y gestión de residuos. En el informe se destaca que los residuos en general, son hoy un tema preocupante, y que la cantidad de residuos municipales que se genera es, cada vez mayor. La producción de residuos refleja una pérdida de materiales y energía, y su recogida, tratamiento y eliminación impone unos costes económicos y ambientales cada vez más altos para la sociedad. La mayor parte de los residuos de Europa terminan en vertederos, aunque la incineración es cada vez más frecuente, y de éstos se generan emisiones de gases de efecto invernadero (metano), contaminantes orgánicos como dioxinas y furanos, y metales pesados volátiles. La gestión de los residuos peligrosos y no peligrosos a la que obliga la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. intentando promover la innovación en la prevención y gestión de los residuos, para facilitar el desarrollo de las soluciones con mayor valor para la sociedad en cada momento.

1.1.1. DEFINICIÓN DE RESIDUO

Según la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, es define un *Residuo* como: **cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar. En todo caso, tendrán esta consideración los que figuren en el Catálogo Europeo de Residuos (CER), aprobado por las Instituciones Comunitarias.**

El problema de la definición es complejo, puesto que aún en el caso de que un residuo sea abandonado en un vertedero, puede existir la posibilidad de que se reconsidere su valor en función de la introducción de nuevas tecnologías industriales, por tanto siempre se le puede considerar un recurso potencial (Goméz, 2003).

De acuerdo con los distintos sectores de actividades, los residuos generados se clasifican como (Alcántara, 1993; Monrós y Llusa, 1996, Barrena, 2006):

- ***Residuos agrícolas y ganaderos:*** Son los más abundantes, los más dispersos y los más difíciles de controlar. Constituyen uno de los principales focos de contaminación de las aguas subterráneas y superficiales así como de los suelos.
- ***Residuos forestales*****:** Son los provenientes de las labores silvícolas: ramas, hojas, cortezas, serrines, virutas, raíces, etc. El control estos residuos es de vital importancia para la erradicación de los incendios forestales, uno de los principales problemas ecológicos de España.
- ***Residuos urbanos*****:** Son los producidos por las personas durante el consumo o en el transcurso de sus actividades diarias.
- ***Residuos industriales*****:** Son los generados en la actividad industrial. Su naturaleza es muy variada tanto desde el punto de vista físico como químico. Entre estos se puede distinguir:

a) Residuos asimilables a urbanos: Fundamentalmente, están constituidos por restos orgánicos procedentes de la alimentación, papel, cartón, plásticos, textiles, maderas, gomas, etc. Sus características les permiten ser gestionados junto a los residuos sólidos urbanos.

b) Residuos inertes: Se caracterizan por su inocuidad, estando constituidos por ciertos tipos de chatarras, vidrios, cenizas, escorias, escombros, abrasivos, polvos metálicos, arenas de moldeo, refractarios, lodos inertes, etc. Al no poseer condiciones adversas para el medio ambiente, son susceptibles de ser utilizados en obras públicas como relleno o en vertedero.

c) Residuos tóxicos y peligrosos: Son los así definidos por la Ley 20/1986 de 14 de Mayo (BOE núm. 120 de 20/5/86). “Los materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como gaseosos contenidos en recipientes, que siendo resultado de

un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias y materias que figuran el Anexo a la Ley o en el reglamento que desarrolla la Ley, en cantidades o concentraciones tales, que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente y necesiten de un proceso de tratamiento o eliminación especial".

d) Residuos mineros: Los más importantes son los que constituyen las escombreras de las minas y los de las instalaciones mineralúrgicas y metalúrgicas. Su volumen se incrementa día a día debido al aumento de la producción y al tratamiento de menas más pobres.

1.1.2. RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) se han definido tradicionalmente como **los generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades.**

La actual Ley (22/2011) distingue entre:

- Residuos domésticos: residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores generados en servicios e industrias. Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria. Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas, los animales domésticos muertos y los vehículos abandonados.
- Biorresiduos: residuo biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos.

En adelante, a los biorresiduos estudiados en la presente Tesis se les seguirá denominando RSU.

Durante un largo periodo el único tratamiento que se dispensó a los residuos urbanos fue su recogida y posterior traslado a determinados puntos más o menos alejados de los núcleos habitados donde se depositaban para que la mera acción de los organismos vivos y los elementos favoreciesen su desaparición. Mientras en su composición predominaron las materias orgánicas y los materiales de origen natural (cerámica, tejidos naturales, vidrio, etc), y las cantidades vertidas se mantuvieron en niveles pequeños, no supusieron mayor problema.

Posteriormente el desarrollo económico, la industrialización y la implantación de modelos económicos que basan el crecimiento en el aumento sostenido del consumo, han supuesto una variación muy significativa en la composición de los residuos y de las cantidades en que son producidos. Se han incorporado materiales nuevos como los plásticos, de origen sintético, han aumentado su proporción otros como los metales, los derivados de la celulosa o el vidrio, que antes se reutilizaban abundantemente y que ahora se desechan con gran profusión.

A esto hay que añadir la aparición en la basura de otros de gran potencial contaminante, como pilas, aceites minerales, lámparas fluorescentes, medicinas caducadas, etc. Ha surgido así una nueva problemática medioambiental derivada de su vertido incontrolado de residuos sólidos urbanos que es causa de graves afecciones ambientales (Gómez, 2003):

1. Contaminación de suelos.
2. Contaminación de acuíferos por lixiviados.
3. Contaminación de las aguas superficiales.
4. Emisión de gases de efecto invernadero fruto de la combustión incontrolada de los materiales allí vertidos.
5. Ocupación incontrolada del territorio generando la destrucción del paisaje y de los espacios naturales.
6. Creación de focos infecciosos. Proliferación de plagas de roedores e insectos.
7. Producción de malos olores.

De modo que, uno de los principales objetivos de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los

residuos (Directiva marco de residuos) es la reducción de impactos ambientales y maximizar su valorización.

Actualmente, el modelo de explotación insostenible de los recursos naturales que caracterizó a las primeras etapas del desarrollo industrial ha empezado a entrar en crisis. Se empiezan a ver los primeros síntomas claros de agotamiento en los ecosistemas y las consecuencias de todo tipo que de ello se derivarán para la humanidad.

La tendencia actual pretende que se satisfagan las necesidades humanas actuales de acuerdo a una estrategia que, respetando los recursos, disminuyendo la degradación ambiental y evitando la contaminación, no hipoteque el futuro de las próximas generaciones.

Este cambio de paradigma ha influido en la gestión de los residuos, que han pasado de la consideración de basuras indeseadas a la de fuente de materias primas que nuestra sociedad no puede permitirse el lujo de desaprovechar. Paralelamente empieza a cobrar importancia la idea de que la correcta gestión y aprovechamiento de los residuos constituye un nuevo yacimiento de empleo y una oportunidad nada desdeñable para el desarrollo económico.

De este modo y centrándonos en la Unión Europea, la legislación comunitaria, Directiva 2008/98/CE establece la obligación para los estados miembros de la Unión de fomentar el desarrollo de tecnologías limpias, la valorización de los residuos mediante políticas de reutilización y reciclado, así maximizar la utilización de los residuos como fuente de energía.

Los residuos urbanos de naturaleza orgánica, al encontrarse diseminados por todo el territorio plantean problemas de recogida y transporte. Según fuentes de la Conserjería de Medio Ambiente, tal y como se aprecia en la Tabla 1.1, la producción de residuos urbanos en Andalucía fue la siguiente (Informe Conserjería de Medio Ambiente, 2006).

En Andalucía, la cifra de generación de residuos urbanos sigue aumentando de manera significativa, y sostenida en el tiempo. En el año 2009 la cantidad de residuos urbanos producidos asciende a 4.860.802 t/año, lo que representa un ratio por persona y año de 586 kg (1,6 kg por persona y día), siendo el compostaje el tratamiento más utilizado para este tipo de residuos.

Tabla 1.1. Producción de residuos urbanos en Andalucía 2009.

Producción de residuos urbanos en Andalucía, 2009	
Producción total de residuos urbanos	4.860.802 t
Producción por hab/año	586 kg (1,6 kg por persona y día)
Vertidos controlados	32,2%
Compostaje	60,7%
Recogida selectiva	7,1%
Vertido incontrolado	1,5%

En la Figura 1.1 se puede observar como se encuentran distribuidas las instalaciones de tratamiento de residuos, entre ellas las que se dedican al compostaje de los mismos (Informe Conserjería de Medio Ambiente, 2009).

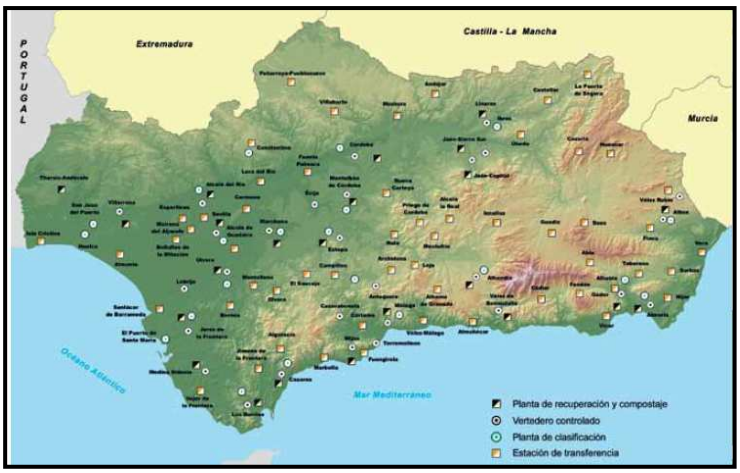
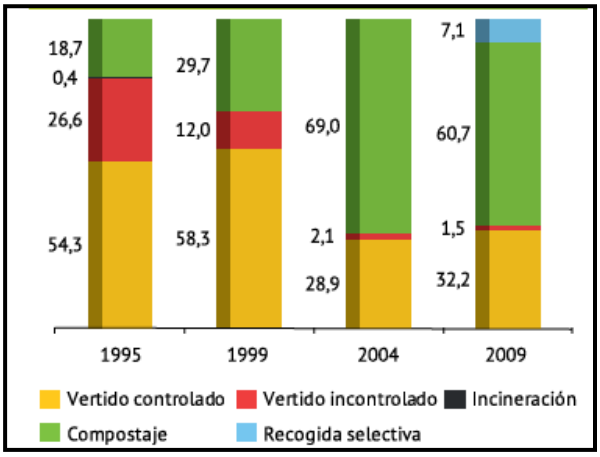


Figura 1.1. Instalaciones para el tratamiento de residuos urbanos en Andalucía.



El compostaje, unido a la recogida selectiva y posterior reciclaje de este tipo de desechos, representa el 67,8% del destino asignado a los residuos urbanos del año 2009, tal y como se puede observar en la Figura 1.2.

Figura 1.2. Tratamiento de residuos en Andalucía.

1.1.2.1. Composición de los residuos sólidos urbanos

Los residuos sólidos urbanos están compuestos de los siguientes materiales:

- Vidrio. Son los envases de cristal, frascos, botellas, etc.
- Papel y cartón. Periódicos, revistas, embalajes de cartón, envases de papel, cartón, etc.
- Restos orgánicos. Son los restos de comida, de jardinería, etc. En peso son la fracción mayoritaria en el conjunto de los residuos urbanos.
- Plásticos. En forma de envases y elementos de otra naturaleza.
- Textiles. Ropas y vestidos y elementos decorativos del hogar.
- Metales. Son latas, restos de herramientas, utensilios de cocina, mobiliario etc.
- Madera. En forma de muebles mayoritariamente.
- Escombros. Procedentes de pequeñas obras o reparaciones domésticas

Se observan variaciones en las proporciones entre los distintos materiales según el nivel de industrialización y desarrollo. Para nuestro país podemos decir que el 60% de los residuos son materia orgánica, 13% papel-cartón, 10% plásticos, 3% vidrio, 3% metales y un 11% otros. Son concretamente los residuos orgánicos los que vamos a tratar a partir de ahora, ya que en la actualidad existe tal concentración de residuos que comienzan a ser un problema muy importante para la sociedad y para el medio ambiente en el que vivimos (Goméz, 2003).

1.1.2.2. Tratamiento de los residuos orgánicos

En las ciudades se generan residuos de materia orgánica fermentable que proceden básicamente de restos de alimentos (domiciliarios, de hostelería, mercados, industrias alimenticias...) mataderos y carnicerías, barrido y poda de parques y jardines, y lodos de depuradoras de aguas residuales.

La problemática que actualmente existe en las plantas de tratamientos de residuos en relación a las emisiones de compuestos contaminantes y olores a la atmósfera, a provocado el estudio de las técnicas de tratamientos de los residuos sólidos orgánicos (Pagans, 2007). El tratamiento biológico se considera una de las estrategias más apropiadas para la gestión sostenible de los RSU (Barrena, 2006).

Actualmente existen diferentes métodos de evacuación de los residuos orgánicos generados por este sector cuyas ventajas y desventajas se exponen en la Tabla 1.2. Entre las alternativas señaladas, el uso de los subproductos orgánicos como fuente de materia orgánica para los suelos (mediante compostaje) se plantea como una buena alternativa para su aprovechamiento (Stanners y Bourdeau, 1995). La utilización como fertilizante o enmienda de residuos agroindustriales es una práctica bastante común en muchos países (Tyler, 1996; Furlford y Nash, 1994; Echeandía y Menoyo, 1990; Beck, 1989; Hauke *y col.* 1996; Cecchi *y col.* 1993; Chen *y col.* 1988; Jodice *y col.* 1984; Manios y Verdonck, 1985; Guerrero *y col.* 1995; Timmons, 1995; Cabrera *y col.* 1990; Hernández, 1989).

A partir de la Tabla 1.2, se puede observar las principales ventajas y desventajas de los métodos de eliminación de residuos orgánicos más utilizados (Díaz, 1998).

Promovido por la legislación, el compostaje ha recibido mucha atención como tecnología potencial para el tratamiento de los residuos sólidos orgánicos. Tras la experiencia acumulada en los últimos años, tanto a nivel nacional como internacional, es indudable la influencia que, para el proceso de compostaje, tiene una buena recogida selectiva tanto en el funcionamiento de las plantas como en el producto obtenido. La clave, sin lugar a dudas, es realizar una buena separación en origen (Barrena, 2006).

En aquellos municipios en los que existen plantas de compostaje, éstas se hacen cargo generalmente de la materia orgánica constituida por restos de alimentos, transformándola en compost que normalmente no ofrece la calidad necesaria para ser un producto apreciado y valorado monetariamente dado su nivel de impurezas e incluso de contaminantes peligrosos. Aunque actualmente los procesos mecánicos de separación de la materia orgánica y de compostaje posterior han mejorado notablemente sólo se consiguen calidades y rentabilidades monetarias aceptables en contados casos en los que se procede a la recogida selectiva en origen de los residuos orgánicos, separados previamente por los vecinos.

Tabla 1.2. Métodos de eliminación de residuos orgánicos.

Método	Ventajas	Desventajas
Alimentación animal	- Renta por su venta. - Recuperación y conservación.	- Transmisión de enfermedades. - Alimentación de moscas y ratas. - Evacuación separada de residuos. - Necesidad de supervisores.
Incineración	- Combustión de residuos. Recogida combinada de los residuos orgánicos e inorgánicos producidos por la empresa.	- Existe un residuo final de cenizas. - Inversión elevada de capital. - Costo elevado de operación y mantenimiento. - Producción de partículas y olores por operación deficiente.
Vertidos al mar	- Recogida combinada de todos los residuos de varias empresas similares.	- Coste de remolcadores y barcazas. - Contaminación por toxicidad para peces y flora. - Posibilidad de contaminación de playas.
Vertederos abiertos	- Recogida combinada. - Coste único del transporte.	- Óptimo para la alimentación de ratas y moscas y mosquitos. - Depreciación de los alrededores. - Contaminación atmosférica si se incinera. - Contaminación de aguas subterráneas por lixiviación.
Compostaje	- Conserva y recicla residuos. - Suministra humus a la tierra. - El calor de la descomposición controla los organismos patógenos. - Acción aeróbica exenta de olores en el producto final. - Pueden combinarse distintos residuos orgánicos. - Producto comercializable.	- Exige preselección de los residuos con contenido orgánico y trituración. - Costes relativamente elevados de inversión y tratamiento. - Posible riesgo ambiental por olores y lixiviados.

1.2. EL COMPOSTAJE Y EL COMPOST

El compostaje se ha practicado desde la antigüedad. Desde hace miles de años, los chinos han generado y compostado todas las materias de sus jardines, de sus campos y de sus casas, incluyendo materias fecales. En las puertas de Jerusalén había lugares dispuestos para recoger las basuras de la ciudad: unos residuos se quemaban y con otros se hacia compost (De la Morena *y col.* 2005).

En el siglo I d.C. se conocía que, al apilar los restos de las cosechas junto con los excrementos animales, se generaba calor, y se transformaba además la mezcla inicial (Columela, s I d.C., trad. Holgado Redondo, 1988). Desde

entonces, los agricultores han seguido esta práctica (compostaje) utilizando el producto resultante (compost) como abono. Los productos así obtenidos no siempre conservaban su potencial nutritivo debido a la falta de control sobre el proceso.

Una de las primeras operaciones organizadas de compostaje que aparece en la literatura fue llevada a cabo en la India a principios de los años 30 bajo la dirección del fitopatólogo y Delegado de Agricultura en India, Sir Albert Howard. El proceso desarrollado fue conocido como Indore debido a su localización. El procedimiento consistía, en esencia, en excavar una zanja en el suelo en la que se introducían capas sucesivas de materiales putrescibles, se volteaba 2 veces durante seis meses y el producto resultante se añadía al suelo posteriormente (Tchobanoglous *y col.* 1994; López-Real, 1996).

A principio de la década de los sesenta, había en Europa 37 plantas de compostaje. Este número aumento rápidamente y a principios de los setenta había 230 plantas, destacando Francia y España, instalándose en este último país, sobre todo plantas de compost, en Levante y Andalucía (De la Morena *y col.* 2005).

1.2.1. PROCESO DE COMPOSTAJE

Haug (1993) define el compostaje como "la **descomposición y estabilización biológica** de substratos orgánicos, bajo condiciones que permiten el desarrollo de **temperaturas termófilas** como resultado del calor producido biológicamente, para **producir un producto final estable**, libre de patógenos y semillas, y que pueda ser aplicado de forma beneficiosa al suelo".

Entre los aspectos que caracterizan el compostaje debe hacerse hincapié en las siguientes características del proceso:

- El proceso de compostaje es **biooxidativo y controlado**, exige una determinada condición biológica, que lo hace diferente tanto de otros procesos físicos y químicos, como de todos aquellos que no se realicen de forma aeróbica.
- **Intervienen numerosos y variados microorganismos**. Es un proceso microbiológico influido por la naturaleza de los organismos presentes (bacterias, hongos y actinomicetos fundamentalmente) (Haug, 1993). Durante el proceso de compostaje tiene lugar una sucesión de diferentes microorganismos, en función

de la influencia de determinados factores (naturaleza química del sustrato, temperatura, contenido en humedad, pH, etc.).

- El compostaje implica **sustratos orgánicos heterogéneos en estado sólido**.

- Un correcto proceso de compostaje implica el paso por **una etapa termófila** en la que se induce a la **producción inicial de fitotoxinas**. Los procesos biooxidativos son exotérmicos. En la etapa inicial del proceso se producen cantidades importantes de calor alcanzándose temperaturas de 30-70ºC, que decrece rápidamente hasta 35-40ºC durante la siguiente etapa de estabilización. Una insuficiente subida de temperatura implicaría un desfavorable desarrollo del proceso o un mal control de los factores que lo afectan. La producción metabólica de fitotoxinas caracteriza la etapa inicial de descomposición de la materia orgánica fresca. Esta producción es menos intensa y de más corta duración con sustratos heterogéneos y en condiciones aerobias. Una persistente fitotoxicidad indicaría un mal desarrollo del proceso debido, a menudo, a una insuficiente oxigenación o a un pobre balance de nutrientes.

- El compostaje debe producir un **material orgánico estabilizado**, con un alto valor fertilizante para ser empleado en agricultura.

Como se ha descrito, el compostaje es un proceso controlado en el que ocurren reacciones microbiológicas de mineralización de la materia orgánica, así como reacciones de humificación de la misma. Al estar regidas estas reacciones por los ciclos biológicos de los microorganismos que intervienen en ellas, la terminación del proceso de compostaje requiere un tiempo mínimo. Por tanto, un proceso de compostaje, que pretenda la obtención de un producto final útil como fertilizante (material orgánico estabilizado), no se puede dejar transcurrir espontáneamente, sino que en él han de controlarse los parámetros necesarios para garantizar la total terminación del proceso en un tiempo mínimo y con costes mínimos (Díaz, 1998).

El proceso de degradación aeróbico en estado sólido es un sistema trifásico: sólido, líquido y gaseoso. La fase sólida esta representada por la partícula, constituida tanto por fracción inorgánica como por fracción orgánica. La partícula interacciona con la fase acuosa que está adherida a su superficie

formando una biopelícula con los microorganismos, donde tienen lugar todos los procesos biológicos. Este estrato interacciona directamente con la fase gaseosa con la cual intercambia los gases. La fracción orgánica contenida en la biopelícula es oxidada por los microorganismos aerobios presentes. En la fase gaseosa externa, el oxigeno se difunde en la biopelícula gracias al gradiente de concentración creado por el consumo de oxígeno y por la producción de CO_2 por parte de la biomasa. Como la profundidad de penetración del oxigeno en la partícula está limitada por la resistencia interna, en la biopelícula se pueden distinguir dos zonas: una fina superficie externa aeróbica y una capa interna más espesa anaeróbica. En el estrato anaeróbico el material insoluble se hidroliza enzimáticamente en substrato soluble y después se transforma anaeróbicamente por medio de fermentaciones en diferentes productos como ácidos grasos, etc.

Los productos resultantes de la fermentación, así como los hidrolizados, pueden ser oxidados después en la zona aérea. Por lo tanto, teóricamente la presencia de oxígeno en concentraciones adecuadas permitirá la completa degradación de todos los compuestos orgánicos a CO_2 y agua; y de manera contraria, limitaciones en la disponibilidad de oxígeno harán que predominen las reacciones anaerobias (Adani, 2004; Barrena, 2006).

En todo proceso de compostaje se pueden diferenciar por lo menos dos fases: la fase de descomposición y la fase de maduración (Soliva, 2001):

- **Fase de descomposición:** es un proceso de simplificación donde las moléculas complejas se degradan a moléculas orgánicas e inorgánicas más simples. Es un proceso exotérmico debido principalmente a la actividad biológica. La etapa de descomposición se compone de dos fases, una fase mesófila con temperaturas hasta los 45ºC, y una fase termófila con temperaturas que pueden llegar hasta los 70ºC. Al principio se desarrollan microorganismos mesófilos, que inician la descomposición, la cual genera energía que se libera en forma de calor, y se traduce en un incremento paulatino de la temperatura. Al avanzar el proceso y variar las condiciones comienzan a aparecer los microorganismos termófilos. Esta fase es muy importante, ya que al alcanzarse temperaturas tan elevadas, se consigue uno e los objetivos del compostaje: eliminar los microorganismos patógenos y las semillas de malas hierbas, con lo que se asegura la higienización del producto final. La fase termófila se

caracteriza por un elevado consumo de oxigeno y la liberación de una gran cantidad de energía por parte de la población microbiana (Barrena, 2006).

- <u>Fase de maduración:</u> se compone también de dos fases, una fase de enfriamiento, con temperaturas que van desde los 40ºC a temperatura ambiente, y una fase de estabilización, que se desarrolla a temperatura ambiente y que se caracteriza por la aparición de organismos superiores. La duración de la fase de maduración depende del tipo de material que se ha tratado, y del destino final del producto. Durante esta etapa se genera mucho menos calor y el pH se mantiene ligeramente alcalino. La actividad biológica es mucho más reducida y los requerimientos de oxígeno son muy inferiores a los de la etapa de descomposición (Barrena, 2006; Soliva, 2001).

1.2.2. EL COMPOST

Hay diversas opiniones sobre el origen de la palabra compost, según Finck (1985) proviene del verbo latino *componere,* que significa mezclar. Según Kielh (1985) proviene de la palabra compuesto orgánico (*organic compound*) que al ser una expresión larga y redundante, fue progresivamente acortándose al ser usada por las personas del sector.

Según Zucconi y de Bertoldi (1987) el compost puede definirse como: ***el producto resultante del proceso de compostaje y maduración*** *y que consta de* ***materia orgánica estabilizada*** *semejante al humus. Debe ser un producto* ***inocuo,*** *sin sustancias fitotóxicas, que* ***pueda aplicarse sin riesgos de provocar daños ni al suelo ni a los cultivos,*** *y que pueda almacenarse sin que sufra alteraciones posteriores.*

Desde otro punto de vista, se denomina co-compostaje al compostaje de un residuo sólido al cual se le ha añadido un residuo líquido. El producto final también se denomina compost.

La composición del compost varía en función de los residuos y éstos a su vez dependen de la época el año, del nivel socioeconómico, de los sectores económicos productores, etc. Además, sobre la calidad final del compost influye, como no, el proceso.

El compost es un producto orgánico estable, con gran capacidad nutritiva

que lo hace presentar numerosos beneficios como fertilizante. A partir de la Tabla 1.3 se pueden comprobar los beneficios de la utilización del compost en el suelo (De la Morena *y col.* 2005).

Tabla 1.3. Los beneficios del compost y del compostaje.

Beneficios del compost y del compostaje.	
Efectos en la estructura de la tierra.	- Los microorganismos contribuyen a formar y estabilizar la tierra. - Aumenta la capacidad de retención de agua del suelo. - Hace porosos los suelos difíciles. - Mejora su ventilación y calentamiento. - Crea una estructura aterronada.
Efectos sobre los nutrientes de las plantas.	- La materia orgánica, al mineralizarse, libera una serie de elementos permitiendo a los microorganismos que fijen el nitrógeno del aire y descompongan los minerales liberando los nutrientes. - Al aumentar el contenido de materia orgánica, evita la erosión y la consiguiente desertificación.
Efectos sobre la salud.	- Proporciona sustancias activas como hormonas vegetales y antibióticos. - Aumenta la actividad biótica. - Frena la acción y proliferación de microorganismos dañinos.
Efectos sobre la calidad del suelo.	- Su utilización únicamente proporciona elementos orgánicos al suelo. - Evita el peligro de la utilización de fertilizantes químicos.
Soluciona el problema de la generación de residuos.	- Se reduce la cantidad de residuos que se destinan a vertedero o incineración. - Ahorro de energía. - La parte orgánica de los residuos es reciclada.

1.2.3. PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE COMPOSTAJE

Partiendo de la base que en un proceso de compostaje los responsables de la transformación son los microorganismos, todos aquellos factores que puedan limitar su desarrollo serán limitantes también del propio proceso. Para conseguir que esta transformación se realice en condiciones controladas (aeróbicas y termófilas) hace falta una serie de requisitos, que no son otros que los que necesitan los microorganismos para desarrollarse (Barrena, 2006).

Los parámetros que afectan a sistemas biológicos son muchos pero los más importantes son: temperatura, humedad, pH, aireación, y otros relativos a la

naturaleza del sustrato (De Bertoldi *y col.* 1985; Shuchardt, 1987; Golueke y Díaz, 1987; Cárdenas y Wang, 1980; He *y col.* 1992; Tchobanoglous *y col.* 1994). Todos estos parámetros están influenciados por las condiciones ambientales, el tipo de residuo a tratar y por el sistema de compostaje elegido.

1.2.3.1. Parámetros operacionales del proceso.

Temperatura:

Con el crecimiento de los microorganismos, aumenta el calor generado por éstos aumentando la temperatura. El síntoma más claro de la actividad microbiana es el incremento de la temperatura de la masa que está comportando, por lo que la temperatura ha sido considerada tradicionalmente como una variable fundamental en el control del compostaje (Liang *y col.* 2003; Miyatake *y col.* 2006; Díaz *y col.* 2007). El incremento de la temperatura en la primera parte del proceso indica la presencia de materiales muy degradables y unas condiciones de trabajo adecuadas, mostrando el desarrollo correcto del proceso (Barrena, 2006).

Por la evolución de la temperatura se puede juzgar la eficiencia y el grado de estabilización a que ha llegado el proceso (Jeris y Regan, 1973) ya que existe una relación directa entre la temperatura y el grado de degradación de la materia orgánica. Asimismo, existe una relación directa entre el grado de degradación y el tiempo durante el cual la temperatura ha sido alta. A veces la temperatura puede llegar a ser tan alta que puede llegar a inhibir el crecimiento de los propios microorganismos. A este fenómeno se le ha llamado *suicidio microbiano* (De Bertoldi, *y col.* 1985).

Cada especie de microorganismo tiene un intervalo de temperatura óptima en el que la actividad es mayor y más efectiva, (15-40 ºC para los organismos mesófilos; 40-70 ºC para los termófilos).

El mantenimiento de temperaturas elevadas asegura la higienización del material, pero se pueden presentar problemas de inhibición de la actividad de la mayoría de microorganismos si éstas son muy altas. Por lo tanto, es necesario conseguir un equilibrio entre la máxima higienización y la biodegradación. Se considera que la mayor diversidad microbiana se consigue entre 35 y 40ºC, la máxima biodegradación entre 45 y 55ºC, y la higienización cuando se superan los 53ºC (Barrena, 2006; Soliva, 2001).

Humedad:

Siendo el compostaje un proceso biológico de descomposición de la materia orgánica, la presencia de agua es imprescindible para las necesidades fisiológicas de los microorganismos, ya que es el medio de transporte de las sustancias solubles que sirven de alimento a las células y de los productos de desecho de las reacciones que tienen lugar durante dicho proceso. Algunos autores (Haug, 1993; Madejón *y col.* 2002; Jeris *y col.* 1973) consideran que la humedad de los materiales es la variables más importante en el compostaje y ha sido calificada como un importante criterio para la optimización del compostaje (Díaz *y col.* 2007).

La humedad de la masa de compostaje debe ser tal que el agua no llegue a ocupar totalmente los poros de dicha masa (Miyatake *y col.* 2006), para que permita circular tanto el oxigeno como los gases producidos en la reacción.

Si la humedad es baja, el compostaje reduce su velocidad llegando incluso a detenerse. La actividad biológica empieza a disminuir a niveles de humedad del 40% (Haug, 1993) y por debajo del 20% no existe prácticamente actividad. Por lo contrario una humedad alta origina la disminución de la transferencia de oxígeno, siendo éste insuficiente para la demanda metabólica. Este hecho puede provocar la aparición de malos olores, la generación de lixiviados y la pérdida de nutrientes. El rango óptimo de humedad se encuentra entre un 40-60%, aunque este rango puede variar en función de la naturaleza del material (Barrena, 2006).

Aunque la humedad depende del tipo de residuo, Schuchardt (1987) encontró que la humedad óptima para compostar la paja estaba entre 75-85%, entre 75-90% para astillas y entre 50-55% para RSU.

El exceso de humedad puede ser reducido con una mayor aireación (Poincelot, 1974). A su vez, con un buen control de la humedad y de la aireación, puede llevarse a cabo el control de la temperatura (Finstein y Miller, 1992; Shaw y Stentiford, 1996). Esto es debido a que durante el proceso de compostaje se debe llegar a un equilibrio entre los huecos entre partículas (de tamaño variable) que pueden llenarse de aire o de agua.

pH

El pH es un parámetro que condiciona la presencia de microorganismos, ya que los valores extremos son perjudiciales para determinados grupos. El pH tiene una influencia directa en el proceso de compostaje debido a su acción sobre la dinámica de los procesos microbianos (Nogales y Gallardo, 1984; Nakasaki *y col.* 1990).

Para conseguir que al principio del compostaje la población microbiana sea lo más variada posible hay que trabajar a pH cercanos a 7. Un pH extremo no es un impedimento para el proceso, pero sí lo es para su cinética, dificultando la puesta en marcha, el tipo de reacciones y la velocidad, si bien con el tiempo aparece una cierta capacidad tampón del residuo causada por la formación de CO_2 y amoniaco (Soliva, 2001).

Además de condicionar la vida microbiana, el pH es indicador de la evolución del proceso. Al inicio el pH puede disminuir debido a la formación de ácidos libres, pero a lo largo del proceso aumenta por el amoniaco desprendido en la descomposición de las proteínas (Soliva, 2001). Al mismo tiempo, subidas bruscas de pH pueden facilitar la liberación de nitrógeno amoniacal, ya que un pH básico extremo afecta a los equilibrios ácidos-base que influyen en la conservación del nitrógeno. Una reducción de pH en algún momento del proceso puede indicar que se han producido condiciones anaerobias, con una liberación de ácidos orgánicos de cadena corta (Manios y Verdonck*,* 1985; Pereira Neto *y col.* 1987; Barrena, 2006).

Suler y Finstein (1977) establecieron una relación entre los cambios de pH y la aireación de la mezcla, concluyendo que un compostaje con la aireación adecuada conduce a productos finales con valores comprendidos entre pH 7 y 8, valores más bajos serán indicativos de fenómenos anaeróbicos y que el material aún no está maduro. Posteriormente Nakasaki *y col.* (1990) estudiaron la relación existente entre el pH-aireación-microorganismos existentes en el proceso deduciendo que la degradación orgánica se inhibe a pH bajos por lo que si el pH se mantiene por encima de 7,5 durante el proceso es síntoma de una buena descomposición.

Aireación

La aireación es imprescindible si el proceso tiene que ser aerobio, por lo tanto para el correcto desarrollo del proceso de compostaje es necesario asegurar la presencia de oxígeno, ya que los microorganismos que en él intervienen son aeróbicos (Jeris y Regan, 1973b). Las pilas de compostaje presentan porcentajes variables de oxigeno en el aire de sus espacios libres: la parte más externa contiene casi tanto oxigeno como el aire (18-20%); hacia el interior el contenido de oxigeno va disminuyendo, mientras que el dióxido de carbono va aumentando, hasta el punto de que a una profundidad mayor de 60 cm el contenido de oxigeno puede estar entre 0,5 y 2% (Ekinci *y col.* 2004; Díaz *y col.* 2007).

Las funciones básicas de la aireación son las siguientes (Haug, 1993):

- Suministrar el oxigeno suficiente para permitir la actividad de los microorganismos aeróbicos.
- Favorecer la regulación del exceso de humedad por evaporación.
- Mantener la temperatura adecuada.

La aireación está muy relaciona con la temperatura, ya que interviene en la generación y en la pérdida de calor.

Una aireación insuficiente provoca una sustitución de los microorganismos aerobios por anaerobios, con el consiguiente reparto en la descomposición, la aparición de sulfuro de hidrógeno y la producción de malos olores (Bidlingmaier, 1996). El exceso de ventilación podría provocar el enfriamiento de la masa y una alta desecación con la consiguiente reducción de la actividad metabólica de los microorganismos (Zhu, 2006).

El suministro de oxígeno al material en descomposición se realiza mediante los sistemas de aireación y/o volteo de cada tecnología. La aireación también puede producirse de forma natural por ventilación pasiva cuando la mezcla tiene una porosidad y una estructura que favorece el intercambio de gases por fenómenos físicos: difusión, evaporación, diferencias de temperatura. Aunque se disponga de un buen sistema de aireación forzada, el volteo no se ha de eliminar, ya que tiene otros efectos muy importantes como son la homogeneización del material y la redistribución de los microorganismos, la humedad y los nutrientes, a la vez que reduce el tamaño de las partículas y expone nuevas superficies al ataque de los microorganismos (Haug, 1993;

Barrena, 2006).

Por otro lado, el exceso de ventilación podría provocar el enfriamiento de la masa y una alta desecación con la consiguiente reducción de la actividad metabólica de los microorganismos (Gray *y col.* 1971; Sikora y Sowers, 1985, Obeng y Wright, 1987).

1.2.3.2. Parámetros relativos a la naturaleza del sustrato

Tamaño de partícula

El tamaño inicial de las partículas que componen la masa a compostar es un importante parámetro para la optimación del proceso, ya que cuanto mayor sea la superficie expuesta al ataque microbiano por unidad de masa, más rápida y completa será la reacción (Polo, 1987). Por lo tanto el desmenuzamiento del material facilita el ataque de los microorganismos y aumenta la velocidad del proceso (Hachicha *y col.* 1992). Se han descrito ensayos en los que la velocidad del proceso se ha duplicado al moler el material (Poincelot, 1974). Penninck y Verdonck (1987), en una experiencia en biorreactor encontraron correlaciones positivas significativas entre el tamaño de partículas y el consumo de oxígeno en residuos agroindustriales. Según estos autores, un pequeño tamaño de partícula inicial provoca una gran superficie de contacto para el ataque microbiano pero reduce el espacio entre partículas y aumenta las fuerzas de fricción. Esto limita la difusión de oxígeno hacia el interior y de dióxido de carbono hacia el exterior, lo cual restringe la proliferación microbiana, y puede dar lugar a un colapso microbiano al ser imposible la aireación por convección natural. En la práctica, un producto muy fino no es aconsejable por riesgos de compactación.

Las dimensiones consideradas óptimas son distintas según el criterio de distintos autores: entre 1-5 cm (Haug, 1993; Obeng y Wright, 1987); entre 2-5 cm (Gray *y col.* 1971; Kielh, 1985); entre 2,5-2,7 cm (Tchobanoglous *y col.* 1994).

Relaciones C/N y C/P

Para un correcto compostaje es muy importante conseguir un equilibrio entre los diferentes nutrientes, especialmente entre el nitrógeno (N) y el carbono (C) (Soliva, 2001).

Los microorganismos que intervienen en el compostaje necesitan nutrientes para su crecimiento. Estos dos elementos deben encontrarse en la

proporción adecuada para evitar que el proceso sea más lento en relaciones C/N altas, o para evitar la pérdida de nitrógeno en el caso de C/N bajas. Teniendo en cuenta que los microorganismos utilizan 30 partes de C por cada una de N, la relación C/N óptima es 30 aunque según algunos autores puede oscilar entre 26 y 35 (Jhorar *y col.* 1991; Finck 1985; Soliva, 2001). En la práctica, no todos los residuos tienen el mismo tipo de materia orgánica y ni la misma biodegradabilidad, por lo que, en procesos a gran escala, se tiende a bajar los valores de C/N hasta 25 (Bishop y Godfrey, 1983; Bonazzi *y col.* 1990; Plaster, 1992). La relación C/N decrece durante el compostaje debido, por una parte, a la degradación de la materia orgánica y, por otra, a la pérdida de N en forma amoniacal (Morisaki *y col.* 1989).

La relación C/N es un importante factor que influye en la velocidad del proceso, en el desarrollo de las fases de descomposición y maduración y en la pérdida de amonio durante el compostaje (Morisaki *y col.* 1989; Soliva, 2001); si la relación C/N es mayor de 40 la actividad biológica disminuye y los microorganismos deben oxidar el exceso de carbono con la consiguiente ralentización del proceso (Jhorar *y col.* 1991) debido a la deficiente disponibilidad de N para la síntesis proteica de los microorganismos (Polo, 1987). Si el residuo tiene una alta relación C/N, pero la materia orgánica es poco biodegradable, la relación C/N disponible realmente para los microorganismos es menor y el proceso evolucionará rápidamente pero afectará sólo a una proporción de la masa total. Si la relación C/N es muy baja el compostaje es más rápido (Bishop y Godfrey, 1983) pero el exceso de nitrógeno se desprende en forma amoniacal, produciéndose una autorregulación de la relación C/N del proceso (Jhorar *y col.* 1991; Díaz *y col.* 2007).

La relación C/N ideal para un compost totalmente maduro es cercana a 10, similar a la del humus (Mathur *y col.* 1993). En la práctica un compost con una relación C/N<20 puede ser considerado bioestable o maduro (Iglesias y Pérez, 1992; Mathur *y col.* 1993). Sin embargo, esta es una condición necesaria pero no suficiente para que un compost pueda ser considerado maduro por lo que la relación C/N no puede ser utilizada en si misma como un indicador de madurez para todos los tipos de compost (Hirai *y col.* 1983; Shumann *y col.* 1993; Mondini *y col.* 1996). Al tener la relación C/N una gran dependencia de la riqueza inicial en N, un valor en concreto de C/N no refleja el estado de madurez

de un compost, por lo que es más indicado seguir la evolución de C/N del proceso o calcular la diferencia entre los valores iniciales y finales (Polo, 1987).

El fósforo es el nutriente más importante tras el C y el N, por lo que también debe estar presente en unas cantidades mínimas para que el proceso se lleve a cabo correctamente (Nogales *y col.* 1982). Una buena relación entre los principales nutrientes provoca una buena capacidad para la proliferación microbiana al tener todos los nutrientes principales, en unas cantidades óptimas y en la forma más disponible para la síntesis microbiana. Singh y Amberger (1991) encontraron que cuando compostaban paja de trigo en presencia de roca fosfática, la descomposición de la paja aumentaba al hacerlo la cantidad de fósforo añadido. La relación C/P para el compostaje es óptima entre 75 y 150 (Gray *y col.* 1971), mientras que la relación N/P debe estar entre 5 y 20 (Jeris y Regan, 1973b; Díaz *y col.* 2007).

Nutrientes

La característica química más importante de los sustratos, es la composición elemental (Costa *y col.* 1991). La utilidad agronómica de los residuos con posibilidad de ser compostados está en función de la disponibilidad de elementos nutritivos que posean (Saña y Soliva, 1987). Los microorganismos sólo pueden aprovechar compuestos simples, y por esta razón, las moléculas más complejas se rompen en otras más sencillas (por ejemplo las proteínas en aminoácidos y estos en amoníaco) y pudiendo así ser asimiladas (García, 1990; Castaldi *y col.* 2005). Entre los elementos que componen el sustrato destacan: C, N, y P, macronutrientes que son fundamentales para el desarrollo microbiano.

Se comprueba que, en general, entre el inicio y el final de la incubación se produce un aumento de las concentraciones de los distintos nutrientes, debido a la pérdida de materia orgánica de la masa a comportar (Díaz *y col.* 2004; Michel *y col.* 2004).

El carbono es necesario en para la formación del protoplasma, así como la de los lípidos, grasas y carbohidratos. Es el elemento que debe estar presente en mayor cantidad puesto que constituye el 50% de las células de los microorganismos y el 25% del anhídrido carbónico que se desprende en la respiración.

El nitrógeno es un elemento esencial para la reproducción celular, debido

a la naturaleza proteica del protoplasma. Se ha demostrado que la calidad de un compost como fertilizante está directamente relacionada con su contenido de N (Blanco y Almendros, 1995).

El fósforo desempeña un papel fundamental en la formación de compuestos celulares ricos en energía, siendo necesario para el metabolismo microbiano.

Además de C, N y P existen otros nutrientes presentes en menor cantidad (micronutrientes). Los micronutrientes tienen un importante papel en la síntesis de las enzimas, en el metabolismo de los microorganismos y en los mecanismos de transporte intra y extracelular (Costa *y col.* 1991).

Materia orgánica

La materia orgánica contenida en los composts es considerada como el principal factor determinante de la calidad agronómica de los mismos (Costa *y col.* 1991). En el suelo, la materia orgánica, modifica y mejora sus características físicas, químicas y biológicas facilitando el desarrollo normal de los cultivos (Epstein, 1975).

Dado que el proceso de compostaje es una oxidación microbiana, que tiene como principal fuente de energía el carbono, la evolución del contenido en carbono (o materia orgánica) nos dará idea de la evolución del proceso (García, 1990).

Durante el proceso de compostaje la materia orgánica tiende a descender, debido a su mineralización y la consiguiente pérdida de carbono en forma de CO_2 (Van de Kerkhove *y col.* 1990; Cárdenas y Wang, 1980).

La velocidad de formación del humus a partir de los materiales de partida depende de la naturaleza física y química de los mismos, de los microorganismos presentes y de los parámetros operacionales del proceso (humedad, aireación, temperatura y pH) (Michel *y col.* 2004).

Conductividad Eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica de un compost está determinada por la naturaleza y composición del material de partida, fundamentalmente por su concentración de sales y en menor grado por la presencia de iones amonio o nitrato formados durante el proceso (Sánchez-Monedero, 2001).

La CE tiende, generalmente, a aumentar durante el proceso de compostaje debido a la mineralización de la materia orgánica, hecho que produce una mayor concentración de nutrientes (Pérez e Iglesias, 1984). Ocurre, a veces, un descenso de la CE durante el proceso, hecho que puede deberse a fenómenos de lixiviación en la masa provocado por una humectación excesiva (Kielh, 1985; Díaz *y col.* 2007).

La dosis de compost que puede añadirse a un suelo debe ser proporcional a la CE del compost. Un exceso de salinidad en la solución del suelo dificulta la absorción de agua por las raíces de las plantas, de modo que en algunos casos, en esas condiciones, sólo prosperan las especies resistentes (Polo, 1987).

1.2.3.3. Parámetros de madurez

Concepto de madurez y calidad del compost

Un compost inmaduro y sin estabilizar puede provocar muchos problemas durante su almacenaje, distribución y uso. Durante el almacenaje se pueden crear zonas anaerobias generando problemas de olores y una disminución de la calidad del material por el posible desarrollo de componentes fitotóxicos.

La aplicación del compost mejora ciertas propiedades del suelo, pero para que los efectos de su aplicación sean positivos el compost debe estar lo suficientemente maduro, de lo contrario la materia orgánica poco estabilizada seguirá en el suelo el proceso de descomposición, pudiendo provocar en el suelo problemas como la disminución de la concentración de oxígeno, el aumento de la temperatura y la producción de problemas de fitotoxicidad (Nogales *y col.* 1982; Nomdedeu *y col.* 1990; Brodie *y col.* 1994).

La evaluación de la madurez de los compost ha sido considerada como uno de los grandes problemas en relación con la utilización de estos materiales, fundamentalmente en su aplicación agronómica (Iglesias y Pérez, 1992; Tchobanoglous *y col.* 1994).

Desde otro punto de vista, la calidad del compost está influenciada además por el tipo de material que se composta, por el desarrollo del proceso de compostaje, por la procedencia del material, por el tipo de recogida y por el tratamiento del residuo (tipo de tecnología, equipamiento, funcionamiento, organización y seguridad en el trabajo).

Métodos para evaluar la madurez

Los métodos de evaluación de la madurez de los compost se pueden clasificar en métodos: físicos, químicos, biológicos, tests de germinación, análisis espectroscópicos y grado de humificación (Inbar *et al.* 1990; Mathur *y col.* 1993; Barberis y Nappi, 1996).

En la siguiente tabla, Tabla 1.4, puede apreciarse una clasificación de los distintos métodos que existen para evaluar la madurez en los compost.

Tabla 1.4. Clasificación de los métodos de evaluación de la madurez.

Métodos de evaluación de la madurez en compost.	
Métodos Físicos	- Olor - Temperatura - Color
Métodos Químicos	- Relación C/N: - Relación C/N en el extracto acuoso - Relación $N\text{-}NH_4^+/N\text{-}NO_3^-$ en extracto acuoso - Variación del contenido en polisacáridos - Presencia de compuestos reductores - Contenido de cenizas - Determinación de substancias orgánicas degradables - Grado de descomposición - Variación del pH - Análisis del contenido en Ácidos Volátiles - Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) - Porcentaje de descomposición
Métodos Microbiológicos	- Indicadores de actividad microbiana - Métodos respirométricos - DQO - DBO - Test de Germinación - Test de Crecimiento
Métodos de análisis espectroscópicos	- GC-MS - FTIR
Métodos en el grado de humificación	- Cromatografía Circular - Extracción de substancias húmicas - Densidad óptica (DO) en extracto de pirofosfato sódico

1.3. EL OLOR Y EL COMPOST

El aumento de la utilización del proceso de compostaje en España ha venido asociado a un creciente rechazo por parte de la población a tener plantas de compostaje y, en general, de tratamiento de residuos en las proximidades de

sus viviendas. Este rechazo esta provocado en gran medida a la asociación del compostaje y de los residuos orgánicos con los malos olores.

La generación de dichos olores junto con los gases contaminantes, es por tanto, uno de los mayores impactos ambientales del proceso de compostaje y, sin duda, el mayor impacto a nivel social y el mayor problema que deben afrontar los operadores de dichas plantas, que puede incluso provocar el fracaso de las mismas (Roig y Sánchez, 2007).

Las emisiones de olor son uno de los principales problemas en la planificación de una planta de compostaje. Es muy difícil diseñar y construir un proceso de compostaje sin la liberación de sustancias olorosas. Las principales fuentes de olores son: la materia prima (residuos biológicos o residuos verdes) y los productos metabólicos que surgen durante la degradación aeróbica y anaeróbica. Otro factor que rige la generación de olor es el método de operación de la planta de compostaje. El conocimiento de las emisiones de olor que pueden esperarse de cada proceso de compostaje, son condiciones previas fundamentales para una correcta planificación de la planta de compostaje. Sin embargo, varias décadas de la práctica de compostaje han convencido a los observadores más exigentes que la generación de olor es un resultado inevitable de la irremediable descomposición de la materia orgánica (Haug, 2004).

Parámetros como las condiciones de entrada de cantidades, composición de residuos, el tipo de tecnología de compostaje, tiempo de permanencia, la temperatura de la descomposición, y muchas otras variables deben considerarse para evitar una interpretación errónea de los tipos y niveles de emisiones (Bidlingmaier y Müsken, 2007; Li et al. 2008; Hort et al. 2009).

Debemos tener en cuenta que las plantas compostaje además de la liberación de sustancias olorosas, también emiten a la atmósfera emisiones gaseosas no olorosas, aerosoles y polvo. Las emisiones gaseosas que se generan son, fundamentalmente, consecuencia de la propia descomposición de la materia orgánica. El polvo son pequeñas partículas que se emiten a la atmósfera resultante principalmente del proceso de volteo, movimiento y traslado de materiales con la pala y sobretodo en el postratamiento. Y por otro lado, debe tenerse en cuenta la importancia de los aerosoles que pueden emitirse, ya que los microorganismos que poseen pueden ser perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

1.3.1. LA IMPORTANCIA DEL OLOR

Como definición podríamos decir, que el olor es la **propiedad de una sustancia química o mezcla de sustancias que, en función de la concentración, activa el sentido del olfato** y, por tanto, es capaz de causar una sensación olfativa (Winneke, 1994).

Otra definición nos indica que un olor, o el olor, es la sensación que nuestro cerebro genera en respuesta a determinados productos químicos en el aire a través de la nariz (Dalton, 2003). Los estímulos para los olores son los productos químicos en suspensión en el aire del medio ambiente, "olores" o compuestos olorosos que reaccionan con receptores en la nariz y, a su vez, producen la sensación de olor en el cerebro. Ejemplos de productos químicos que comúnmente se traducen en malos olores en las instalaciones de compostaje incluyen amoníaco, sulfuro de hidrógeno, dimetil sulfuro, ácido butírico, putrasceno y terpenos. Estos productos químicos se plantean en la naturaleza, como resultado de la descomposición de sustancias orgánicas. El resultado olores son nuestras percepciones de ellos. Los seres humanos pueden percibir los olores más, incluso en concentraciones relativamente bajas de los productos químicos, en partes por mil millones en muchos casos (Dalton, 2003).

El olor es un parámetro que no puede medirse física o químicamente. El olor refleja sólo la propiedad de una determinada sustancia o mezcla de sustancias, por lo que es una percepción sensorial. Un ser humano tiene alrededor de 10-25 millones de células olfativas. Las sustancias olorosas son transportadas exclusivamente por el aire y se inhala por la respiración mediante el sistema olfativo. De modo que, los seres humanos perciben olores muy diferentes, los cuales pueden resultar agradables pero en contraposición a menudo resultan molestos (Bidlingmaier y Müsken, 2007).

Cuando un olor desagradable persiste o se repite con frecuencia, especialmente en un lugar inesperado, crea una molestia y da lugar a quejas. Dichas quejas a menudo van acompañadas de reclamaciones con respecto a la salud debido a la exposición a los olores (Schiffman *y col.* 2000; Domingo y Nadal, 2009). Sin embargo, hay pocas pruebas que vinculen directamente a los olores en niveles de concentración de odorante fuera de las instalaciones de compostaje (o explotaciones ganaderas o instalaciones de tratamiento de

residuos) (Caín, 2006; Dalton, 2003).

Debe tenerse en cuenta que, con la posible excepción de los espacios cerrados, los compuestos químicos responsables de olores en una planta de compostaje no están presentes en concentraciones lo suficientemente grandes como para causar daños fisiológicos directos (Dalton, 2003; Pelossi, 2003). Es decir, las concentraciones están por debajo de los niveles de umbral que causa irritación. Sin embargo, las personas siguen reivindicando síntomas de mala salud debido a los olores. Los síntomas identificados con más frecuencia son náuseas, dolor de ojos, nariz y garganta, dolor de cabeza, falta de aliento y somnolencia (Chiumenti *y col.* 2005; Schiffman, 1998).

La cadena de percepción de olor comienza en el punto en que las sustancias olorosas salen de la planta. Estas sustancias se diluyen a través de transporte atmosférico (transmisión) y dan lugar a una situación de inmisión, que es responsable de la reacción humana a los olores. La sensibilidad al olor varía ampliamente entre los individuos.

Ciertas condiciones deben cumplirse para que una sustancia puede crear una impresión de olor (Jager y Kuchta, 1993):

- Volatilidad: En condiciones normales, las moléculas olorosas deben estar en el aire antes de su entrada en la nariz y conducir a un estímulo.

- La solubilidad en agua: mucosa olfativa de la nariz tiene una capa de agua que puede ser penetrada sólo si el compuesto oloroso es soluble en agua.

- La solubilidad de grasa: la capa de grasa de las células nerviosas puede ser penetrado por sólo sustancias olorosas soluble.

- Polaridad: La intensidad de la polaridad es determinante para la percepción de los olores.

Los siguientes aspectos son importantes para la sensación de olor percepción (Anemüller, 1993):

• La frecuencia y la duración de un olor impacto,

• la intensidad del olor impacto, y

• la calidad de los que afectan olor.

Pero siempre debe tenerse en cuenta que los umbrales de olor pueden variar de un ser humano a otro. La sensación de olor umbral aumenta con la edad aumenta, es decir, la sensibilidad a los olores descensos (Bidlingmaier y Müsken, 2007).

La gestión de olores para reducir al mínimo los impactos todavía requiere de conocimientos, y atención, al proceso de compostaje debido a que el desarrollo del mismo depende, en gran medida, determina el nivel y el tipo de olores generados. Sin embargo la gestión del olor requiere también el conocimiento y de atención a otros factores, incluyendo características como materia prima, fuentes de olor, olor y liberación meteorológica y condiciones geográficas. Estos factores influyen en la dispersión de olores, manipulación de materiales, métodos de tratamiento, manejo del aire, instalación de emplazamiento, modelos de predicción, la química del olor, olor de medición, las relaciones con la comunidad y la política (Integrated Waste Management Board, 2007).

1.3.2. GENERACIÓN DE OLOR EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE

Los malos olores se producen principalmente en las plantas de pila móvil al aire libre y en las primeras fases del proceso. Las emisiones de gases y los olores del proceso de compostaje se centran básicamente en dos grupos principales: amoniaco y compuestos orgánicos volátiles (COVs).

De acuerdo con experimentos llevados a cabo se ha revelado que la concentración crítica de olor es liberada principalmente durante las primeras 2-3 semanas del proceso de compostaje. Alcanza su máximo después de aproximadamente una semana, y lentamente comienza a disminuir (Krzymien *y col.* 1999 y Schlegelmilch *y col.* 2005).

Se puede dividir la caracterización de los olores producidos en el compostaje de una forma sencilla, dependiendo del momento del proceso en el que nos encontremos:

Fase inicial Mesófila

El olor del sustrato (residuos) original está caracterizado por determinadas sustancias en el gas. Es generado principalmente en la fase inicial durante la descarga, el almacenamiento en y el tratamiento de los residuos biológicos, y al comienzo del proceso de compostaje. Los olores derivados del material no sólo son dependientes de sus componentes orgánicos, sino también a un grado sustancial en el hecho de que los residuos ya están en proceso de descomposición en el momento del suministro (Bidlingmaier y Müsken, 2007; Kurola *y col.* 2010).

Fase Termófila.

Como son sustancias fácilmente degradables, la disminución de la cantidad de residuos orgánicos durante la descomposición se traduce en una disminución de la formación de elementos de olor. Sin embargo, otras sustancias olorosas son generadas al mismo tiempo (Hanajima *y col.* 2010), debido a procesos puramente químicos a través de los medios de auto-oxidación, y las reacciones Maillard (conjunto complejo de reacciones químicas que se producen entre las proteínas y los azúcares reductores que se dan al calentar los alimentos o mezclas similares). Su formación crece con el aumento de la temperatura (Bidlingmaier y Müsken, 2007).

Fase de Maduración

En esta fase cambian las propiedades del material descompuesto, lo que resulta en una disminución en la actividad microbiológica y una temperatura de disminución. Por lo que, la progresiva disminución en el consumo de oxígeno provoca un medio ambiente cada vez más aeróbico y por lo tanto la disminución de las emisiones de olor (Bidlingmaier y Müsken, 2007).

1.3.2.1. Compuestos productores de olores

El factor más importante en el tipo de olor producido depende lógicamente de los residuos componentes a compostar. Así, los materiales que se descomponen rápidamente son los que producen olores en proporciones altas. Desde otro punto de vista, los olores emitidos en condiciones anaeróbicas son diferentes de los emitidos en condiciones aeróbicas.

Los problemas de olor se presentan en las plantas de tratamientos de residuos sólidos urbanos, de granjas de animales y de residuos de comida.

Muchos compuestos formados durante el compostaje producen olor, varios componentes individuales se destacan como olorosos, como son el amoniaco y el sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, debido al gran número de especies químicas involucradas, los compuestos olorosos son frecuentemente identificados por categorías de productos químicos similares. Las principales categorías identificadas con los materiales orgánicos son: mercaptanos, sulfuros orgánicos, amoníaco, aminas, indoles, ácidos grasos volátiles (VFAs), terpenos, alcoholes, aldehídos y cetonas, (Haug, 1993; Miller, 1993; Epstein, 1997; Goldstein, 2002; Akdeniz *y col.* 2010(1); Akdeniz *y col.* 2010(2); Kunar *y col.* 2011).

En la siguiente tabla (Tabla 1.5) se muestran los compuestos identificados como emisores de olores en el compostaje con diversos tipos de umbrales (Roig y Sánchez, 2007; Williams y Miller, 1993).

Tabla 1.5. Compuestos identificados como emisores de olores en el compostaje (μg/m^3) (Koe and Ng, 1987, Smet *y col.* 1999, Eitzer, 1995, Kissel *y col.* 1992, Hamacher *y col.* 2003, Biasoli el al 2004, Pierucci *y col.* 2005, Schlegelmilch *y col.* 2005, Staley *y col.* 2006, Chiriac *y col.* 2007, Bruno *y col.* 2007, Tsai *y col.* 2008, Mao *y col.* 2006).

Compuesto	Identificación del olor	Umbral (μg m^{-3})	
		Bajo	Alto
Comp.de azufre			
Sulfuro de hidrógeno	Huevos podridos	0,7	14
Oxisulfuro de carbono	Picante		
Disulfuro de carbono	Desagradable	24	23000
Sulfuro de dimetilo	Col podrida	2,5	50,8
Disulfuro de dimetilo	Sulfuro	0,1	34,6
Trisulfuro de dimetilo	Sulfuro	6,2	6,2
Metanotiol	Sulfuro picante	0,04	82
Etanotiol	Sulfuro, a tierra	0,032	92
Comp.de nitrógeno			
Amoniaco	Picante, penetrante	26,6	39600
Aminometano	Pescado picante	25,2	12000
Dimetil amina	Pescado, amina	84,6	84
Trimetilamina	Pescado, picante	0.8	1
3.metinildol (escatol)	Heces	$4\ 10^{-5}$	268
Ácidos Grasos volátiles			
Metanoico	Penetrante, picante	45	37800
Etanoico	Vinagre	2500	250000
Propanoico	Rancio picante	84	60000
Butanoico	Rancio	1	9000
Pentanoico	Desagradable	2,6	2,6
3-metil butanocio	Rancio	52,8	52,8
Cetonas			
Propanona	Frangante, mentol	47500	$1,6\ 10^{6}$
Butanona	Fragante, acetona	737	147000
2-Pentanona	Fragante	28000	45000
Otros			
Benzotiazol	Penetrante	442	2210
Etanol	Frangante, hierba	0,2	4400
Fenol	Medicinal	178	2240

Umbral bajo: Menor límite de detección para las personas más sensibles
Umbral alto: Límite de detección para la mayor parte de las personas

Compuestos con Azufre

El elemento azufre (S) es de los más potentes y reconocido de los compuestos olorosos asociados con la descomposición de materia orgánica. El azufre es un elemento relativamente abundante en muchas materias primas incluyendo el compostaje los residuos de alimentos, producir, papel, yeso, el

estiércol y los biosólidos (Miller, 1993). Se trata de un componente de los aminoácidos cistina y metionina, que sirven como precursores de compuestos volátiles sulfurados. Muchos de estos compuestos volátiles sulfurados se forman tanto en condiciones aeróbicas como en anaeróbicas, aunque este último produce y/o se acumula más (Walker y Gossett, 1999; Haug, 1993; D'Imporzano *y col.* 2008; Hort *y col.* 2009,). Compuestos de azufre identificados como olorosos son el sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y sulfuros orgánicos (por ejemplo, disulfuro de dimetilo).

- Sulfuro de hidrógeno: (H_2S) es una reducción de compuestos inorgánicos y forma de azufre que produce el familiar olor a huevo podrido. La presencia de sulfuro de hidrógeno es un indicador de la descomposición anaeróbica de materia orgánica (Nobel *y col.* 2001). Aunque el sulfuro de hidrógeno produce un olor ofensivo, y que puede ser detectado en concentraciones muy bajas, no parece ser una de las principales fuentes de olores en las instalaciones de compostaje. Pocos estudios de campo han implicado este compuesto como principal culpable del olor. Este resultado puede deberse a la tendencia de sulfuro de hidrógeno a disipar y/o oxida rápidamente en el medio ambiente (Walker y Gossett, 1999), y por otra parte, el sulfuro de hidrógeno no es volátil a niveles de pH por encima de 8 (Das, 2000).
- Mercaptano y tioles: son otro grupo de orgánicos volátiles compuestos de azufre que se caracterizan por un olor fuerte y detectable a bajas concentraciones (Haug, 1993). Son responsables de los olores relacionados con los aromas de ajo y cebolla. Dos compuestos específicos relacionados con el compostaje son etil-mercaptano y el metil-mercaptano. De los dos, metil-mercaptano es más a menudo identificado como un olor de compostaje. Su olor característico se describe como col podrida o como sulfuro, (Wilmink y Diener, 2001; Miller, 1993). En la materia orgánica en descomposición, mercaptanos resultado de los primeros pasos de la degradación de proteínas. Los mercaptanos han sido identificados como contribuyentes a los olores de compostaje de varias materias primas, incluidos los alimentos, residuos de procesamiento de papel, los biosólidos y estiércol porcino (Fraser y Lau, 2000, Walker y Gossett, 1999, Kuroda *y col.* 1996, Haug, 1993).

- Sulfuros orgánicos: Entre los compuestos de azufre orgánicos volátiles con olores se incluyen disulfuro de dimetilo (DMDS), dimetil sulfuro (DMS) y el disulfuro de carbono (CS). Estos compuestos de azufre tienen un fuerte olor y son detectables en bajas concentraciones. A menudo son citados como los principales fuentes de los olores del estiércol y de los biosólidos. Se generan a partir de las sucesivas degradación de azufre que contienen las proteínas y los "intermedios" de los productos (por ejemplo, metil mercaptano) (Miller, 1993; Derikx *y col.* 1991). De estos sulfuros orgánicos, DMDS parece ser la principal fuente de olor de las instalaciones de compostaje (Goldstein, 2002, Epstein, 1997, Hentz *y col.* 1996, Derikx *y col*, 1991).

Compuestos de nitrógeno

La descomposición de las proteínas y otras sustancias orgánicas generan una serie de compuestos de nitrógeno que son volátiles y olorosos. El amoníaco es con diferencia, el más destacado e importante (Kuroda *y col.* 1996; Miller, 1993; Hort *y col.* 2009). A causa de sus olores ofensivos, dos grupos de compuestos orgánicos de nitrógeno también son notables a nivel oloroso loa cuales son las aminas y indoles. Siempre que el nitrógeno es abundante, y, especialmente, cuando la relación C/N son bajos (<25:1), se producen compuestos de nitrógeno oloroso.

- Amoníaco: El penetrante olor a amoníaco es familiar para la mayoría de la gente. El olor a amoniaco está presente en muchas instalaciones de compostaje, por lo menos en esas instalaciones que manejan las mezclas de materias primas que tienen un alto contenido en nitrógeno (por ejemplo, con saludable proporciones de estiércol, los biosólidos, el pescado, césped). Químicamente, el amoníaco es el nitrógeno analógica a sulfuro de hidrógeno. El amoníaco (NH_3) es un inorgánicos volátiles y la reducción de nitrógeno de forma que el resultado de la degradación de proteínas, urea y casi cualquier degradables compuesto con nitrógeno. El amoníaco se genera en grandes cantidades y concentraciones cada vez que el C/N tiene una proporción relativamente baja (<aproximadamente 20:1) y el pH es elevado. Con el aumento de pH, soluble en agua de iones amonio (NH_4) a los cambios volátiles y gases olorosos forma de amoníaco (NH_3). Hay que tener en cuenta que el

amoniaco tiende a disiparse rápidamente después de que se emite (Haug, 1993). Aunque el amoníaco sigue siendo un importante compuesto causante de olor, en la mayoría de los casos, principalmente cerca del punto donde los materiales se almacenan y manipulan. Sin embargo, el amoniaco puede ser un grave problema con las materias primas que llevar muy alto contenido en nitrógeno, como el estiércol de aves de corral y los desechos de pescado, sobre todo cuando grandes cantidades de estos materiales se concentran.

- Aminas: El olor característico de las aminas se sugiere por el nombre común de dos compuestos - putresina y cadaverina. Ambos compuestos se producen en los tejidos animales en descomposición. Algunas otras aminas que pueden contribuir a incluir los olores metilamina, etilamina y trimetilamina. Estas aminas tienden a difundir un olor que se describe a menudo como a pescado.
- Indoles: son un grupo de compuestos heterocíclicos de nitrógeno (lo que significa que tienen una estructura molecular anillo con un átomo de nitrógeno en lugar de un carbono). Dos compuestos de este grupo, indol y escatol (3-metilindol), son conocidos por su olor. Estos compuestos son producidos por la descomposición bacteriana del aminoácido triptofan y otras proteínas (Sawyer y McCartney, 1978). Las bacterias en los intestinos de animales provocan la producción de indol y escatol, que producen el olor ofensivo de la materia fecal. Sin embargo, las plantas también producen indoles (por ejemplo, el pigmento de añil). A bajas concentraciones de estos compuestos puede tener un agradable olor. Indoles y escatoles no han sido identificados como las principales fuentes de olor en las instalaciones de compostaje. Sin embargo, sin duda, contribuirán con un carácter negativo para la calidad general del olor cuando el estiércol y los biosólidos son manipulados y transformados (Wilmink y Diener, 2001).

Ácidos grasos volátiles (AGV)

Son el resultado de la descomposición de largas cadenas de ácidos orgánicos que son componentes comunes de los hidratos de carbono, grasas y aceites. Si el oxígeno está presente, además los AGV se descomponen en dióxido de carbono y agua. Si el oxígeno no está presente, se acumulan y

fácilmente volatilizarse, que podría dar lugar a malos olores. Dependiendo de los compuestos de matriz, numerosos AGV pueden desarrollarse durante la descomposición, cada uno con un olor característico. Los más reconocibles de los AGV son ácido acético o fórmico, propiónico, valeric butírico (Goldstein, 2002). Los AGV tienen más probabilidades de ser el principal contribuyente de los olores cuando el nitrógeno y el azufre no son abundantes y, por tanto, aminas y sulfuros no dominan el olor general (Kephart y Mikesell, 2000).

Terpenos

Terpenos son compuestos aromáticos que son producidos naturalmente por las plantas. Contribuyen a la fragancia de muchas plantas, incluso los limones, geranios, rosa, menta, eucalipto y pino (Haug, 1993). Por sí mismos, a bajas concentraciones a moderada, el olor de terpenos no es ofensivo para la mayoría de la gente. Sin embargo, en altas concentraciones, los terpenos pueden presentar un olor que es molesto, si no ofensivo. Además, cuando se mezcla con la sopa de olores de otros materiales en descomposición, pueden añadir a la intensidad de un olor desagradable. En las instalaciones de compostaje, los terpenos parecen ser prominentes en materiales leñosos compostados, como las ramas de árboles verdes en las instalaciones de residuos, serrín en el estiércol, madera y materiales de abultamiento utilizados en el compostaje biosólidos (Epstein, 1997, Kumar y col, 2011).

Otros compuestos orgánicos volátiles

Los olores pueden emanar de muchas otras categorías comunes de compuestos orgánicos volátiles incluyendo cetonas, aldehídos y alcoholes, entre otros. Estos tipos de compuestos se producen de forma natural como las sustancias orgánicas complejas se degradan. En ambientes aeróbicos que tienden a ser de corta duración. Muchos compuestos dentro de estos grupos tienen un olor asociado a ellas. En general, rara vez son un componente principal de malos olores en sitios de compostaje, pero puede contribuir negativamente al carácter general. En ciertas situaciones, o con materiales específicos, un alcohol, cetona o aldehído puede producir un nivel de olor detectable y dominante.

- Alcoholes: Surgen fácilmente cuando las moléculas orgánicas se descomponen. Pueden formar condiciones aeróbicas o anaeróbicas, pero se acumulan en condiciones anaeróbicas (por ejemplo, la fermentación

del vino). Cuando se producen olores por los alcoholes, la situación es relativamente de corta duración. En los seres humanos la sensibilidad a los alcoholes es de moderada a baja (Goldstein, 2002; Haug, 1993).

- Hidrocarburos aromáticos: Para que se de la aromaticidad, deben cumplirse ciertas premisas, por ejemplo que los dobles enlaces resonantes de la molécula estén conjugados y que se den al menos dos formas resonantes equivalentes. Son tanto sintéticos como naturales y pueden resultar muy perjudiciales para la salud.
- Hidrocarburos alifáticos: Son compuestos utilizados como disolventes de aceites, grasas, caucho, resinas, etc. Resultan muy olorosos y muy desagradables para el ser humano. Por esta razón, resulta de interés la determinación de vapores de hidrocarburos alifáticos en aire, con el fin de poder evaluar la exposición a este tipo de compuestos.
- Cetonas: Cetonas como acetona y metiletilcetona (butanona) son muy volátiles y tienen un olor "dulce" (Miller, 1993). Sin embargo, la sensibilidad humana a estos compuestos es baja (necesitan alta concentración de estos para detectarlos). Así, aunque las cetonas son comunes en derivados de la descomposición, no son importantes en sí mismos en los lugares de compostaje. Con otros gases olorosos, pueden contribuir a la mal olor general.
- Aldehídos: Varios tipos de aldehídos se desarrollan en la naturaleza y de la descomposición de sustancias orgánicas. Aunque es dependiente de la concentración, aldehídos de bajo peso molecular tienden a tener olores fuertes y desagradables, mientras que los de mayor peso molecular tienen un agradable olor a flores (Answer.com, 2005). De bajo peso molecular son formaldehído, acetaldehído (etanal) y propionaldehídos (propanal). La más conocida es aldehído formaldehído, que es reconocido por su olor penetrante a medicamentos. Estos compuestos pueden contribuir a la calidad general de olores (por ejemplo, una carga de plaguicidas tratados vegetación o disolventes en los RSU).

1.3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

Los métodos de medición Químico-Físicos se dividen en químicos-húmedos y los métodos capilar de gas-método de cromatografía. La química húmeda se utiliza para la búsqueda de sustancias únicas. Este método, sin embargo, es de poca utilidad para la medición de olores en las plantas de tratamiento de residuos, que emiten muy complejas mezclas de sustancias.

La Cromatografía ofrece la posibilidad de la separación de mezclas complejas de sustancias. El detector más utilizado para esta prueba es el detector de ionización de llama (FID). Esta medida permite una continua determinación del carbono orgánico, pero incluso este método no sustituye a la nariz humana como un detector de olor. De acuerdo con Eitner (1986), en general, no es posible deducir una correlación entre la percepción del olor y el contenido de carbono.

Por lo tanto dichas observaciones muestran que, por el momento, el método de medición sensorial de olfatometría, es decir, la percepción del olor de los seres humanos, sigue siendo el mejor método para evaluar olores biológicos de las plantas de tratamiento de residuos. Dado que la olfatometría es actualmente el método que ofrece los resultados más cercanos a la realidad.

Actualmente la sociedad científica esta dado un giro en lo que respecta a los análisis relacionados con las emisiones de sustancias olorosas. La reciente publicación de la normativa de medición de unidades de olor europeas (European Standard, EN 13725.2003) ha provocado que los estudios de eliminación de unidades de olor en biofiltros sean prácticamente inexistentes (Roig y Sánchez, 2007). En este sentido, destaca el trabajo de Pierucci *et al.* (2005) en el que se establece una primera aproximación entre concentraciones de compuestos antes y después de un biofiltro y se correlacionan con las unidades de olor. La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es la técnica más utilizada para la cuantificación de los componentes del olor durante el compostaje (Schegelmilch *y col.* 2005, Bruno *y col.* 2007, Tsai *y col.* 2008). Sin embargo, este método es lento y costoso, especialmente cuando se utiliza con fines de análisis de rutina. Otros trabajos muy recientes han intentado desarrollar “narices electrónicas” para la medida directa de las unidades de olor y caracterización de COVs (Sironi *y col.* 2006).

Brant y Elliott (2004) ponen la "Nariz Electrónica" en la categoría de "nuevas estrategias de gestión de olor." Una Nariz Electrónica, o nariz artificial, es un instrumento que incluye un sistema de muestreo de aire (o gases en general), la detección de sensores y un ordenador con un programa de inteligencia artificial (por ejemplo, redes neuronales). Cada sensor detecta y cuantifica diferentes químicos específicos de gas y envía una señal electrónica al ordenador. El programa de ordenador reconoce el patrón de señales generadas por el conjunto de sensores. Una nariz electrónica es la intención de imitar el sistema olfativo humano. Al igual que una nariz humana, los sensores detectan una combinación de gases compuestos químicos, a diferentes concentraciones, así como informar electrónicamente el "cerebro", en este caso un ordenador, que reconoce y describe el olor (Stetter y Penrose, 2001). Las narices electrónicas parecen estar mejorando y pronto podrían convertirse en práctica para la detección automatizada de olor.

La utilización de las narices electrónicas para la industria alimentaria han demostrado (Ampuero y Bosset, 2003; Pardo y Sberveglieri, 2002; Schaller *y col.* 1998; Peris y col, 2009), la posibilidad de aplicar este instrumento para el control de emisiones de olor de interés medioambiental (Abbas *y col.* 2001; Helli *y col.* 2004; Negri y Reich, 2001; Stuetz y Bourgeois, 2004), como los olores procedentes de instalaciones de tratamiento de residuos y de compostaje (Baby *y col.* 2005; Rajamäki *y col.* 2005), aunque aun es objeto de estudio (Sironi *y col.* 2006).

Se sabe que en el compostaje las sustancias que producen mayor olor son los sulfuros, compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas. En particular, los sulfuros se derivan principalmente de la degradación del material proteínico y los detergentes de uso doméstico. Los ácidos orgánicos volátiles, aldehídos y cetonas son producidas por la fermentación de los hidratos de carbono y por lo general se asocian con los tratamientos anaerobios (Morselli, 2000 y Bruno *y col.* 2006).

Una de las dificultades de utilizar la nariz electrónica para aplicaciones ambientales es que los olores a menudo son mezclas complejas que contienen docenas de diferentes compuestos (Davoli *y col.* 2003; Smet *y col.* 1999). El mayor problema asociado con la supervisión continua de los olores del medio ambiente está dado por la variedad de olores que pueden estar presentes y que

pueden complicar el reconocimiento de las emisiones procedentes de seguimiento de la fuente (Nicolas y Claude, 2004). Por otra parte, con el fin de utilizar las narices electrónicas para usos ambientales, los instrumentos deben ser capaces no sólo para calificar los olores, sino también para cuantificar la concentración de olor (Guy *y col.* 2004; Sironi *y col.* 2006).

Con el fin de optimizar la nariz electrónica y aumentar al máximo su capacidad de composición cualitativa y cuantitativa en el reconocimiento de los olores, es necesario hacer algunas decisiones operativas. Estas decisiones se refieren a los sensores (número, tipología y composición) (Nagle *y col.* 1998), las condiciones de funcionamiento de sensores (temperatura, catalizadores, etc) (Kalinina *y col.* 2003 y Yamazoe *y col.* 2003), el análisis de planificación (número de mediciones, duración, etc) y los métodos de elaboración de datos (algoritmos para el reconocimiento del olor y la cuantificación) (Lavine, 1999).

Sironi *et al.* en 2006, llevaron acabo un ensayo utilizando dos narices electrónicas, una situada en una planta de compostaje y la otra en una zona residencia cercana a la misma. Los resultados obtenidos mostraron que, una vez se lleva a cabo la formación adecuada, las narices electrónicas son capaces de reconocer los olores de forma cualitativa y cuantitativa.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

2.1 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de investigación fue el siguiente:

Optimización de las variables implicadas en el proceso de compostaje de Residuos Sólidos Urbanos (con y sin separación en origen), con objeto de obtener las menores emisiones de gases posibles asegurando un proceso de compostaje adecuado.

Con objeto de alcanzar este objetivo general se han definido los siguientes objetivos específicos:

- **Optimización del método de muestreo y análisis** de los gases emitidos durante el compostaje
- **Caracterizar y cuantificar** de los gases producidos por el proceso de compostaje de **Residuos Sólidos Urbanos** (con y sin separación en origen).
- **Evaluación del uso** de otros materiales (podas) que alteren la relación C/N inical sobre la cantidad y composición de gases generados en el proceso de compostaje.
- **Evaluación de la influencia de humedad y aireación** sobre la cantidad y composición de gases generados en el proceso de compostaje.
- Puesta a punto del método de medida de olores basado en la utilización de **Nariz Electrónica** y comparación con el método clásico basado en cromatografía de gases.

El desarrollo de cada uno de estos sub-objetivos implica la planificación de otros objetivos más específicos. En Resultados y Discusión se muestran las finalidades que se van a desarrollar en cada capítulo.

2.2. PLAN DE TRABAJO

El Proyecto CTM2007-62117/TECNO, abarcaba como uno de sus objetivos iniciales evaluar la influencia relativa de las variables de operación sobre el proceso de producción de compost de residuos sólidos urbanos (RSU) y evaluar la influencia de las citadas variables de operación sobre los efectos ambientales de producción de olores, aerosoles y gases de efecto invernadero. También estaba entre sus objetivos establecer los procedimientos basados en el conocimiento integrado para obtener la óptima calidad del compost y minimizar los efectos ambientales.

Con este Proyecto y los trabajos de esta Tesis Doctoral se plantea la consecución de estos objtetivos. En el presente trabajo se ha priorizado el aspecto de la utilización de parámetros y tecnologías que den lugar a una rápida respuesta y posibilidad de corrección del proceso de compostaje. De acuerdo con ello, se adopta un plan de trabajo con caracterización de gases de las distintas materias primas y evaluación de la influencia relativa de cada una de los parámetros considerados como variables independientes.

La metodología, resultados experimentales y su discusión, de este bloque del Plan de Trabajo se recogen sesgadamente en cada una de las diversas publicaciones reseñadas en los Anexos.

A) Puesta en marcha, separación y caracterización fisicoquímica de residuos sólidos urbanos a tratar.

En primer lugar se procederá a una separación y adecuación física del material, en dos fracciones: una principal (fracción orgánica) y otra residual (fracción inorgánica de rechazo). El material se muele o tamizar a distintos tamaños, según el diseño experimental. Por otra parte, se caracterizarán físico-químicamente las dos fracciones, determinando distintos parámetros, siguiendo normas UNE. En la caracterización físico-química de las dos fracciones de las materias primas de determinará la composición química (macro y micro elementos así como elementos traza de carácter relevante) y parámetros relativos a la materia orgánica como los contenidos en celulosas, ligninas, composición de nutrientes biodisponibles, cenizas, etc.

B) Estudio de la evolución compostaje de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos mediante diseño experimental con 5 variables independientes a 3-5 niveles en función del tiempo.

El compostaje a escala de laboratorio se llevó a cabo en una instalación experimental situada en Campus La Rabida en reactores de mezcla completa de polietileno de alta densidad, termostatizados mediante espuma de poliuretano y equipados con sistemas de aireación. Para estudiar la evolución del compostaje, los reactores se equiparon con termopares de sensores en continuo e independientes asociados a un equipo de adquisición de datos. Se midió la temperatura a dos profundidades y en el exterior. Periódicamente se llevarán a cabo volteos que permitan la homogeneización de los materiales y el acceso de los microorganismos a los nutrientes no degradados hasta ese momento. Por otra parte los reactores se equiparon con sistemas de salida de aire que permita el muestreo de estos gases y la medición de algunos de ellos mediante una nariz electrónica con sensores capaces de detectar cambios en los compuestos más frecuentes y responsables de la generación de olores desagradables en las plantas de compostaje. Se estudiará la influencia de las condiciones de operación (tiempo (0-90 días), humedad (35-75%), aireación (0.01-0.5 l/kg s) y C/N inicial (15-45) sobre las características de los gases de salida. Los distintos experimentos se programarán utilizando un diseño factorial de experimentos de composición central.

Las variables dependientes elegidas serán de dos naturalezas b) referentes a la eficacia del proceso (temperatura, pH, biodegrabilidad con respecto a las fracciones de materia orgánica) y b) referentes a los efectos ambientales (generación de olores en los gases de salida, pérdidas de amonio y generación de lixiviados).

El seguimiento se realizará periódicamente y en las etapas correspondientes a los 5 niveles requeridos para la modelización propuesta (inicio (un punto), etapa mesófila inicial (un punto), etapa termófila (dos puntos), etapa mesófila final (un punto) y etapa de madurez (un punto)).

Esta actividad se realizaó en con dos tipos de RSU (con y sin separación previa en origen) objeto de evaluar la influencia de este factor en el proceso estudiado.

C) Evaluación de las emisiones generadas.

Los gases provenientes de los reactores de compostaje serán analizados en las distintas fases del compostaje, tanto por cromatografía de gases como por nariz electrónica realizándose comparación estadística de ambos métodos. Con ello se pretende realizar un correcto compostaje en función de las variables elegidas, con control efectivo de dichas variables en los valores escogidos, puesta a punto de las técnicas de análisis y validación y reproducibilidad de los resultados.

D) Determinación del efecto de las variables de proceso para la producción de un compostaje adecuado con el menor impacto ambiental posible y optimización.

Con objeto de verificar el efecto de las variables, se realizará una modelización basada en sistemas de redes neuronales o ecuaciones polinómicas para obtener modelos capaces de predecir el efecto relativo de las variables y las condiciones óptimas de operación para cada una de las variables dependientes evaluadas (referentes a la eficacia del proceso y referentes a los efectos ambientales). Tras las modelización se podrán deducir las condiciones óptimas de consenso para todas las variables estudiadas.

Durante el proceso se procederá al muestreo del compost realizándose un análisis químico completo para comprobar su carga contaminante. Los reactores están equipados con sistemas de salida de aire que permita el muestreo de (CO, CO_2, O_2, NH_3, H_2O, y SH_2). Por otra parte a los gases de salida, similar a lo expuesto en el apartado III.2 se procederá a la medición, mediante una nariz electrónica y cromatografía de gases de muestras seleccionadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

El diseño experimental, se realizó en la **Planta Experimental Jack Rodney Harlan** de la Escuela Politécnica Superior "La Rábida" situada en el término municipal de Palos de la Frontera en Huelva (Figura 3.1).

Figura 3.1. Plano de situación de "La Rábida".

Los reactores utilizados (Figura 3.2) para llevar a cabo los ensayos fueron de polietileno de alta densidad**,** con una capacidad de 200 litros y termostatizados mediante espuma de poliuretano**,** para mejorar las condiciones del proceso.

Como se ha descrito anteriormente, el compostaje implica la correcta adecuación de diversos parámetros independientes que pueden, en algunos casos tener efectos sinérgicos en la variable dependiente evaluada. Para evaluar los factores sinérgicos, así como la dependencia de las variables medidas sobre la variable independiente evaluada se utilizan los diseños factoriales.

Figura 3.2. Reactores utilizados durante el ensayo.

Hasta el momento, no se ha encontrado información bibliográfica de investigadores que hayan utilizado un diseño factorial que permita el desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar la evolución de compostaje de RSU, y los gases generados. Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, pues estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes.

Por estas razones, en el presente trabajo se utiliza un diseño de composición central para estudiar la influencia de las variables independientes (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), sobre las variables dependientes (gases generados, temperatura y pH).

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos (experimentos) alrededor de un punto de composición central (experimento central), y con puntos adicionales (experimentos adicionales), para la estimación de los términos del modelo (Figura 3.3). Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos (Montgomery, 1991).

El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, K; constante p, que toma los valores 0 para K<5 y 1 para K≥5; y número de puntos centrales, n_c.

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

-2^{K-p} puntos que constituyen un diseño factorial

-2*K puntos axiales

-n_c puntos centrales

El número total de puntos (experimentos) vendrá dado por la expresión (Aknazarova y Kafarov, 1982).

$$n = 2^{K-p} + 2*K + n_c \quad \text{(Ec.3.1)}$$

En los casos en los que el parámetro p vale 1 (no hay variables), se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de primer y segundo órdenes. Ello es posible tomando la relación de definición $X_K = \Gamma_{j=1,K-1} x_i$ (haciendo que los valores normalizados de las K-esima variable coincidan con el producto de los valores normalizados de las K-1 variables) para los puntos del diseño factorial.

Las variables independientes se normalizan de -1 a +1 mediante la aplicación de la ecuación:

$$X_n = 2\frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad \text{(Ec. 3.2)}$$

donde X es el valor absoluto de la variable independiente considerada, $\overline{X}$ el valor medio de la variable anterior y X_{max} y X_{min} los valores máximo y mínimo de la variable en cuestión. Se normalizan dichas variables con el fin de facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre la variable respuesta, La normalización de las variables independientes también mejora la estimación de

los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos (Montgomery, 1991).

La combinación central es la combinación para la que todas las variables independientes normalizadas son cero.

Con las variables independientes, a tres niveles cada una, se requiere el número de experimentos que proporciona la Ecuación 3.3 (Aknazarova y Kafarov, 1982):

$$n = 2^{K-p} + 2*K + n_c = 2^{3-0} + 2*3 + 1 = 15 \quad \text{(Ec. 3.3)}$$

Si fueran tres variables, siguiendo la ecuación anterior, serían necesarios quince experimentos para completar el diseño experimental (Figura 3.3). En esta figura, los círculos representan los 2^3 puntos del diseño factorial, los cuadrados los 2*3 puntos axiales y el rombo el punto central.

En cada experimento realizado se especificará el diseño experimental completo en el cual se basa el estudio

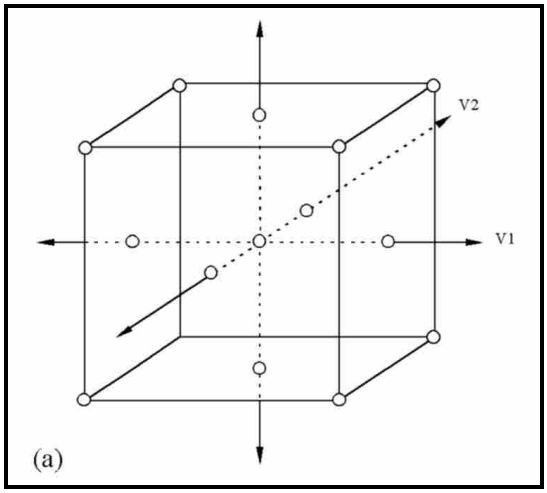


Figura 3.3. Representación de las coordenadas de los experimentos del diseño experimental utilizado para tres variables independientes.

La cantidad de material incluido en cada reactor fue en función de la repetición del ensayo en la que nos encontráramos y las características de la misma.

Figura 3.4. Mezcla del residuo en la hormigonera.

Para calcular la proporción de RSU/Astilla (kg/kg) a realizar en las distintas experiencias se tuvo en cuenta la humedad de las materias primas. Se realizó una mezcla homogénea con la ayuda de una hormigonera (Figura 3.4).

La aireación se ajustó para cada uno de los reactores en función de los kilos de residuo utilizados. Dicha aireación se mantuvo durante todo el transcurso del ensayo con la ayuda de un sistema de aireación incluido en cada uno de los reactores. Dicho sistema consistió en introducir dentro de cada reactor un anillo de PVC con pequeñas perforaciones, en la base del reactor. Los mismos, se acoplaron a través de un sistema de tuberías a un compresor funcionando en continuo. La aireación se graduó en cada reactor gracias a la ayuda de unos reguladores de flujo de aire. En la Figura 3.5 puede apreciarse el anillo de aireación en la base del reactor y su detalle.

Figura 3.5. Sistema de aireación de los reactores.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

Para la elaboración del ensayo, tal y como se ha descrito anteriormente, se han utilizado dos materias primas distintas para la obtención de las mezcla de compost utilizadas:

3.2.1. RSU SIN SEPARACIÓN PREVIA EN ORIGEN

La materia prima principal utilizada para la elaboración del compost motivo de nuestro estudio, ha sido Residuo Sólido Urbano (RSU), procedente de la planta de tratamiento de residuos de Villarrasa (Huelva). La planta de reciclaje comenzó a funcionar en 1995 para el tratamiento y recuperación de los residuos de los municipios del sur de la provincia de Huelva, incluida la capital.

En el caso concreto de los composts de RSU, por el origen heterogéneo y variable de su materia prima, una adecuada caracterización resulta fundamental para determinar posibles usos y minimizar los posibles perjuicios medioambientales y agronómicos de su aplicación al suelo (Madrid *y col.*, 2001; He *y col.*, 1995; Tisdell y Breslin, 1995; Villar *y col.*, 1993).

En la planta de Villarrasa se procesan RSU sin recogida selectiva en origen, aunque pequeños porcentajes de vidrio y papel son recogidos en contenedores específicos. Una vez en la planta, se separan los elementos voluminosos, y el material resultante se pasa por un tromel de 9 cm de diámetro de malla, que separa los residuos en dos fracciones. La de mayor tamaño pasa a un área de selección y recuperación donde, mediante un electroimán y selección manual, se separan los elementos reciclables (chatarra, plásticos, cartón), destinándose el resto a vertedero (Madrid *y col.*, 2001).

La fracción de menor tamaño, más rica en materia orgánica, es la que se destina a la elaboración de compost.

La muestra utilizada en el ensayo de residuo urbano sin separación previa en origen puede apreciarse en la Figura 3.6.

Figura 3.6. Residuo Sólido Urbano empleado en el ensayo.

Las características más importantes del RSU utilizado se muestran en la Tabla 3.1. Además, un dato importante es el contenido de humedad con el que llego el residuo, que fue del 48,7%.

Tabla 3.1. Caracterización del RSU sin separación previa en origen

		RSU
pH (extracto 1:5)		7.06
EC (extracto 1:5)	dS m^{-1}	5.79
Mat. Organic	g kg^{-1}	350.7 ± 16.5
Carbono Org.	g kg^{-1}	180.4
N[1]	g kg^{-1}	10.12 ± 0.32
C/N[1]		20.5
Densidad Real	g l^{-1}	399.6 ± 71.4
Distrib. tamaño part.		
>25 mm	%	21.6 ± 7.5
25-10 mm	%	39.4 ± 4.6
10-5 mm	%	9.9 ± 0.9
5-2 mm	%	10.9 ± 1.5
<2 mm	%	17.5 ± 2.9
Impurities >2 mm	%	38.0 ± 4.1

(media ± desviación standard)

3.2.2. ASTILLA DE PINO

Una de las materias primas que se han utilizado para la elaboración del ensayo, es concretamente astillas de pino.

La astilla utilizada procede del Parque Botánico José Celestino Mutis, el cual se encuentra situado en el paraje de la Rábida, perteneciente al municipio de Palos de la Frontera (Huelva). Consiste en un paraje natural que rodea el entorno de marismas del Odiel y Estero Domingo Rubio, el cual se encuentra ajardinado prácticamente en su totalidad con vegetación autóctona.

Figura 3.7. Astilla de pino utilizada durante el ensayo.

La astilla utilizada era en su totalidad procedente de los restos de poda de los pinos de dicho parque. Constituida por madera y hoja, con una granulometría aproximada entre 0,5-4 cm, puede verse en la Figura 3.7.

El contenido de humedad de la astilla de pino utilizada fue del 22,25%.

Entre las numerosas razones existentes para la utilización de astillas vegetales en la elaboración de compost las de mayor peso en nuestro ensayo son las siguientes:

- Mejorar la calidad del proceso de compostaje.
- Aumentar la aireación de la mezcla con RSU.
- Reducir los olores.

A pesar de ello, se están realizando investigaciones para valorar la importancia de la utilización de astillas de pino en el proceso de compostaje. En un ensayo llevado a cabo por Sánchez-Monedero *y col.*, en 2001, se llego a la conclusión de que la evolución de las diferentes formas de nitrógeno durante el compostaje depende de los materiales que suministra el nitrógeno y de la materia orgánica (MO) que se encuentre en la mezcla para compostar. Para ello llevaron a cabo 4 mezclas distintas de residuos (RSU, distintos lodos, orujos y corteza de pino), y observaron que las mezclas en las que se encontraba una proporción de corteza de pino fueron las mezclas que menor cantidad de nitrógeno perdieron al final de ensayo (<25% de N) en comparación con la mezcla de RSU que perdió más de un 40%.

A partir de la Tabla 3.2 puede observarse las características principales de las astillas de pino utilizadas.

Tabla 3.2. Características principales de las astillas de pino (media ± desviación standard).

		Astillas Pino
pH (extracto 1:5)		4.77
EC (extracto 1:5)	dS m^{-1}	1.90
Mat. Organic	g kg^{-1}	986.9 ± 6.8
Carbono Org.	g kg^{-1}	572.4
N^1	g kg^{-1}	5.36 ± 0.28
C/N^1		106.8
Densidad Real	g l^{-1}	101.1 ± 28.0

3.2.3. RSU CON SEPARACIÓN PREVIA EN ORIGEN

En este estudio el RSU se obtuvo de la planta de tratamiento de residuos urbanos de Córdoba. Esta planta de recogida urbana procesa la fracción orgánica de los residuos de forma selectiva. El tratamiento centralizado antes del compostaje consiste en la extracción a través de una criba electromagnética (8 cm) de metales ferrosos y la posterior separación manual de los materiales no ferrosos.

Algunas de las características relevantes de los RSU con separación previa se dan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Caracterización del RSU con separación previa en origen (media ± desviación standard)

		RSU
pH (extracto 1:5)		5.96
EC (extracto 1:5)	dS m^{-1}	7.09
Mat. Organic	g kg^{-1}	500.7 ± 19.7
Carbono Org.	g kg^{-1}	290.4
N^1	g kg^{-1}	14.22 ± 0.42
C/N^1		21.4
Densidad Real	g l^{-1}	373.4 ± 63.7
Distrib. tamaño part.		
>25 mm	%	26.3 ± 7.1
25-10 mm	%	30.6 ± 3.3
10-5 mm	%	17.9 ± 0.8
5-2 mm	%	14.7 ± 1.3
<2 mm	%	10.5 ± 3.4
Impurezas >2 mm	%	41.0 ± 2.3

3.2.4. RESIDUOS DE PODAS DE LEGUMINOSAS (LTR)

Los Residuos de poda (residuos de poda de leguminosas, LTR), fueron recogidos en el campus de La Rábida (Universidad de Huelva, Palos de la Frontera, España) y se mezclaron in situ para obtener astillas de tamaño (2-3 cm).

Algunas de las características relevantes de los LTR se dan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Caracterización de los residuos de poda de leguminosas (media ± desviación standard)

		LTR
pH (extracto 1:5)		6.93 ± 0.3
EC (extracto 1:5)	dS m^{-1}	2.12 ± 0.10
Mat. Organic	g kg^{-1}	793 ± 37.9
Carbono Org.	g kg^{-1}	441± 18.6
N^1	g kg^{-1}	8.19 ± 0.346
C/N^1		53.8
Densidad Real	g l^{-1}	92.4 ± 10.0

3.3. METODOLOGÍA

3.3.1. MEDIDA DE LA TEMPERATURA

Para el control de la temperatura durante el ensayo experimental se utilizaron varios registradores de datos Data-Logger (Hobo U12-006), pueden apreciarse en la Figura 3.8. Cada Data-Logger contiene 4 puertos distintos para conectar 4 sondas de temperatura, de modo que para los 15 reactores se utilizaron 4 Data-Logger. Los datos se recogieron cada 2 horas, en cada uno de los reactores.

Las sondas de temperatura utilizadas fueron termopares K, TMC6-HA. Dichas sondas se mantuvieron conectadas a los reactores, introduciéndolas en los mismos mediante una pequeña perforación en el reactor. A parte de las 15 sondas de los reactores, se colocó una última para captar la temperatura ambiente de la zona. Los datos de los Data-Logger fueron descargados al final del ensayo.

En la Figura 3.8 puede apreciarse el modelo de Data-Logger utilizado durante los ensayos.

Figura 3.8. Data-Logger utilizado en el ensayo.

Se tomaron muestras de RSU y LTR antes del inicio del experimento. En RSU, la distribución de tamaño de partícula se determinó por un tamiz vibrador, y las impurezas (vidrio, plástico, metales y piedras) se separaron a mano y se pesaron.

En el caso de LTR, la determinación del tamaño de las partículas no se hizo debido a su carácter fibroso. La densidad aparente se determinó de acuerdo con el CEN EN 13040 estándar.

3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

La materia orgánica total se determinó por la pérdida de peso después de la combustión seca a 540 ℃.

El contenido en nitrógeno se obtuvo por destilación al vapor después de digestión Kjeldahl (Bremner, 1996).

Para controlar el contenido de humedad de las muestras tanto al inicio del ensayo como a lo largo del mismo, a fin de corregir la pérdida de humedad en los reactores, se utilizó un analizador de humedad infrarrojo COBOS IB110.

La determinación del pH se realizó en el extracto que resulta de poner la muestra de compost de cada reactor en suspensión en agua (1:5 p/v) con agitación durante 15 min (Métodos oficiales de análisis, 1987). La medida se llevó a cabo con pH-metro CRISON-digilab 517 con electrodo de vidrio.

3.3.3. MEDIDA DE LOS COVS TOTALES

Otro de los factores muy importantes a la hora de realizar el ensayo es el contenido total de Compuestos Orgánicos Vólatiles (COVs) de los compost utilizados.

Para ello se ha utilizado el instrumento ppbRAE 3000, que es un aparato compacto y portátil diseñado para detectar una amplia gama de COVs y cuyo sistema de adquisición de datos puede utilizarse en ambientes especialmente peligrosos. Para la detección de los compuestos utiliza el principio de Fotoionización (PID) con una lámpara sensor de 9,8 eV, 10,6 eV, ó 11,7 eV. Posee un tiempo de respuesta de 2 segundos y un rango de precisión de 1 a 2000 ppm ± 3% a punto de calibración.

Las medidas se realizaron con la ayuda de dicho aparato, en cada uno de los reactores introduciendo la boquilla ppbRAE 3000 en las aberturas superiores de los reactores, tal y como se aprecia en la Figura 3.9. La medida se realizo durante 15 segundos y cada día de muestreo también se tomo la referencia del aire ambiente.

Figura 3.9. Medidor de COVs.

3.3.4. MEDIDA DE GASES EMITIDOS

Durante el ensayo también se llevo a cabo el seguimiento de los distintos gases emitidos por el compost. Para ello se utilizó un Sistema SEDA, MS-5.

El equipo empleado tuvo como misión realizar la medida de:

- O_2 → 0 – 25%
- CO → 0 – 3 %
- H_2 → 0 –10.000 ppm
- NO_2 → 0 – 500 ppm
- CO_2 → 0 – 100 %
- CH_4 → 0 – 5 %
- H_2S → 0 – 200 ppm
- NH_3 → 0 – 1000 ppm

El funcionamiento del equipo, en condiciones normales de trabajo es el siguiente: El gas del caudal entra al equipo mediante una conexión a racord. Primeramente es filtrado para eliminar la humedad y posteriormente es filtrado para eliminar la humedad y posteriormente es filtrado de nuevo para eliminar todo tipo de partículas que solo falsean la medida del sensor. Una vez el gas esta totalmente limpio ya puede ser introducido en los sensores para que este realice la medida.

A continuación se encuentra una división donde parte se canaliza al rotámetro sensor y el segundo tubo que dirige el resto a la salida un conducto desvía parte del gas al exterior a través de una válvula de regulación.

Figura 3.10. Sistema SEDA.

Una vez realizada la medida se expulsa también al exterior o se retorna al conducto.

Los sensores proporcionan una señal entre 4 y 20 mA que se reflejan directamente sobre los indicadores. Se puede comprobar en la Figura 3.10.

Las muestras se tomaron a través de un tubo acoplado al armario, introduciéndolo por la abertura superior del reactor.

3.3.5. CARACTERIZACIÓN DE COVS EMITIDOS POR EL COMPOST

3.3.5.1. Toma de muestras

Las muestras de aire para la determinación de VOCs se recogieron en cada reactor (por duplicado) en bolsas de Tedlar (Supelco, Bellefonte, PA) con una bomba de vacío (KNF Bomba de diafragma Micro) y, posteriormente, fueron transportadas al laboratorio. Las muestras fueron tomadas en la parte superior del reactor (espacio de cabeza) a una altura de 0.35 m por encima de los residuos, con objeto de no alterar el flujo de aire del reactor de compostaje. El caudal de la muestra fue de 31 mL s^{-1} y el volumen de 1 a 2 L. El caudal de la bomba de vacío fue comprobado en ocasiones con un patrón primario (medidor de burbuja de jabón). Las muestras de aire se han conservado a 4 ºC, protegidas de la exposición a la luz y se analizaron dentro de las 24 h siguientes a su recogida.

En el caso del análisis de los COVs con “twister” (SBSE), uno de estos fue suspendido durante 30 minutos en el espacio superior del reactor. Después de la toma de muestras, la barra de agitación se secó suavemente con un pañuelo de papel y se introdujo en un vial de 2 ml. El SBSE se guarda en la oscuridad a -20ºC y se analizaron dentro de las 48 h después del muestreo.

3.3.5.2. Procedimiento de análisis por CG-MS

3.3.5.2.1. Twister (SBSE)

Los compuestos volátiles fueron preconcentrados utilizando dos métodos:

Los denominados “twister” (SBSE) son barras de imanes magnéticos de 10 mm de longitud y cargadas de una capa de polidimetilsiloxano (PDMS) de 0.5 mm de espesor proporcionado por Gerstel (Mülheim and der Ruhr, Germany).

Los twister antes de cada uso fueron acondicionados mediante calentamiento a 300ºC durante 15 min en un flujo de helio de 50 mL min-1 y se mantuvieron en viales nuevos de 2 ml.

El análisis de los twisters se llevó a cabo utilizando una unidad automatizada MPS-2 de desorción térmica TDU (Gerstel) instalado en un cromatografo de gases Agilent 6890 acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo con ionización electrónica Agilent 5973 (Agilent technologies, Palo Alto, CA, USA).

Los analitos serían criofocalizados en inyector (Cis-4) con temperatura de vaporización programable (PTV) que puede alcanzar una temperatura de -20ºC con CO2 líquido. El liner que se ha utilizado en el PTV se encuentra relleno de lana de vidrio silanizada. Los twisters son térmicamente desorbidos en una corriente de helio donde la temperatura, flujo y tiempo de desorción han sido optimizados como se mostrará posteriormente, manteniendo la temperatura inicial y la rampa a 40 ºC/min y 60 ºC/min respectivamente. Después de la desorción y de la criofocalización en el inyector (que también se ha optimizado la temperatura de criofocalización), el inyector Cis-4 se programa desde la temperatura de criofocalización optimizada del Cis a 250ºC a 12ºC/s durante 10 min para transferir los analitos atrapados a la columna cromatográfica.

El flujo de purga de septum fue de 3 ml min-1 y el de gas portador (helio),

Figura 3.11. Sistema Twister.

En la figura 3.11. se puede observar el sistema de Twister utilizado, mientras que la figura 3.12. puede verse con detenimiento el cromatógrafo utilizado para el ensayo con el sistema de desorción térmica del Twister.

El modo de inyección fue sin división de flujo. Los análisis se llevaron a cabo utilizando una columna HP-5 MS (30 m x 0.25 mm de diámetro, 0.25 m de espesor de la película y con una composición 5% fenil-95% polidimetilsiloxano). La temperatura del inyector se mantuvo en 250 ºC. por la columna, de 1 ml min-1.

Figura 3.12. Cromatógrafo con sistema de desorción térmica del twister.

El programa optimizado de temperatura del horno fue el siguiente: una isoterma inicial a 40 ºC durante 5 min, una rampa de 5 ºC min-1 hasta 270 ºC, seguida de una isoterma durante 20 min.

Los analitos separados en la columna cromatográfica se introduce en el detector mediante una línea de transferencia calentada a 280ºC. El detector que se ha utilizado es un espectrómetro de masa con fuente de ionización electrónica con una energía de 70 eV y una intensidad de corriente de ionización de 34.6 µA y un analizador de cuadrupolo cuyo potencial de multiplicador es 1200 V. Durante la detección se mantiene la fuente de ionización a 230ºC y el analizador de cuadrupolo a 150ºC. Los iones de cada compuesto estudiado se han seleccionado en base al espectro de masa característico por comparación de la librería Wiley 275 L, NIST 98. Los datos y el control del instrumento se llevó a cabo mendiante el software ChemStation MSD (Agilent Technologies). El espectrómetro de masa se calibra con el perfluorbutilamina (PFBA) en las m/Z 69, 219 y 502.

3.3.5.2.2. Microextracción en fase sólida (SPME)

Distintos tipos de fibras de SPME fueron empleadas para preconcentrar los compuestos orgánicos volátiles en bolsas Tedlar. Las fibras utilizadas se describen a continuación:

1. PDMS: recubierta por una capa de 100 µm de polidimetilsiloxano (Supelco, Bellefonte, PA).
2. CAR/PDMS: recubierta con una capa de 75 µm de Carboxen /polidimetilsiloxano (Supelco, Bellefonte, PA).
3. (CW/DVD): recubierta con una capa de 70 µm de Carbowax/divinilbenceno (Supelco, Bellefonte, PA).

La fibra de SPME se introduce manualmente en la bolsa durante 30 minutos. Una vez adsorbidos los compuestos volátiles la fibra se inserta en el puerto de inyección del cromatógrafo a 230 ºC y se mantuvo durante 3 minutos para la desorción. Después de cada inyección de la muestra, las fibras se mantienen dentro de la aguja de SPME para evitar la posible contaminación y, posteriormente, se acondicionaron con helio a 250 ºC durante 10 minutos antes de usarla nuevamente.

La desorción de los compuestos volátiles se realizó con el mismo cromatógrafo que en el caso de los twisters. Se utilizaron, asímismo, la misma columna cromatográfica, el mismo detector, y la misma fuente de ionización. El programa de temperatura del horno y el resto de las condiciones de operación,

así como las bibliotecas de espectros y el software utilizado fueron los mismos que en el caso anterior.

3.3.5.3. Caracterización de COVs por nariz electrónica

La Nariz Electrónica es un instrumento analítico que consiste básicamente en una combinación de una serie de sensores químicos y software de reconocimiento de patrones. Es capaz de reconocer gases simples o complejas mezclas de vapores orgánicos después de una formación adecuada. El sistema puede ser utilizado para una rápida aplicaciones de control de calidad en la alimentación y la industria química, problemas ambientales, de seguridad e incluso las aplicaciones médicas también son posibles.

En nuestro ensayo se ha utilizado la Nariz Electrónica portátil PEN3 (Figura 3.13) de Airsense. Tiene una gama de 10 sensores diferentes de óxidos metálicos colocados en una pequeña cámara (V = 1.8 ml). El límite de detección de los sensores está en el rango de 1ppm.

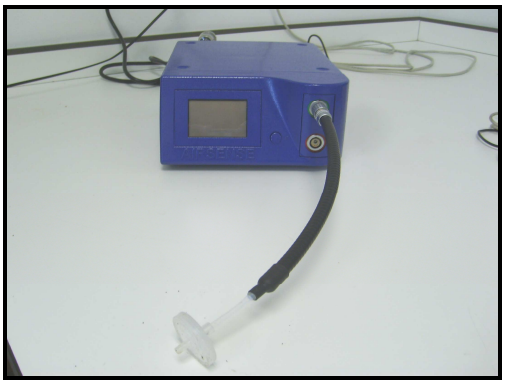


Figura 3.13. Modelo de Nariz Electrónica PEN3.

La selectividad de los sensores se determina por la detección de material, la temperatura y la geometría del sensor. Sus sensores poseen una buena selectividad de los compuestos orgánicos de azufre, metano, hidrógeno, alcohol y de los hidrocarburos.

Es importante saber que los sensores reaccionan a todos los compuestos químicos de la atmósfera, aunque la respuesta frente a un compuesto determinado es superior a los demás.

En nuestro modelo de Nariz Electrónica PEN3 la sensibilidad de los sensores es la siguiente:

- Sensor 1 = Compuestos aromáticos
- Sensor 2 = Amplio rango de compuestos
- Sensor 3 = Compuestos aromáticos
- Sensor 4 = Hidrógeno
- Sensor 5 = Aromáticos y alifáticos
- Sensor 6 = Amplio rango y metanos
- Sensor 7 = Sulfurosos orgánicos

- Sensor 8 = Alcoholes
- Sensor 9 = Sulfuros y clorados
- Sensor 10 = Metano y alifáticos

Son sensores químicos que cambian su resistencia con la presencia de compuestos gaseosos. Las señales obtenidas a partir de estos sensores están relacionados con la composición del gas medido y se pueden comparar con los patrones previamente almacenados, tal y como se explicará a continuación. A través de un reconocimiento estadístico las mezclas gaseosas se pueden distinguir como la suma de gases simples a través de la comparación con dicho patrón.

A pesar de la toma de muestra, un paso fundamental para poder utilizar la Nariz Electrónica y poder analizar sus resultados consiste en calibrar el instrumento y crear una base de datos completa para el reconocimiento de olores.

El sistema analítico tiene un sistema de toma de muestras integrado, que de forma automática (autoranging) evita una sobrecarga de los sensores. Además el modelo PEN3, realiza una calibración automática antes de cada medición y registro de valores de los sensores. Por otro lado incluye una tarjeta de memoria integrada y es capaz de guardar hasta 999 mediciones.

Gracias a su capacidad de detectar mezclas complejas de compuestos gaseosos, los olores se pueden aprender y reconocer. Los resultados se determinan a través de métodos estadísticos como Euclides, correlación, análisis factorial (PCA) o análisis de función discriminante (DFA).

El sistema de bombeo con el que cuenta, es capaz, de tomar y medir muestras gaseosas por su propia cuenta. La dilución de la muestra de gas, se lleva a cabo en la entrada del dispositivo de forma automática, por lo tanto no es necesario llevar a cabo un pretratamiento de la muestra.

3.3.5.3.1. Toma de muestras de la Nariz Electrónica

El procedimiento de medición fue controlado por un programa informático. La fase de medición se prolongó durante 50 s, tiempo suficiente para que los sensores llegaran a alcanzar valores estables. El intervalo para la recolección de datos fue 1 s. El tiempo de descarga entre dos muestras fue de 3 min y la velocidad de flujo de 300 ml/min. El procedimiento se repitió tres veces para cada muestra, para verificar la estabilidad de la señal y para obtener un número

suficiente de datos que tenga en cuenta todas las variaciones de la muestra. Las determinaciones con la nariz electrónica se realizaron "in situ" en el momento de tomar las muestras en bolsas de Tedlar para el análisis por GC-MS. Para realizar la correlación de datos estadísticos, las muestras para las medidas por nariz electrónica fueron tomadas al mismo tiempo que las muestras para GC-MS.

3.3.5.3.2. Patrones de la Nariz Electrónica

La cuantificación de la concentración de olor por medio de una Nariz Electrónica requiere una formación especial: muestras de aire correspondientes a cada olor característico que se diluyen en distintos valores de concentración de olor y son analizados con el fin de crear una base de datos que pueden ser utilizados para la estimación de la concentración de olor desconocido de muestras motivo de estudio por interpolación de los puntos de formación.

De modo que, para poder completar el trabajo realizado con la nariz electrónica y comparar las muestras tomadas de los distintos compost empleados en el ensayo fue necesaria la creación de una base de datos construida por patrones en laboratorio.

Para formar dichos patrones se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se emplearon en total 17 compuestos puros, considerados como los de mayor importancia en lo que a olor se refiere en el compost.

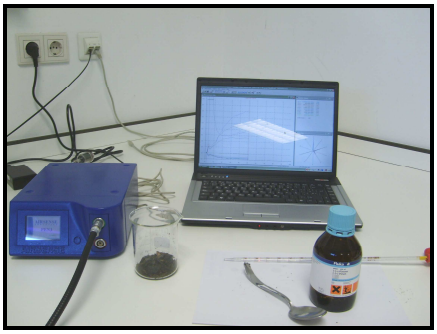


Figura 3.14. Procedimiento de preparación de patrones comparativos.

Se utilizó como matriz de base muestras de compost tomadas de los reactores, las cuales se doparon con dichos compuestos en tres concentraciones distintas y utilizando tres repeticiones por concentración, tal y como se observa en la Figura 3.14.

Los patrones se formaron a partir de la combinación de las muestras tomadas de dichos compuestos.

Por último, también fue necesario analizar algunas muestras de aire ambiente no olorosas con el fin de añadir una referencia olfativa, correspondiente a la posición neutral del aire en los datos.

En el final del ensayo, las muestras reales tomadas de los reactores se trataron estadísticamente y compararon con los patrones formados en laboratorio, para identificar los compuestos presentes en las muestras motivo de estudio. Dicha información se ampliará posteriormente en el Apartado de Resultados y Discusión.

3.3.5.3.3. Análisis estadístico de los datos de la nariz electrónica.

El conjunto de sensores de la nariz electrónica produce 10 datos por muestra y por segundo. Este conjunto de datos complejo fue sometido a análisis de componentes principales (PCA), como un método de proyección que permite la reducción dimensional (Yu *y col.*, 2007).

Para la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles de los datos de la nariz se utilizó el algoritmo de mínimos cuadrados parciales (PLS). Las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles determinados por GC-MS se utilizaron para el análisis por PLS.

Como segundo paso, las muestras se consideraron desconocidas y se proyectaron sobre el modelo con el fin de evaluar su equivalente al nivel pronosticado para cada compuesto. Ambos algoritmos PCA y PLS se llevaron a cabo con el software WinMuster (WinMuster 1.6.2.7. Airsense Analytics GmbH, 2008).

Para comparar las concentraciones obtenidas por ambos métodos (muestras pareadas), el estimado (nariz electrónica) y el real (GC-MS), se han aplicado técnicas estadísticas útiles, t-test, F-test y análisis de correlación, (Faul *y col.*, 2009). El paquete estadístico MATLAB (Release 2006a) se utilizó para los análisis estadísticos. Se consideró $p<0.05$ en la t de Student.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES COV GENERADOS DURANTE EL COMPOSTAJE DE RSU.

4.1.1 INTRODUCCIÓN

Existe un problema en la identificación de este tipo de emisiones, ya que en las plantas de compostaje de RSU se han llegado a identificar mediante el uso de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) cientos de compuestos (Defoer, *y col*., 2002, Müller, *y col*., 2004). Por lo cual nos ha sido necesario llevar a cabo una labor de selección para clasificar dicha cantidad de compuestos según un criterio específico de importancia y abundancia y con ello, elegir los compuestos que en nuestro caso resultan ser los más representativos para el presente ensayo. La identificación de compuestos se realizó mediante GC-MS.

4.1.2 OBJETIVOS

Para ofrecer la mayor fiabilidad tanto en la identificación de compuestos como en la posterior cuantificación, se hace necesario un óptimo protocolo de muestreo y análisis. Bajo esta perspectiva, este apartado tiene como objetivo encontrar el adsorbente y parámetros de análisis que ofrezcan la mayor señal para la mayoría de los compuestos encontrados.

4.1.3 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Realizando un estudio bibliográfico previo con objeto de comparar los resultados obtenidos con los encontrados por otros autores, se encontró que Schlegelmilch y col. (2005), en un estudio llevado a cabo en plantas de compostaje observaron que los principales COV emitidos son principalmente alcoholes, ésteres, cetonas y aldehidos, así como terpenos. La mayoría de ellos son productos de la degradación biológica, como alcoholes, ésteres, cetonas y limoneno. Por otro lado, Eitzer (1995) ya había realizado medidas de concentraciones en el aire ambiente de diferentes COV en instalaciones de compostaje de RSU, que demostraron que los hidrocarburos aromáticos, en particular el etilbenceno y tolueno, se encontraban en concentraciones muy altas. Encontraron también en menor proporción compuestos orgánicos clorofluorosustituidos y limoneno. También Tolvanen *y col. (*1998) llegaron a

identificar 110 COVs en el aire ambiente de las pilas de compost procedentes de la fracción orgánica separada, de los que sólo tres de ellos eran compuestos orgánicos volátiles clorados, y el D-limoneno fue el que se encontró a más alta concentración.

De acuerdo con Homans y Fischer (1992), en condiciones anaeróbicas en las pilas de compostaje, debido a la incompleta o insuficiente aireación, se producen compuestos de azufre con olor intenso; en cambio, procesos incompletos de degradación aeróbica dan como resultado la emisión de alcoholes, cetonas, ésteres y ácidos. Desde otro punto de vista, pero con el mismo fin, existe una investigación llevada a cabo por Turan y col. (2007) cuyo objetivo fue identificar y cuantificar los COV producidos durante el compostaje de gallinaza. En este caso centraron su investigación en 25 COV de los que dedujeron que los alcanos y derivados del benceno fueron los que se emitieron en mayor cantidad, mientras que los aldehídos, terpenos y cetonas se emitieron en mucha menor cuantía.

Es importante tener en cuenta que hasta ahora, las investigaciones que se han llevado a cabo se han basado en la utilización de cromatógrafos de gases acoplados a espectrofotómetros de masas en los que la identificación de compuestos es muy buena pero de difícil cuantificación debido a la alta necesidad de valores de referencias y flujos. Por lo tanto, aún se desconoce en muchos casos la dinámica de los compuestos durante el proceso de compostaje.

Para poder identificar y seleccionar con mayor exactitud los compuestos a analizar, se llevaron a cabo unas pruebas preliminares mediante la utilización de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas (GC-MS) con objeto de identificar los compuestos predominantes en muestras de gases obtenidas del proceso de compostaje de RSU con muestras obtenidas en la planta de compostaje de Montemarta-Cónica (Alcalá de Guadaíra, Sevilla) cuya composición de RSU es similar a la ensayada en los reactores.

Se llevaron a cabo 4 muestreos en el tiempo: 01-02-08 (2 días), 07-02-08 (8 días), 22-02-08 (23 días), 25-02-08 (26 días). Mediante dichos muestreos se llego a identificar un total 140 compuestos en los distintos muestreos y formas de muestreo que se han utilizado en la experiencia de compostaje. A continuación se presenta un resumen de los compuestos más importantes identificados según el método utilizado.

4.1.3.1 Muestreo con bolsas Tedlar

a) Inyectando 0.5 ml de muestra de aire en el cromatógrafo.

Las señales corresponden a las áreas de los picos para los diferentes iones fragmentados (m/z) de los espectros de masas de los compuestos orgánicos volátiles identificados. Estas áreas son proporcionales a la concentración de compuesto. Los datos correspondientes a la inyección directa de 0.5 ml de muestra de aire recogido con bolsa Tedlar, se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Señales de los principales compuestos encontrados directamente en bolsas Tedlar con 0.5 ml de muestra.

	Ión de cuantificación (m/z)	**Día 1**	**7**	**22**	**25**
α-Pineno	93	402560	2594366	ND	NA
D-Limoneno	68	3480167	17203947	ND	NA

ND: no detectado; NA: no analizado

Los principales compuestos identificados en el aire durante el compostaje fueron: limoneno y α-pineno. Para ambos compuestos, la máxima señal y por lo tanto la máxima concentración se muestra en el segundo muestreo, es decir, a los 8 días después de comenzar la experiencia de compostaje.

b) Inyectando 5 ml de muestra de aire en el cromatógrafo.

Las señales de los compuestos orgánicos volátiles inyectando 5 ml de muestra de aire recogido con bolsa Tedlar se muestran en la Tabla 4.2.

Nuevamente los compuestos identificados en el aire durante la experiencia de compostaje fueron: limoneno y α-pineno. Para ambos compuestos, se muestra un máximo en la señal y por lo tanto la concentración en el segundo muestreo, es decir, a los 8 días de empezar la experiencia.

Tabla 4.2. Señales de los principales compuestos encontrados directamente en bolsas Tedlar con 5 ml de muestra.

	Ión de cuantificación (m/z)	**Día 1**	**7**	**22**	**25**
α-Pineno	93	ND	17935848	385164	NA
D-Limoneno	68	86292	99136760	7412190	NA

ND: no detectado; NA: no analizado

4.1.3.2 Muestreo con adsorbentes

a) Microextracción en fase sólida con fibra PDMS: tiempo de adsorción: 30 min en la bolsa Tedlar.

Se observa en el apartado anterior que el análisis directo se muestra insuficiente para la determinación de los COV presentes en el compostaje. Por lo que se ensayan simultáneamente otros métodos entre los que destacan distintos adsorbentes. Las señales de los compuestos orgánicos volátiles usando SPME-PDMS se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Señales encontradas para los principales compuestos encontrados usando SPME-PDMS.

	Ión de cuanti-ficación (m/z)	**Día 1**	**7**	**22**	**25**
Ácido butanoico	71	1927982	8603801	ND	NA
N,N-dimetil-acetamida,	87	21870667	18872954	2706697	NA
Etil ester del acido pentanoico	88	1102111	3928167	ND	NA
α–pineno	93	4246891	35968050	996366	NA
β-Pineno	93	3497191	19122482	456927	NA
Etil ester del acido hexanóico	88	8149354	39143180	ND	NA
3-Careno	93	3497191	8926004	41558645	NA
D-Limoneno	68	91231655	310850388	49996931	NA
1-metil-4-(1-metiletil)-1,4-ciclohexadieno,	93	832819	3511448	42089120	NA
propil ester del ácido hexanoico	99	1627964	9056630	ND	NA
ethil ester ácido heptanoico	88	1476622	6728141	ND	NA
Dodecano	71	472848	449731	ND	NA
Tetradecano	57	118322	221969	ND	NA

ND: no detectado; NA: no analizado

En la anterior tabla se observa que los compuestos más importantes identificados en todos los muestreos con SPME-PMS fueron:

- Esteres: etil ester de ácidos butanoico, pentanoico, hexanoico y heptanoico.
- Terpenos: α-pineno, β-pineno, 3-careno y limoneno.
- Hidrocarburos alifáticos: dodecano y tetradecano.

La mayor señal (mayor cantidad) de los compuestos identificados con la microextracción en fase sólida (SPME) con fibra de PDMS se obtiene en el segundo muestreo (8 días), excepto para el 3-careno y 1-metil-4-(1-metiletil) ciclohexadieno para los que la señal se incrementa con el tiempo de muestreo.

b) Microextracción en fase sólida con fibra CAR/PDMS: tiempo de adsorción: 30 min en la bolsa Tedlar.

Las señales de los compuestos orgánicos volátiles usando SPME-carboxen/PDMS se muestran en la Tabla 4.4.

Los principales compuestos identificados durante la experiencia de compostaje con SPME-CAR/PDMS son:

- Estéres: etil ester de ácidos butanoico, pentanoico, hexanoico y heptanoico, metil ester de ácido hexanoico,
- Terpenos: α-pineno, β-pineno, 3-careno y limoneno
- Hidrocarburos alifáticos saturados como decano (sustituciones con metilo y dimetil), undecano, dodecano, tridecano, tetradecano y pentadecano
- Hidrocarburos aromáticos: tolueno, fenol, benceno (sustituido por grupos metilos)
- Cetonas: 2-butanona
- Sulfurados: Sulfuro de dimetilo

En el caso del sulfuro de dimetilo se ha identificado en los dos últimos muestreos. β-pineno y fenol se observan en todos los muestreos menos en el segundo. β-pineno disminuye con el tiempo de muestreo. Para limoneno se observa un máximo en el segundo muestreo, es decir después de 8 días de comenzar la experiencia de compostaje. En el caso de los esteres, se observa un máximo en el segundo muestreo, excepto para el ester de ácido butanoico para el que no existen diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo.

Tabla 4.4. Señales de los compuestos orgánicos volátiles usando SPME-CAR/PDMS:

	Ión de cuantificación (m/z)	Día 1	7	22	25
Dimethil sulfuro	62	ND	ND	23903698	23903698
2-Butanono	43	ND	840205532	872241769	167060369
Tolueno	91	92725453	266935433	ND	ND
etil ester del ácido butanoico	71	218988278	207045643	12019190	ND
N,N-dimetil-acetamida	87	159002184	ND	35640365	22954089
etil ester del ácido pentanoico	88	35304855	77799331	ND	ND
metil ester del ácido hexanoico	74	ND	194604422	5013068	ND
α–Pineno	93	44892973	ND	13803797	29991436
β-Pineno	93	32486553	17747677	6797353	15925411
2,2,4,6,6-pentametil-heptano	57	ND	ND	7149735	20401128
Fenol	94	80463939	ND	7257751	ND
etil ester del ácido hexanoico	88	55426260	251400237	5836269	ND
3-Careno	93	14713863	ND	7527559	6721573
D-Limoneno	68	252499631	619598971	208158703	75933928
4-metil-decano	71	692090	12277020	ND	ND
2-metil-Decano	57	968571	13269947	ND	ND
3-metil-Decano	57	1051643	11909445	ND	ND
1-metil-4-(1-metilethenyl)-benceno	132	832098	3228026	1230922	335639
propil ester del ácido hexanoico	99	2444938	17972374	ND	ND
Undecano	57	16187191	72936281	1728433	404417
3,7-dimetil-decano	71	887286	2070830	ND	ND
2-metil-undecano,	57	3479476	2761211	429433	ND
Decano, 3,8-dimetil-	57	3564269	2237927	406446	ND
Dodecano	57	18997583	6412356	2655244	ND
Tridecano	57	1235207	674258	176040	ND
Tetradecano	57	966501	5438227	ND	ND
Pentadecano	57	387163	5890372	ND	ND

ND: no detectado; NA: no analizado

En cuanto a los compuestos aromáticos, el comportamiento es similar que en caso de los esteres, se observa un máximo en el segundo muestreo, excepto para el fenol que disminuye la señal y por la tanto la concentración de este compuesto con el tiempo de compostaje. Para hidrocarburos alifáticos saturados se observa un máximo en el segundo muestreo para todos excepto para los doblemente sustituidos para los que la concentración disminuye con el tiempo de de compostaje.

c) Microextracción en fase sólida con fibra CWD/DVD: tiempo de adsorción: 30 min en la bolsa Tedlar.

Las señales de los compuestos orgánicos volátiles usando SPME-CWD/DVD se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Señal de los compuestos orgánicos volátiles usando SPME-CWD/DVD:

	lón de cuanti-ficación (m/z)	**Día 1**	**7**	**22**	**25**
N,N-dimetil-acetamida	87	1294712	711687	ND	NA
Fenol	94	45246019	ND	3195107	NA
D-Limoneno	68	3775492	17943454	1827821	NA
propyl ester del ácido hexanoico	99	83639	225221	ND	NA
etil ester del ácido heptanoico	88	83650	203299	ND	NA

ND: no detectado; NA: no analizado

Los compuestos que se observan en todos los muestreos con la SPME-CWD/DVD son muy pocos:

- Esteres: etil ester de ácidos hexanoico y heptanoico
- Terpenos: Limoneno
- Alcohol: Fenol
- Amidas: dimetil acetamida

Resulta extraño que el fenol no se observe en el segundo muestreo. La señal y, por lo tanto, la concentración tanto de fenol como de acetamida disminuye con el tiempo de compostaje, mientras que para los esteres y los terpenos se observa un máximo en la señal a los 8 días de comenzar el compostaje.

d) Muestreo con Twister: tiempo de adsorción: 30 min

Las señales de los compuestos orgánicos volátiles usando Twister se muestran en la Tabla 4.6.

En la experiencia de compostaje, el análisis con twister solamente se ha llevado a cabo en los dos últimos muestreos. Los compuestos que se han identificado en el muestreo con twister durante la experiencia de compostaje son:

- Terpernos: limoneno
- Alcoholes: ciclohexanol, cedrol
- Cetonas: ciclohexanona
- Compuestos aromáticos: naftaleno, hidroxitolueno butilado.
- Ácidos carboxílicos: dodecanoico, tetradecanoico, hexadecanoico, octadecanoico
- Amidas: octadecamida

Tabla 4.6. Señal de los compuestos orgánicos volátiles muestreando con twister.

	Ión de cuantificación (m/z)	Día 1	7	22	25
D-Limoneno	68	NA	NA	694902237	254255102
4-metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol,	71	NA	NA	4646262	1702996
2-metil-5-(1-metilethenyl)-ciclohexanona	67	NA	NA	5632733	3068538
2,6,10-trimetil-dodecano	57	NA	NA	4456781	3476902
Naftaleno	161	NA	NA	3768705	3818007
Hidroxitolueno butylato	205	NA	NA	2016141	8869277
Ácido dodecanoico	73	NA	NA	7630580	1765221
Cedrol	95	NA	NA	1277454	768779
Ácido tetradecanoico	73	NA	NA	2443490	777605
1-cloro-fosfato (3:1)2-Propanol	125	NA	NA	10119659	3719660
Bis(1-cloro-2-propil)(3-cloro-1-propil) fosfato	99	NA	NA	3450929	949222
Ácido n-Hexade-canoico	73	NA	NA	23479038	9402146
Ácido 9,12-octade-cadienoico	67	NA	NA	8273410	1229161
Ácido octadecanoico	73	NA	NA	6963934	1635782
9-octadecenamida	59	NA	NA	23870808	5791177

ND: no detectado; NA: no analizado

Se observa que es el twister parece ser el adsorbente más adecuado para la identificación de los COV emitidos en el compostaje de RSU. Aunque la optimización en el análisis de este adsorbente se muestra en el Apartado 4.2. Tras estos ensayos se confirma que se ha encontrado compuestos similares a

los encontrados por Collivignarelli y Riganti (1997), Piccinni (2002), Zou *y col*. (2003), Komilis *y col. (*2004), Bruno *y col. (*2007) y Zarra y col. (2008).

Como rasgo común se puede observar que los terpenos se han encontrado principalmente durante las etapas iniciales de la proceso de compostaje. Además los alcoholes, compuestos de carbonílicos, ésteres y éteres también fueron emitidos durante las primeras etapas de compostaje, mientras que los compuestos orgánicos de azufre, producidos a partir de condiciones anaeróbicas debidas a la incompleta o insuficiente aireación, fueron emitidos durante la etapa termofila.

En general, se observa que la cantidad de los compuestos es menor en el último muestreo, excepto para el butil hidroxitolueno.

De modo que a la vista de las pruebas preliminares realizadas, y después de comprobar la importancia de las distintas familias de COV, se decidió seleccionar en el presente ensayo un total de 17 compuestos considerados como los de mayor importancia y más representativos para el proceso de compostaje de RSU. Estos compuestos se pueden ver representados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Principales familias y compuestos identificados durante los ensayos.

FAMILIA	COMPUESTOS	
	- α-pineno	- β-pineno
Terpenos	- 3-careno	- Limoneno
	- n-hexano	- n-heptano
	- Ciclohexano	- Undecano
Alifáticos	- Dodecano	- Hexadecano
	- Benceno	- Tolueno
Aromáticos	- Fenol	
	- Etil caproato	- 2-butanona
Otros	- Ácido palmítico	

4.2 OPTIMIZACIÓN DEL TWISTER PARA LA CARACTERIZACIÓN DE COV EMITIDOS POR EL COMPOSTAJE DE RSU

4.2.1 INTRODUCCIÓN

La cromatografía de gases (GC) acoplada a distintos detectores, especialmente un espectrómetro de masas (MS) ha sido aplicada a la caracterización de la composición química de muestras de COV (EPA, 1999 A-14 y 17). Para estos compuestos, se ha demostrado que el método de muestreo y de análisis tiene gran influencia en los resultados, debido fundamentalmente a que la mayoría de los compuestos están en muy baja concentración y no se identifican mediante muestreo directo en aire (Woolfenden, 1997). Se han ensayado distintos compuestos adsorbentes con gran selectividad para diferentes tipos de compuestos orgánicos volátiles (Harper, 2000) como el carbón activado, Tenax TA, XAD-2, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve y Carboxen 569. Por lo tanto una buena combinación de diferentes adsorbentes pueden permitir la determinación de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles (mayoritarios y minoritarios) en aire.

De todas formas, el muestreo de adsorción pasiva tiene también algunos inconvenientes. La adsorción del analito es un proceso de equilibrio dinámico, por lo que pude existir desorción si su concentración en el entorno disminuye. Martos y Pawliszyn (1999) establecieron que la retención casi total de los solutos en el PDMS se puede obtener de los analitos con coeficientes de partición recubrimiento / aire superior a 1000. Por lo tanto, el muestreo de aire con SPME presenta más ventajas que los métodos de muestreo convencionales (Koziel y Pawliszym, 2001, Koziel et al, 2005) debido a su simplicidad, reutilización, buena recuperación de los analitos y la propiedad hidrofóbica de recubrimientos de SPME. Para aumentar la sensibilidad de los análisis, Baltussen y col. (1999) desarrollaron otros adsorbentes de extracción como el SBSE en el que se añade al adsorbente un segmento magnético o una barra de agitación (twister). Esta técnica puede aplicarse tanto a las muestras líquidas como gaseosas. Debido al mayor volumen de la fase estacionaria (adsorbente) utilizado en esta técnica, la sensibilidad de este método es superior a la de SPME.

4.2.2 OBJETIVOS

El presente capítulo describe la optimización de la extracción de los COV minoritarios, que no pueden ser identificados directamente en el aire, mediante adsorción en twister. Por otra parte se optimiza la desorción térmica acoplada a GC-MS para la determinación de COV generados en el almacenamiento de RSU. Se investigaron los parámetros que afectan a la desorción térmica mediante un enfoque quimiométrico para obtener la máxima señal para los componentes mayoritarios de la mezcla gaseosa.

4.2.3 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV) EMITIDOS EN EL COMPOST DE RSU

La optimización se realizó mediante un diseño experimental (Box-Behnken, Tabla 4.8), que permite la variación simultánea de todos los factores experimentales estudiados, y la distinción de las interacciones entre ellos que no son detectables con los métodos experimentales clásicos. Los parámetros evaluados fueron: temperatura de desorción, tiempo de desorción, flujo de helio, y temperatura en el inyector PTV.

4.2.3.1 Principales compuestos encontrados

Se detectaron un gran número de compuestos orgánicos volátiles y fueron identificados en base a su espectro de masas y la base de datos espectral NIST (NIST 02). La Tabla 4.9 resume la fórmula química, peso molecular, el número de identificación CAS, los iones más abundantes de los espectros de masa, el tiempo de retención y los coeficientes de partición octanol/aire de los compuestos orgánicos volátiles detectados durante el compostaje de RSU con SBSE-TD-GC-MS. La Figura 4.1 muestra un cromatograma típico encontrado en este estudio.

Tabla 4.8. Diseño experimental utilizado en el estudio[a].

	T_{DES} (ºC)	t (min)	T_{CIS} (ºC)	F (mL min^{-1})
Nivel bajo (−1)	200	3	-20	50
Nivel alto (+1)	300	10	20	100
Nivel medio (0)	250	6.5	0	75
Experimento				
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	0	0	0	0
10	-1	0	0	-1
11	1	0	0	-1
12	-1	0	0	1
13	1	0	0	1
14	0	-1	-1	0
15	0	1	-1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	1	0
18	0	0	0	0
19	-1	0	-1	0
20	1	0	-1	0
21	-1	0	1	0
22	1	0	1	0
23	0	-1	0	-1
24	0	1	0	-1
25	0	-1	0	1
26	0	1	0	1
27	0	0	0	0

[a] Temperatura de desorción (T_{DES}), Tiempo de Desorción (t), Temperatura del inyector (T_{CIS}) and Flujo de Helio (F).

En la Figura 4.1 se observa, entre otros, terpenos, esteres, ácidos grasos saturados y otros, como los retardantes de llama organofosforados y el butil-hidroxitolueno (BHT), encontrados en el aire durante el tratamiento tratamiento de residuos sólidos úrbanos (Schauer y col., 2002). Los ácidos grasos saturados constituyen más del 50% de los compuestos emitidos. Thibaut y col. (2007) identificaron también ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos grasos y BHT con adsorbentes tipo DVB/CAR/PDMS. También ácidos grasos saturados como los ácidos oleico, palmítico y esteárico debido a las operaciones de cocción de la

carne han sido detectados por otros autores (Rogge et al, 1997; Rogge et al, 1998;. Schauer, et al, 1999.; Schauer et al, 2002;. Nolte, et al, 2002;. Cheng et al, 2004;. Otto et al, 2006).

Tabla 4.9. Características de los principales VOCs encontrados en los twisters.

Compuesto	t_r (min)	CAS Number	Fórmula	Mass	Log K_{oa}
3-Carene	12. 62	005989-27-5	$C_{10}H_{16}$	68, 93, 136	4.26
D-Limonene	13. 80	005989-27-5	$C_{10}H_{16}$	68, 93, 136	4.26
Butanedioic Acid, Diethyl Ester	18.75	000123-25-1	$C_8H_{14}O_4$	129, 101	5.87
Octanoic Acid (caprylic acid)	19.06	000124-07-2	$C_8H_{16}O_2$	115,101, 73, 60	7.59
N-Decanoic Acid (capric acid)	24.16	000334-48-5	$C_{10}H_{20}O_2$	129, 60, 71	8.35
Naphthalene	27.00	004630-07-3	$C_{15}H_{24}$	204, 106	4.85
Butylated Hydroxytoluene	27.45	000128-37-0	$C_{15}H_{24}O$	220, 205	8.87
Tetradecanoic Acid (Myristic acid)	33.17	000544-63-8	$C_{14}H_{28}O_2$	228, 185, 129	10.88
2-Propanol, 1-Chloro-, Phosphate (3:1)	33.95	013674-84-5	$C_9H_{18}Cl_3O4P$	277, 157, 125	8.20
Bis(1-Chloro-2-Propyl)(3-Chloro-1-Propyl)Phosphate	34.27	137909-40-1	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	277, 157, 139	--
Pentadecanoic Acid	35.19	001002-84-2	$C_{15}H_{30}O_2$	242, 199, 129	9.52
1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Bis(2-Methylpropyl) Ester (Diisobutyl phthalate)	35.27	000084-69-5	C16H22O4	149, 223	8.41
Hexadecanoic Acid (Palmitic acid)	37.15	000057-10-3	C16H32O2	256, 213, 129	10.26
Oleic Acid	40.39	000112-80-1	C18H34O2	264, 97, 83	10.38
Octadecanoic Acid (Stearic acid)	40.86	000057-11-4	C18H36O2	284, 241, 185	12.94

log K_{oa} = Log. del coeficiente de partición Octanol-Aire (25ºC, KOAWIN v1.10).

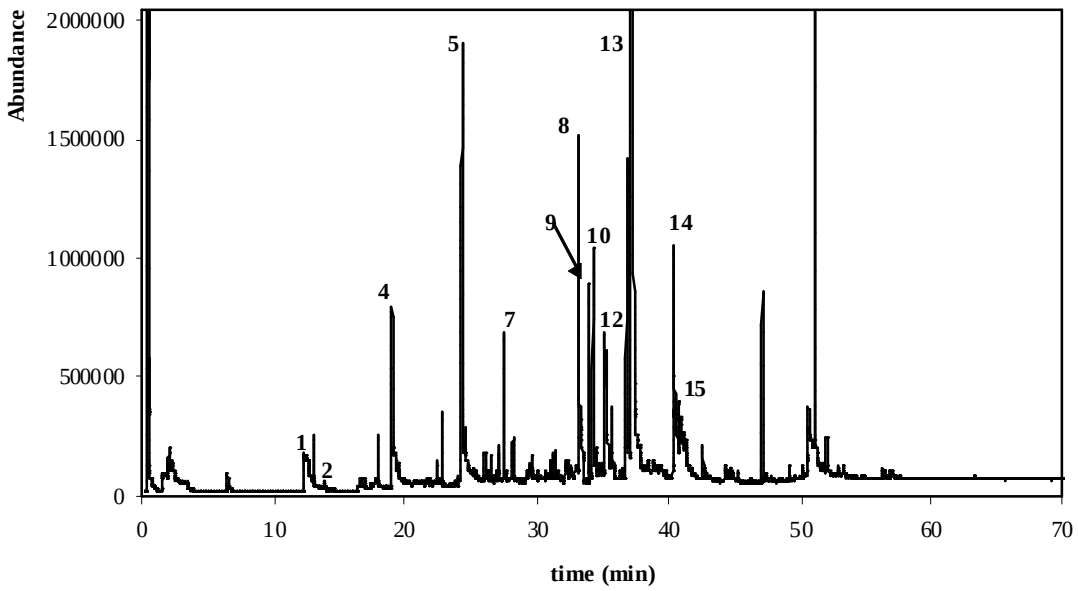


Figura 4.1. Cromatrograma general encontrado en los twisters.

En este sentido, el BHT se ha utilizado como antioxidante desde los años 1950 (IARC,1986) para preservar y estabilizar la frescura, valor nutritivo, sabor y color de los productos de alimentación humana y animal (JECFA, 1996). Además, la durabilidad del caucho, elastómeros y plásticos se incrementa por el uso de BHT (Sherwin-Williams, 1992).

La presencia de los terpenos como el limoneno pueden ser debido a la presencia de residuos de frutas y vegetales (Staley y col., 2006).

También han sido encontrados retardadores de llama organofosforados (Carlsson, et al, 2000; Saito et al, 2001;. Hartmann et al, 2004). Estos compuestos son ampliamente empleados como plastificantes y aditivos retardantes de llama en la industria textil, papeles pintados, barnices y materiales poliméricos (Andresen et al, 2004;.. Bjrklund et al, 2004).

Por otro lado, los compuestos orgánicos de azufre como dimetilsulfuro (DMS) o dimetil disulfuro (DMDS), que han sido previamente detectado en RSU (Bruno y col., 2007, Tsai y col., 2008, Liu y col., 2009), no han sido detectados por SBSE-TD -GC-MS. Esto puede ser debido a que este compuesto presenta un bajo coeficiente octanol/aire cpor lo que la retención del analito en el PDMS ha sido bajo (Martos y Pawliszyn, 1999, De Coensel y col., 2007).

4.2.3.2 Optimización de las condiciones de análisis en SBSE-TD-GC-MS para los COVs emitidos por RSU.

Entre los parámetros que afectan a la eficiencia de desorción de compuestos orgánicos volátiles por SBSE-TD-GC-MS, según fuentes bibliográficas (Koziel y Pawliszym, 2001, Koziel et al, 2005), los más importantes son: la temperatura de desorción, el tiempo, el flujo de helio y la temperatura en el inyector PTV. Las áreas de los picos de los espectros de masas de los tres iones seleccionados (m/z) para cada compuesto fueron seleccionadas como respuesta experimental. Los resultados se han modelizado para identificar las condiciones que permiten el máximo rendimiento para la etapa de desorción.

Las estimaciones de los coeficientes de los modelos encontrados mediante regresión polinómica se muestran en la Tabla 4.10 Estas ecuaciones se pueden utilizar para estimar la evolución de las variables dependientes respecto a cambios en las variables independientes en los intervalos considerados.

Tabla 4.10. Ecuaciones encontradas para cada componente y masa en función de las variables independientes[a].

Compuesto	Masa	Ecuación	R^2	P	F
3-Carene	67	Area=614523-543084·t-1520387 F + 614523 T_{des}^2-788777·t·F	0.893	0.00002	22.384
	93	Area =2728034-431985·t-1193165·F+516474 T_{des}^2-683065·t·F	0.688	0.00002	12.115
	136	Area =940761-143007t-402126F+174264 T_{des}^2	0.652	0.00002	14.386
Limonene	67	Area =162619+32884 T_d-139057 T_{cis}-45431 T_{des} t-64328T_{des} T_{cis} +53311 t T_{cis}	0.878	0.0000	29.332
	93	Area = 120971 + 24040 T_d -107706 T_{cis}-31385 T_{des} t-57564 T_{des} T_{cis}	0.856	0.0000	32.772
	136	Area = 47680.1+10748.7 T_{des}-38428 T_{cis}-11671.2 T_{des} t-17051.0 T_{des} T_{cis}	0.892	0.0000	45.338
Butanedioic Acid, Diethyl Ester	129	area = 520012-390009 T_{cis}^2-39009 F^2	0.332	0.0094	5.699
	101	area =726455-544841 T_{cis}^2-544841 F^2	0.328	0.0085	5.845
Octanoic Acid	115	area =193361 -367257 T_{cis} + 420051 F^2	0.256	0.0288	4.128
	101	Area = 622161 -816154 T_{cis} + 820507 F^2	0.196	0.0730	2.924
	73	Area = 1384042 -2175388 T_{cis} + 2356741 F^2	0.224	0.0479	3.458
	60	Area = 1695919 -2766132 T_{cis} + 3078674 F^2	0.231	0.0426	3.608
N-Decanoic Acid	129	Area = 1716974 +7909827 F^2 + 6878604 F T_{cis}	0.315	0.0107	5.521
	60	Area = 2280129 +11311853F^2 + 8766242 FT_{cis}	0.314	0.0109	5.487
	71	Area = 1071024 +11311853F^2+8766242FT_{cis}	0.328	0.0084	5.871
Naphthalene	204	Area = 54290 -162140 T_{cis} -35403 t -30121 F + 32593 T_d^2+130946 T_{cis}^2	0.895	0.0000	32.413
	161	Area = 148993 -302117 T_{cis} -59123 t -45163 F+ 233651 T_{cis}^2+77743 T_{des} T_{cis}	0.875	0.0000	29.372
Butylated Hydroxytoluene	220	Area = 1127436 -1366009 T_{cis} + 665441 T_{cis}^2 - 599881 F^2	0.824	0.0000	20.090
	205	Area = 4381773 -5321823 T_{cis} + 2606120 T_{cis}^2 - 2339614 F^2	0.721	0.0000	19.791
Tetradecanoic Acid	228	Area = 170641 + 252939 t^2 -448773 T_{des} t	0.295	0.0150	5.032
	185	Area = 244795 + 435704 t^2 -692541 T_{des} t	0.312	0.0113	5.429
	129	Area = 363484+ 620145 t^2 -991069 T_{des} t	0.308	0.0122	5.329
2-Propanol, 1-Chloro-, Phosphate (3:1)	277	Area = 3204714+ 591058 T_{des} + 537851 t - 1133145 T_{des} t + 1063218 T_{des} T_{cis}	0.235	0.1874	1.693
Bis(1-Chloro-2-Propyl)(3-Chloro-1-Propyl)Phosphate	157	Area = 1228061+ 235487 T_{des} -463907 T_{des} t + 444300 T_{des} T_{cis}	0.195	0.164	1.860
Pentadecanoic Acid	242	Area = 55407 +82601 t+ 117154 t^2 -243567T_{des} t	0.834	0.0051	25.189
	199	Area = 54840 +70777 t+ 100311 t^2 -207176 T_{des} t	0.766	0.0134	14.428
	129	Area = 80861 +152188 t+ 191495 t^2 -443574T_{des} t	0.792	0.0062	24.947
1,2-Benzene-dicarboxylic Acid, Bis(2-Methylpropyl) Ester	223	Area = 514005 -82355 T_{cis} -148132 T_d^2 +143348 t^2 + 239396 T_{des} t + 395549 T_{cis} t	0.506	0.0075	4.302
N-Hexadecanoic Acid	256	Area = 1587861+1662395 t^2 -3158174 T_{des} t	0.302	0.0135	5.182
	213	Area = 1114672+1248842 t^2 -2262508 T_{des} t	0.310	.01162	5.394
	129	Area = 1846596+1861616 t^2 -3552234 T_{des} t	0.299	0.0142	5.110
	73	Area = 3407060+3739663 t^2 -6680533 T_{des} t	0.298	0.0144	5.086
Oleic Acid	264	Area = 91232+ 60300t+67050t^2 -143144T_{des}t	0.358	0.0155	4.269
	97	Area = 271104+ 178116 t+166365t^2 -429465T_d t	0.374	0.0117	4.580
	67	Area = 295485+ 188178 t+152147 t^2 -369775T_{des} t	0.346	0.0189	4.055
Octadecanoic Acid	284	Area = 457595+245765T_{des}+139125T_{cis}–241038 F^2	0.806	0.0067	25.249
	241	Area = 228945+123171T_{des}+78733T_{cis}-111840F^2	0.713	0.0059	12.391
	181	Area = 217644+107422T_{des}+69353T_{cis}-106624F^2	0.560	0.0150	4.307

[a] Temperatura de desorción (T_{DES}), Tiempo de Desorción (t), Temperatura del inyector (T_{CIS}) and Flujo de Helio (F).

De acuerdo con la metodología propuesta, sólo se muestran los términos con coeficientes estadísticamente significativos. En dicha tabla se observa que,

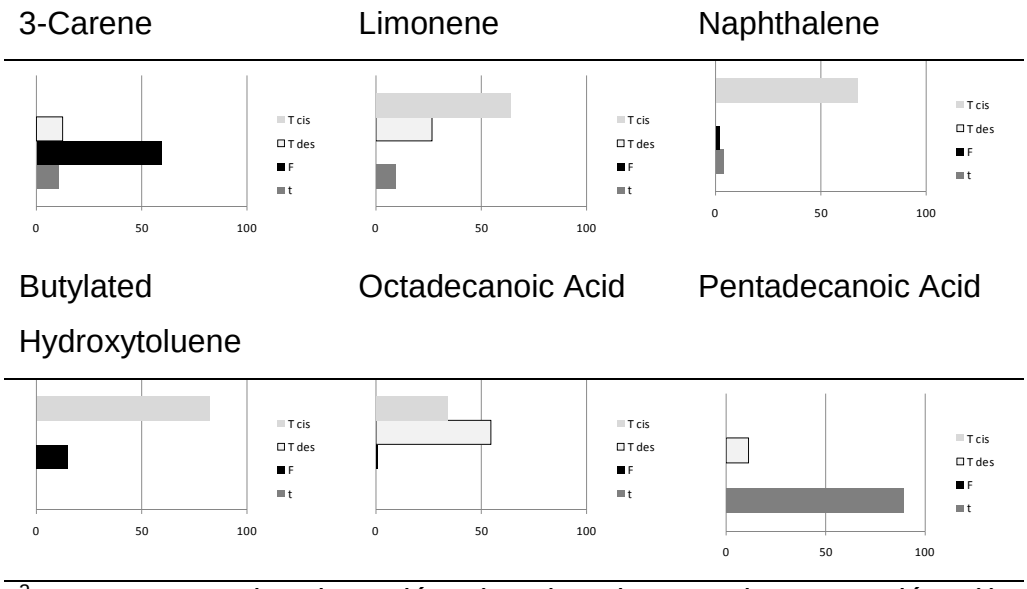
en las ecuaciones de respuesta, para la mayoría de los casos se han encontrado valores de R^2 y F entre aceptables y bajos. Esto puede ser debido a las muy bajas concentraciones encontradas en algunos compuestos que, a veces coinciden con la línea base.

La Tabla 4.10 también muestra que para cada compuesto, independientemente de la masa evaluada, las variables independientes que confirman su influencia en la respuesta obtenida es similar. Estos datos podrían ser utilizados para verificar la exactitud del modelo utilizado para la optimización.

Después de esta primera evaluación, la optimización del paso de desorción se realiza sólo para los compuestos y masas con valores altos de R^2 y F (color gris en la Tabla 4.11). Un valor positivo para el efecto estimado se implica un aumento en la respuesta y, claro está, un valor negativo indica que una mejor respuesta se obtiene a bajos niveles de la variable.

En las ecuaciones seleccionadas, la identificación de las variables independientes con la influencia más fuerte y más débil en las variables dependientes no es tan fácil ya que el primero contiene los términos de segundo grado y los otros implican la interacción entre dos variables independientes. De esta forma, mediante un diagrama de distribución de Pareto se puede distinguir cuáles son las variables independientes significativas ($p > 0,05$) que tienen un mayor efecto. En la Figura 4.2 se muestra el gráfico correspondiente a cada variable dependiente (compuesto) y su diagrama de Pareto correspondiente a los efectos estandarizados (en porcentajes) en función de cada variable independiente.

De acuerdo con la Figura 4.2, para los distintos compuestos la significación de las áreas es distintas aunque también se observa que T_{CIS} muestra gran influencia en cuatro de las seis ecuaciones seleccionadas. La segunda variable que muestra una alta influencia estadística es T_{DES}. Por otra parte, la influencia de la temperatura de desorción, $T_{DES,}$ fue más fuerte para compuestos con el coeficiente de partición octanol-aire alto, como el ácido octadecanoico. Sin embargo, una influencia significativa de esta variable operativa se ha encontrado para el 3-careno y limoneno, que tienen bajos valores en el coeficiente de partición octanol-aire.



[a]Temperatura de desorción (T_{DES}), Tiempo de Desorción (t), Temperatura del inyector (T_{CIS}) and Flujo de Helio (F).

Figura 4.2. Diagramas de Pareto correspondiente a cada variable dependiente en función de sus variables independientes más influyentes.

De esa forma, cada compuesto tiene una respuesta distinta a las variables seleccionadas, 3-careno está mucho más influenciada por el flujo que por la T_{DES} y el tiempo. Además, se ha encontrado influencia significativa de la T_{CIS} para el limoneno, el naftaleno y el butil-hidroxitolueno, mientras que el ácido pentadecanoico está muy influenciado por el tiempo.

Para determinar el intervalo de las variables de operación que muestran el máximo en el área encontrada para los compuestos seleccionados, se muestran las superficies de respuesta correspondientes a cada compuesto seleccionado en el estudio (Figuras 4.3-4.8). Las superficies de respuesta se representan a tres niveles de la variable que más influye (con el fin de obtener una adecuada observación visual de los cambios que se producen).

Para el 3-Careno (Figura 4.3) se observa una gran influencia negativa (menor respuesta) respecto a incrementos en el flujo y el tiempo. De esta forma, la mayor señal encontrada se obtiene a altos niveles de tiempo y bajos de flujo. Por otra parte, se han encontrado menores variaciones con respecto a T_{DES}. En este sentido, se ha obtenido una baja respuesta para los valores T_{DES} medio. Por lo tanto, las condiciones en las que se han encontrado mayores áreas de la señal

corresponden a bajos valores de flujo (50 mL min^{-1}), altos de tiempo (10 min) y alta (300ºC) o baja (200ºC) T_{DES}.

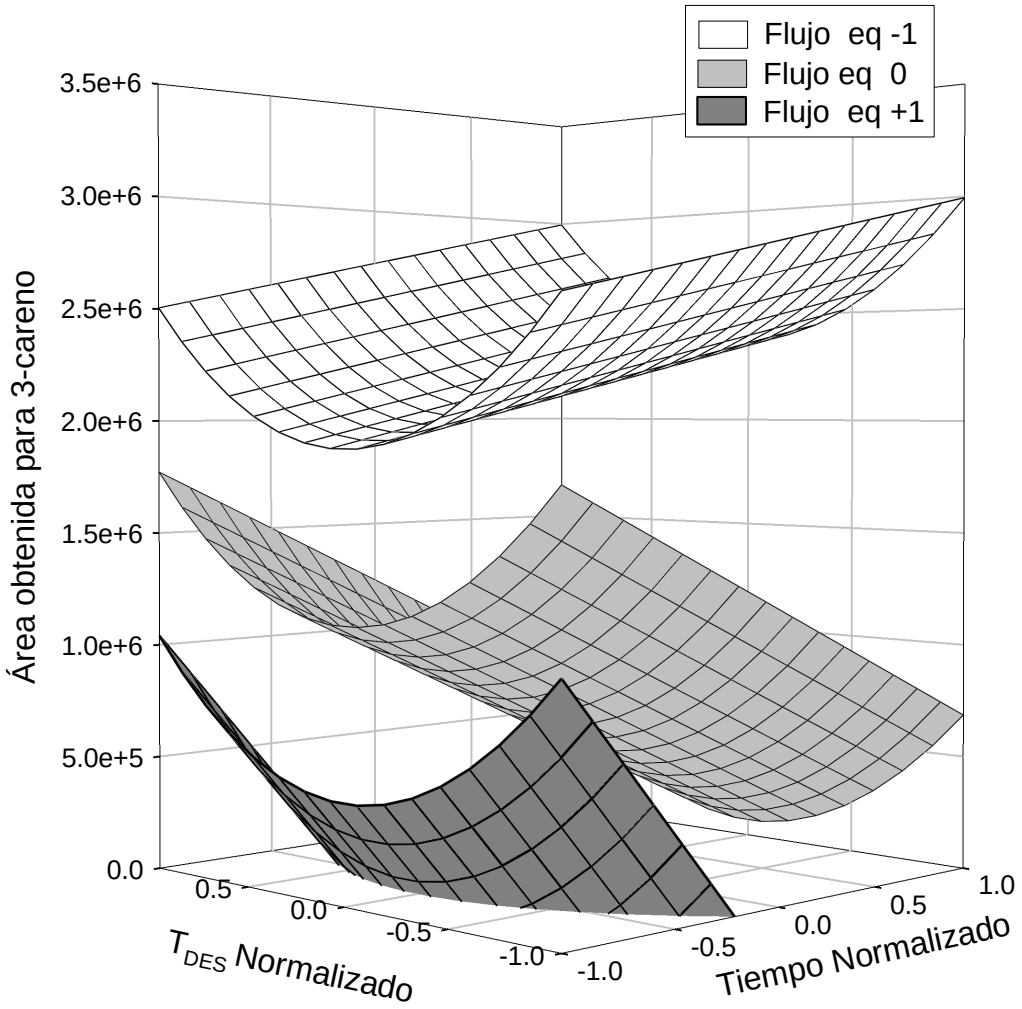


Figura 4.3. Evolución del área obtenida para el 3-Careno en función de las variables independientes más influyentes.

Como se puede observar en la Figura 4.4, la T_{CIS} es la variable que más fuertemente influye en el área que se obtiene para el D-limoneno, sin embargo, se ha encontrado una influencia negativa de este parámetro. Por otra parte, el área de la señal obtenida fue menos influida por el tiempo que por la T_{DES}. Además una alta influencia negativa se ha encontrado en este parámetro, esta influencia es más evidente bajo condiciones de T_{CIS} baja. La influencia relativa del tiempo fue similar bajo diferentes T_{CIS}. Los valores de señal más altos pueden obtenerse a bajos valores de T_{CIS} (-20ºC) y tiempo (3 min) y valores altos de T_{DES} (300ºC).

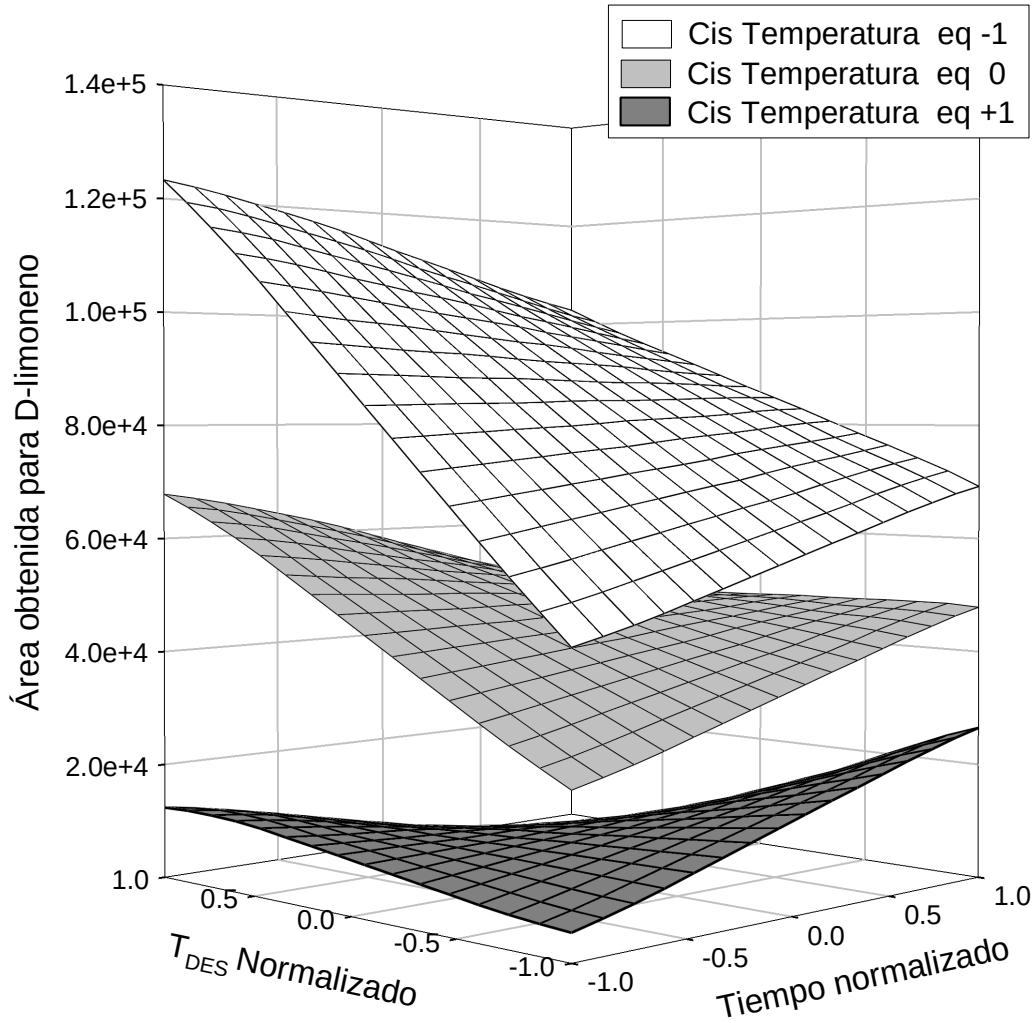


Figura 4.4. Evolución del área obtenida para el D-limoneno en función de las variables independientes más influyentes.

También, como se puede observar en la Figura 4.5, las áreas que se obtiene para naftaleno fueron más sensibles a los cambios en T_{CIS} que bajo el resto de las demás variables independientes. En este caso, bajo valores de T_{CIS} producen altos valores en las áreas obtenidas. Por otra parte, se ha encontrado una influencia negativa (zona alta) para casi todas las variables independientes. Por lo tanto, para obtener el área máxima en la señal obtenida para naftaleno se recomienda utilizar una T_{CIS} baja (-20ºC), un tiempo bajo (3 min) y valores bajos para el flujo (50 mL min^{-1}).

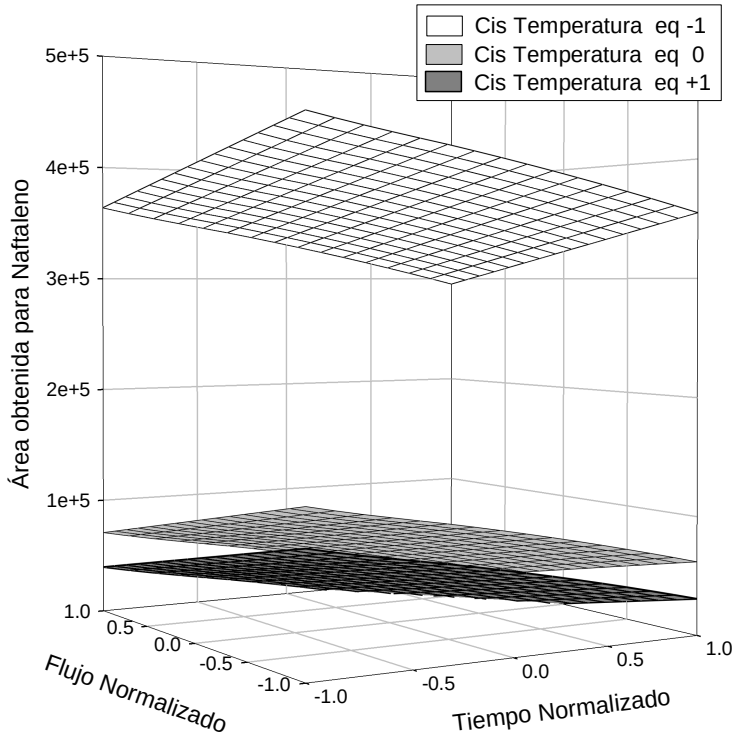


Figura 4.5. Evolución del área obtenida para el naftaleno en función de las variables independientes más influyentes.

Como se puede observar en la Figura 4.6, a valores bajos de T_{CIS}, se obtienen altos valores en la señal obtenida para butil-hidroxilotueno. Con respecto al resto de variables, la mayor señal puede ser obtenida operando a valores bajos de T_{CIS} (-20ºC) y valores de flujo medio (100 mL min^{-1}).

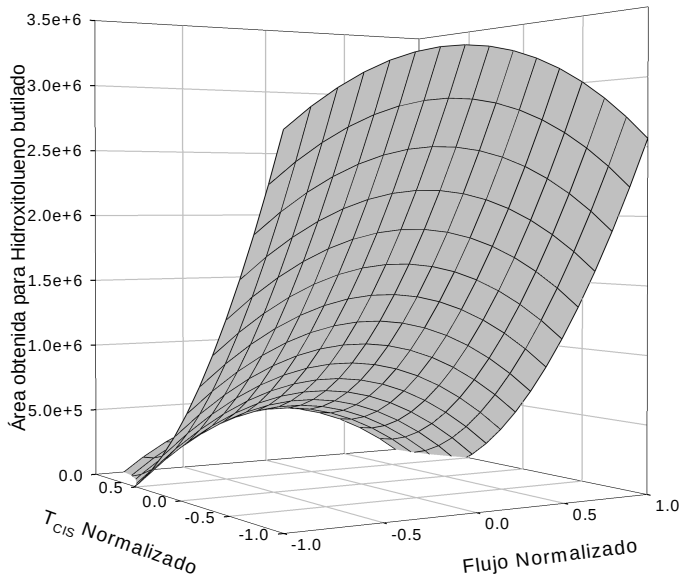


Figura 4.6. Evolución del área obtenida para el Butil-hidroxitolueno en función de las variables independientes más influyentes.

El área que se obtiene para el ácido pentadecanóico (Figura 4.7) acusa una influencia muy importante del tiempo y una menor influencia de la T_{DES}. Además, el tiempo presenta una influencia positiva. Por lo tanto la obtención de un área de señal alta se ve favorecida operando a tiempos altos (10 min) y bajos valores de T_{DES} (200ºC).

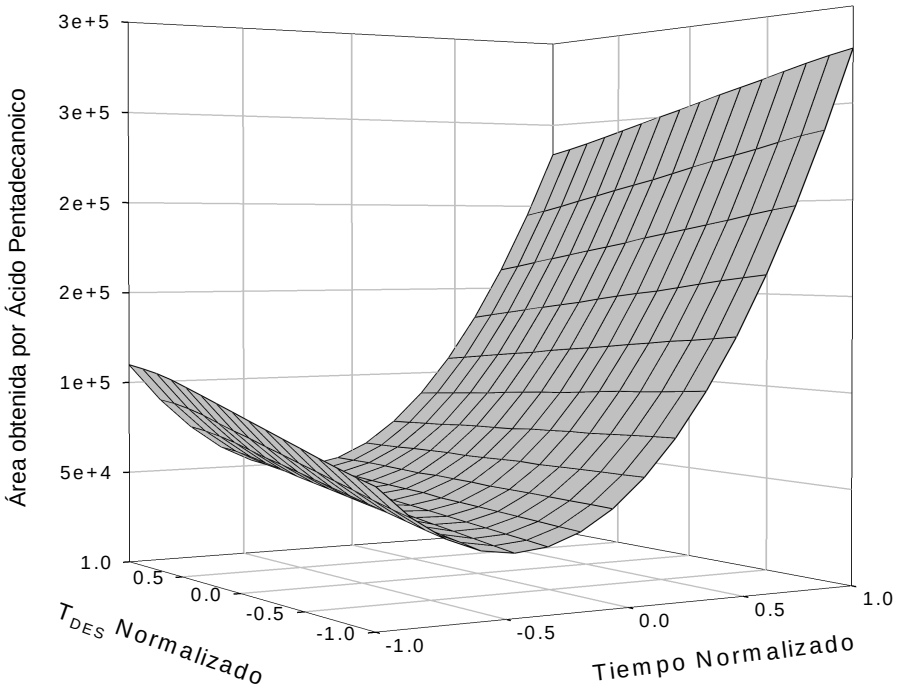


Figura 4.7. Evolución del área obtenida para el ácido pentadecanóico en función de las variables independientes más influyentes.

También, como se puede observar en la Figura 4.8, el área de la señal que se obtiene para ácido octadecanóico es muy sensible a los cambios tanto en T_{CIS} como en T_{DES} y se ha encontrado muy baja influencia estadística sobre las otras variables independientes evaluadas. Asimismo se observa una influencia positiva de ambos parámetros. Por lo tanto, una mayor área de ácido octadecanóico puede obtenerse operando bajo altos valores de T_{CIS} (20ºC) y T_{DES} (300ºC).

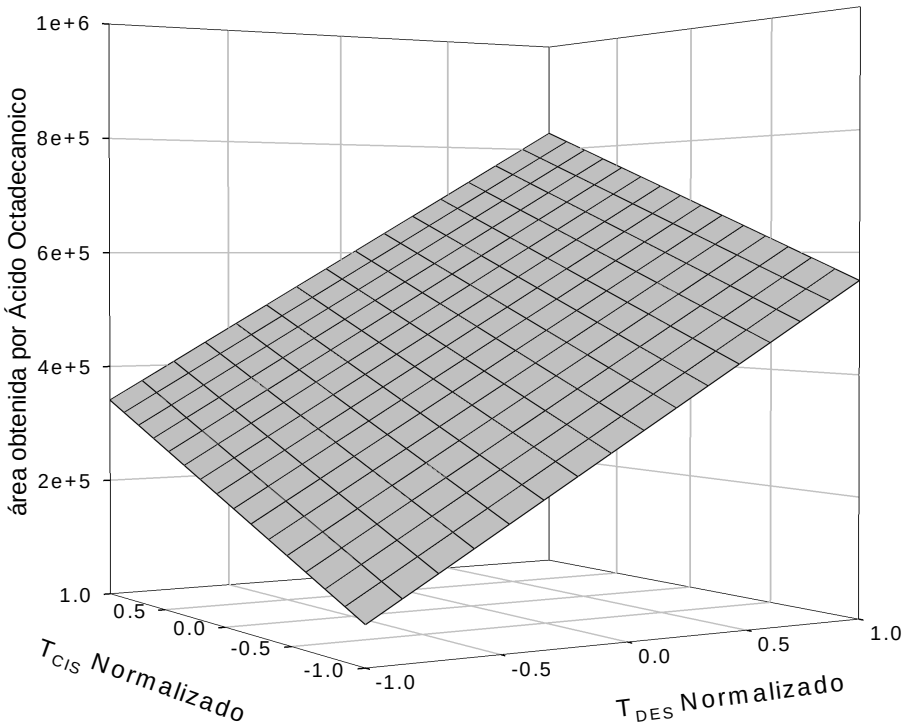


Figura 4.8. Evolución del área obtenida para el ácido octadecanóico en función de las variables independientes más influyentes.

4.3 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL COMPOSTAJE DE RSU SIN SEPARACIÓN EN ORIGEN CON PODAS SOBRE LOS COV EMITIDOS

4.3.1 INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha señalado en apartados anteriores, los principales factores para la optimización de compostaje incluyen el control de: (i) los parámetros ambientales (pH, contenido de humedad, aireación) y (ii) los parámetros de la naturaleza del sustrato (C/N, tamaño de partícula, contenido de nutrientes). El control de pH no se aplica generalmente a las operaciones de compostaje a gran escala. Los microorganismos implicados en el proceso de compostaje son principalmente aeróbicos por lo que la aireación y la humedad son factores claves para la optimización del proceso. Por otra parte, la relación C/N (C/N) de la mezcla inicial es también un parámetro esencial para el correcto desarrollo del proceso de compostaje. Esta variación de la C/N inicial suele hacerse con residuos lignocelulósicos con mayor o menor tamaño de astilla. Estudios previos han demostrado la eficacia de añadir este material complementario para mejorar el proceso de compostaje (Hernández y col., 2006).

La dependencia de los COV emitidos por un sistema de compostaje ha sido estudiado por Schlegelmilch y col. (2005), sin embargo, no se han encontrados datos de la influencia relativa de los parámetros de operación en la evolución de estos compuestos.

Por otro lado, entre los métodos de modelización dinámica, las redes neuronales parece ser un sistema adecuado para obtener un modelo matemático adecuado para aplicaciones biológicas (Tay y col., 1999; Horiuchi, 2002). De hecho, se han encontrado varios modelos específicos para el compostaje (Qin y col., 2007; Jingwen y col., 2007)

4.3.2 OBJETIVOS

El diseño de una planta de compostaje con el menor aporte de COV a la atmósfera se ha de basar en la optimización de los parámetros citados. Bajo esta perspectiva, este apartado tiene como objetivo encontrar los valores óptimos para aireación, humedad y C/N con el fin de reducir al mínimo las emisiones.

4.3.3 EVOLUCIÓN Y MODELIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS

Para encontrar el mínimo en las emisiones más importantes durante el proceso de compostaje se ha seguido el diseño experimental que se muestra en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Diseño experimental usado en el presente estudio

		C/N[a]	Humedad (%)	Aireación (l_{air} kg^{-1} min^{-1})
1	(-1, 1, -1)	21	70	0.05
2	(1, 1, -1)	77	70	0.05
3	(0, 1, 0)	60	70	0.175
4	(1, 1, 1)	77	70	0.30
5	(-1, 1, 1)	21	70	0.30
6	(1, 0, 0)	77	55	0.175
7	(0, 0, 0)	60	55	0.175
8	(0, 0, 1)	60	55	0.30
9	(0, 0, -1)	60	55	0.05
10	(-1, 0, 0)	21	55	0.175
11	(-1, -1, -1)	21	40	0.05
12	(1, -1, -1)	77	40	0.05
13	(0, -1, 0)	60	40	0.175
14	(1, -1, 1)	77	40	0.30
15	(-1, -1, 1)	21	40	0.30

[a]RSU y podas se mezclaron en tres diferentes relaciones en masa RSU/podas 1:0, 1:1 y 1:2 para obtener tres valores diferentes para C/N en las mezclas

Sobre este diseño experimental se han modelizado los parámetros independientes evaluados.

Las ecuaciones de las redes neuronales han sido obtenidas tras el procesado matemático proveniente la sustitución de los valores de las variables independientes (humedad, aireación y C/N) en los modelos (Tabla 4.12). Cada valor que se utiliza para obtener las ecuaciones es el promedio de dos mediciones. Las diferencias entre los valores experimentales y los que se calcularon utilizando las ecuaciones anteriores nunca superó el 10% de la primera.

Tabla 4.12. Funciones de partición utilizadas para realizar las ecuaciones basadas en redes neuronales para temperatura, pH, O_2, CO_2, NH_3 and VOCs.

Función de partición		Ecuación simplificada:[a]
48[b]		$y_e = \frac{\sum_{l=1}^{48} c_l \left[\prod_{i=1}^{2\ to\ 4} x_i \right]}{\sum_{l=1}^{48} \left[\prod_{i=1}^{2\ to\ 4} x_i \right]}$
Función de partición para la variable tiempo con 4 niveles (L es la anchura de la function de pertenencia gausiana)	Baja	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{low}}{L})^2)$
	Medio-Baja	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium-low}}{L})^2)$
	Medio-Alta	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium-high}}{L})^2)$
	Alta	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{high}}{L})^2)$
Función de partición para la variable C/N con 3 niveles (L es la anchura de la function de pertenencia gausiana)	Baja	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{low}}{L})^2)$
	Medio	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium}}{L})^2)$
	Alta	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{high}}{L})^2)$
Función de partición para las variables aireación y humedad	Baja	$x_i = 1 - \frac{1}{x_{high} - x_{low}} (x - x_{low})$
	Alta	$x_i = \frac{1}{x_{high} - x_{low}} (x - x_{low})$

[a] c_i función de pertenencia linear (a t + b C/N + c A + d M +e). Donde a, b, c, d y e son constantes y t, C/N, A y M son los valores (x) para tiempo, C/N aireación y humedad como variables independientes respectivamente.
[b] Cuatro niveles para día y tres o dos niveles para el resto.

Si se representan los valores de cada una de las variables dependientes frente a cada una de las variables independientes, variando los valores de todas las variables independientes entre los valores normalizados de -1 a +1, se obtienen las gráficas de la Tabla 4.13. Para un valor determinado de una variable independiente representada, la magnitud de la diferencia entre los valores máximo y mínimo correspondientes de la variable dependiente, se identifica con la influencia de las variables independientes distintas a la representada, sobre la variación de la variable dependiente considerada. Así, si las variables independientes diferentes a la representada no tuvieran influencia sobre la variable dependiente considerada, la diferencia entre los valores máximo y mínimo correspondientes de la variable dependiente considerada, se reduciría a

un punto, y si la influencia fuera total (de manera que no influyese la variable independiente representada), la diferencia antes considerada sería igual a la altura del rectángulo cuyas bases estarían constituidas por el intervalo de valores de la variable independiente representada, $[(X_{ni})_{max}-(X_{ni})_{min}]$, y por la diferencia máxima posible de los valores máximo y mínimo de la variable dependiente considerada, $[(Z(X_{ni}))_{max}-(Z(X_{ni}))_{min}]$.

Como para cada valor de la variable independiente representada, la influencia de las restantes variables sobre la variable dependiente considerada puede ser distinta, la variación media de la variable dependiente viene dada por:

$$\frac{\int_{(X_{ni})_{min}}^{(X_{ni})_{max}} \left[Z\left(X_{ni}\right)_{max} - Z\left(X_{ni}\right)_{min} \right] dX_{ni}}{\left[\left(X_{ni}\right)_{max} - \left(X_{ni}\right)_{min} \right]} \quad \text{(Ecuación 4.1)}$$

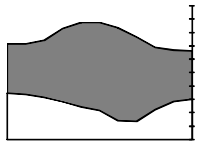
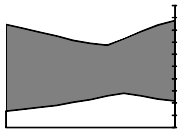
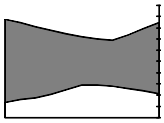
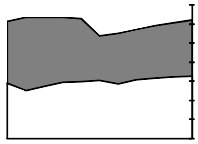
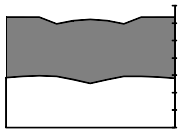
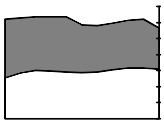
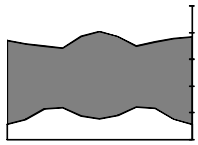
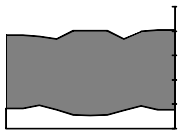
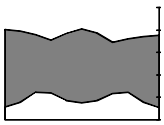
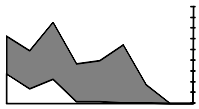
La variación media de la variable dependiente al variar la variable independiente representada, se identificaría con la diferencia entre $[(Z(X_{ni}))_{max}-(Z(X_{ni}))_{min}]$ y la expresión anterior:

$$DZ_i = \left\{ \left[Z\left(X_{ni}\right)_{max} \right]_{max} - \left[Z\left(X_{ni}\right)_{min} \right]_{min} \right\} - \frac{\int_{(X_{ni})_{min}}^{(X_{ni})_{max}} \left[Z\left(X_{ni}\right)_{max} - Z\left(X_{ni}\right)_{min} \right] dX_{ni}}{\left[\left(X_{ni}\right)_{max} - \left(X_{ni}\right)_{min} \right]}$$

(Ecuación 4.2)

Los valores de DZ_i se presentan en la Tabla 4.13. Con estos valores se pueden ponderar las influencias relativas, en porcentajes, de cada variable independiente, sobre la variación media de cada una de las variables dependientes. Como puede observarse en dicha tabla, esta operación se ha llevado a cabo para cada uno de los datos estudiados a lo largo del ensayo.

Tabla 4.13. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de compostaje.

Variables Independientes	C/N	Humedad	Aireación
Variables Dependientes Temperatura (ºC) (71.6-28.2)	 (31%)	 (27%)	 (23%)
pH (10.7-6.5)	 (33%)	 (22%)	 (27%)
O_2 (%) (20.1-5.7%)	 (35%)	 (22%)	 (33%)
VOCs (mg kg^{-1} min^{-1}) (0.0065-0)	 (38%)	(16%)	(28%)

En la tabla se muestra también (entre paréntesis) el peso relativo, en porcentaje, de cada variable independiente sobre la variación de cada variable dependiente. En la figura anterior, la influencia del tiempo ha sido eliminada por la alta preponderancia del tiempo sobre la evolución de compostaje y se podría reducir al mínimo el impacto relativo de las otras variables independientes (C/N, aireación y humedad).

La influencia relativa de las otras variables independientes sobre la temperatura fue de C/N > humedad > aireación. Sin embargo, el pH, O_2 y VOCs siguió el siguiente orden: C/N > aireación > humedad.

Los valores calculados de las variables independientes representados como superficie de respuesta de las ecuaciones para las variables independientes evaluadas se trazaron para los tres niveles de la variable dependientes C/N considerándose, en general, que la variable C/N es la que puede ofrecer mayores cambios en las ecuaciones considerándose la más influyente.

4.3.3.1 Temperatura

Se ha realizado un análisis inicial de los resultados obtenidos de las medidas de temperatura realizadas en cada uno de los reactores utilizados durante el ensayo. Se han considerado tres grandes grupos en función de la relación masas astilla / residuo empleados. Los resultados pueden apreciarse a partir de las Figuras 4.8-10.

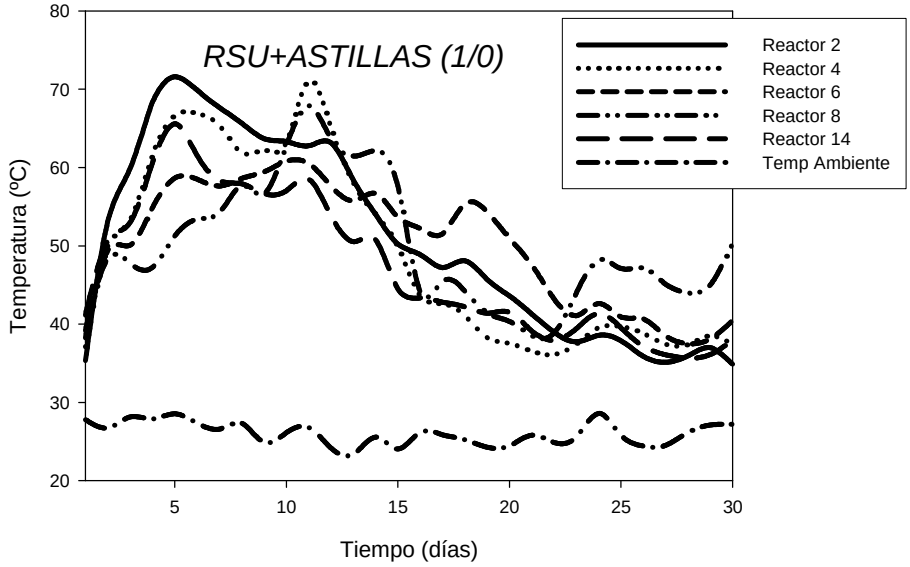


Figura 4.8. Evolución de la temperatura en reactores con relación de RSU+Astilla (1/0).

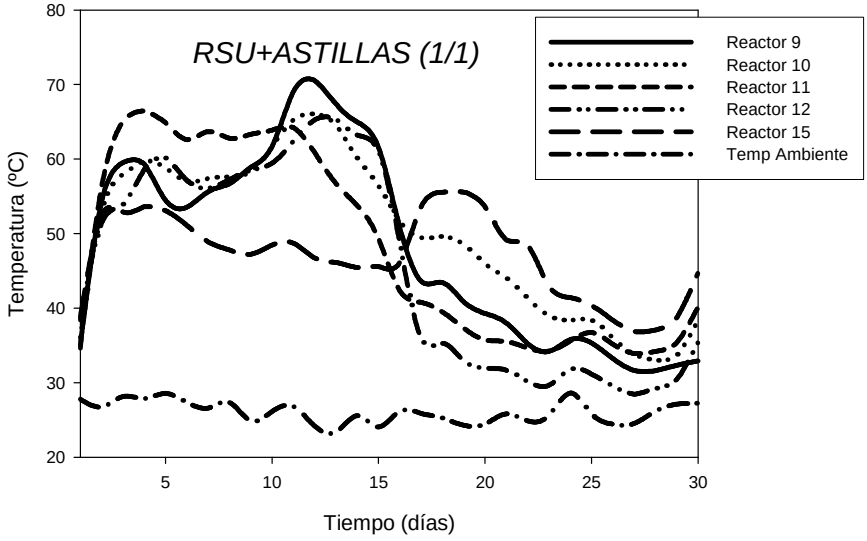


Figura 4.9. Evolución de la temperatura en reactores con relación de RSU+Astilla (1/1).

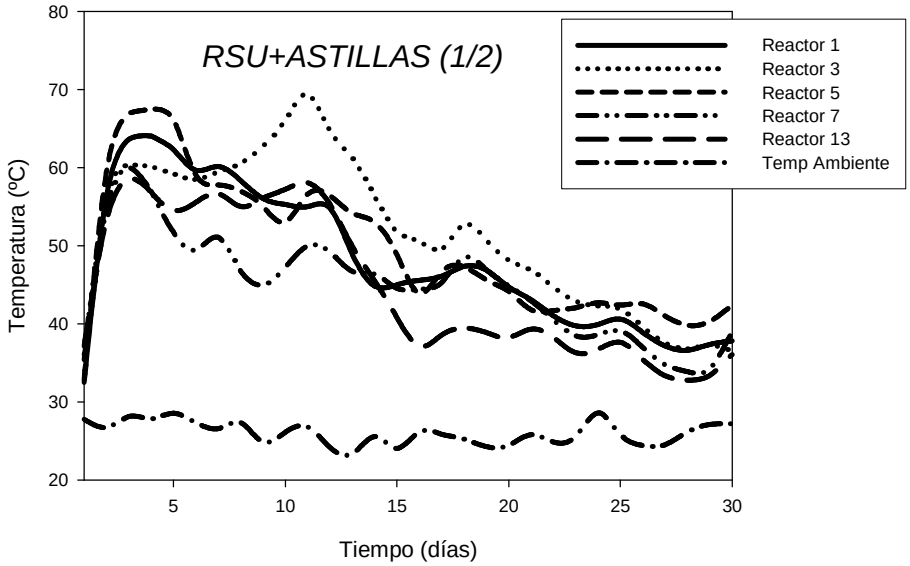


Figura 4.10. Evolución de la temperatura en reactores con relación de RSU+Astilla (1/2).

En las figuras se observa que la evolución de la temperatura es similar en todos los reactores a lo largo del proceso de compostaje. Se distingue, a modo general, la sucesión característica de las fases termófila (T>40℃) y mesófila (T<40 ℃), descrita por Kielh (1985) y otros investigadores. Existe una subida rápida de la temperatura hasta alcanzar su punto máximo, entre el décimo y décimo quinto día del ensayo dependiendo del reactor, disminuyendo después progresivamente hasta alcanzar valores entre 5 y 10 grados por encima de la temperatura ambiente, a los treinta días del comienzo del proceso. La variación de la temperatura nos permite suponer que el compostaje ha llevado una evolución adecuada en la mayoría de los reactores.

La evolución y el grado de aumento de la temperatura en las pilas da idea de la velocidad del proceso de compostaje (McGregor *y col*., 1981). Jeris y Regan (1973) demostraron que la evolución de la temperatura a lo largo del proceso de compostaje permite conocer la eficiencia y el grado de estabilización a que ha llegado el proceso, ya que existe una relación directa entre la temperatura y el grado de degradación de la materia orgánica.

De este modo el incremento de la temperatura en la primera parte del proceso indica la presencia de materiales muy degradables y condiciones de trabajo adecuadas, mostrando el desarrollo correcto del proceso (Barrena, 2006).

También se puede observar como la temperatura máxima obtenida en el proceso ha alcanzado los 72ºC y la temperatura mínima al final del proceso de compostaje ha sido de 31ºC (aprox. la temperatura inicial del proceso). Esto permite concluir que el compost obtenido ha llegado a completar su degradación y ha tenido temperatura suficiente para su higienización. Diversos autores, como Barrena, (2006) y Soliva, (2001) consideran que la mayor diversidad microbiana se consigue entre 35 y 40ºC, la máxima biodegradación entre 45 y 55ºC, y la higienización cuando se superan los 53ºC.

En las etapas iniciales existe una respuesta positiva de la temperatura a las variaciones de aireación y humedad. Este comportamiento es similar al encontrado por García *y col*. (1987) durante el compostaje de RSU. A partir de los 20 días del inicio del proceso no se observaron cambios en la temperatura de las pilas tras una aireación o humectación, por lo que se pueden considerar finalizadas las fases más activas del proceso de compostaje.

A pesar de la tendencia general que sigue la temperatura en los distintos reactores se observan diferencias entre ellos. Estas se deben fundamentalmente a las diferencias provocadas por la influencia de los parámetros operacionales utilizados en cada reactor. Para poder visualizar e interpretar estas diferencias se ha recurrido a realizar un estudio estadístico con objeto de representar los datos obtenidos mediante figuras tridimensionales. El presente estudio se basa en cinco variables (aireación, relación C/N, humedad, tiempo y el dato a analizar) es preciso ver la influencia de cada una de ellas para poder descartar la de menor influencia y realizar la representación.

En la Figura 4.11, las superficies de respuesta de temperatura-tiempo-humedad se han trazado para las tres C/N estudiadas.

En el caso de la temperatura, se puede ver que la evolución de la temperatura depende básicamente del transcurso del tiempo (36%), seguida por la relación C/N (medida a partir de la relación de residuo y astillas) del proceso, y posteriormente con menor importancia la humedad y la aireación. De modo que para poder representar los resultados se desprecia la aireación como factor de influencia, para representar la Figura 4.11.

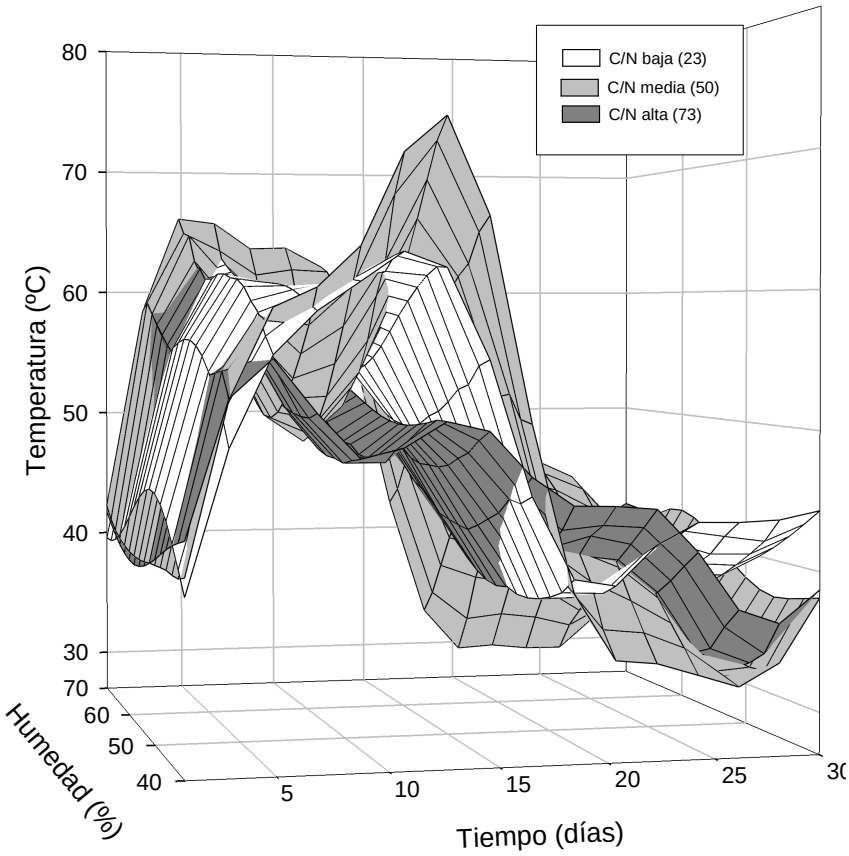


Figura 4.11. Evolución de la temperatura a lo largo del proceso.

A partir de la Figura 4.11, se puede apreciar como los reactores siguen una evolución muy parecida a lo largo del tiempo, mostrando una subida de la temperatura entre el día 10 y 15 (T máx. 72ºC) para posteriormente bajar hasta el final del proceso (T min. 29ºC). Puede observase como al inicio del ensayo, la temperatura de los reactores eran muy próximas en todos ellos, casi sin diferencias, aunque a continuación comienzan a existir diferencias, concluyendo el ensayo cada uno de ellos con temperaturas diferentes. Esto podría señalarnos que el grado de descomposición de los reactores ha sido distinto, en función de la temperatura adquirida.

Al observar las diferencias existentes entre las curvas, se puede ver que la curva que ha alcanzado mayores valores en temperatura con respecto al tiempo ha sido la curva de los reactores que poseían una relación C/N media (mitad de astilla y mitad residuo), llegando a adquirir el pico más alto de temperatura y por lo tanto parece ser que han sido estos los que han conseguido una mayor degradación del compost. Por el contrario los reactores con relación C/N alta (2 partes de astilla por 1 de residuo) podría decirse que no

han llegado a realizar una degradación adecuada, puesto que la temperatura no ha alcanzado ningún punto máximo a mitad del proceso, sino que ha ido disminuyendo desde el principio. En lo se refiere a la curva de temperatura de los reactores con relación C/N baja (solo RSU) se puede observar que sigue una evolución adecuada aunque los reactores no han llegado a alcanzar tan alta temperatura como en el caso de la relación media. Una relación similar entre la relación C/N y la temperatura fue previamente descrita por Mupondi *y col*. (2006) y Zhu (2007).

En lo que respecta al último parámetro implicado de importancia, la humedad, se observa como la mayor temperatura se alcanza cuando la humedad se encuentra situada entre el 40-50% y concretamente para el caso de relación C/N media. De modo que una humedad del 40-50% y una relación c/N media llevaría a la mayor degradación de la materia orgánica. La aireación se puede suponer en su grado mínimo dentro del rango experimentado dada la baja influencia de este parámetro.

En general, las tres fases típicas de compostaje se observaron en esta figura. (i) una breve fase inicial mesófila con una duración aproximada de 2-4 días para todos los reactores. (ii) una fase termofílica (T>55 ºC), alcanzando una temperatura máxima de 70 ºC después de 12 días de compostaje para los reactores con relación C/N media (60) y baja (21). Y (iii) una fase de maduración, donde la temperatura descendió lentamente hasta llegar a la temperatura ambiente después de 25-30 días de compostaje en todos los reactores.

4.3.3.2 pH

La evolución relativa de los valores obtenidos en el seguimiento del pH durante el proceso de compostaje, se puede observar en la Tabla 4.13. El parámetro más asociado a esta evolución ha sido el tiempo (37%), a continuación la relación C/N y en menor medida la humedad y la aireación.

La evolución del pH a lo largo del proceso se puede ver en la figura 4.12. Según algunos autores (Poincelot, 1974; Kielh, 1985) la evolución del pH en procesos de compostaje presenta tres fases:

1ª Fase: Durante la fase mesófila inicial se observa una disminución del pH, debido a la acción de los microorganismos sobre la materia orgánica más lábil, produciéndose una liberación de ácidos orgánicos (Atchley y Clark, 1979;

Nakasaki y co*l.,* 1993). Eventualmente, esta bajada inicial del pH puede ser muy pronunciada si existen condiciones anaeróbicas, ya que ello favorecería la acumulación de grandes cantidades de ácidos orgánicos de cadena corta (Manios *y col.,* 1985).

2ª Fase: En ella se produce una progresiva alcalinización del medio, debido a la pérdida de los ácidos orgánicos y la generación de amoníaco procedente de la descomposición de las proteínas (McKinley *y col.,* 1985).

3ª Fase: En ella el pH tiende a la neutralidad debido a la formación de compuestos húmicos que tienen propiedades tampón (Kielh, 1985).

En general, la evolución del pH registrada fue muy similar para las mezclas ensayadas y responde sólo parcialmente al esquema descrito.

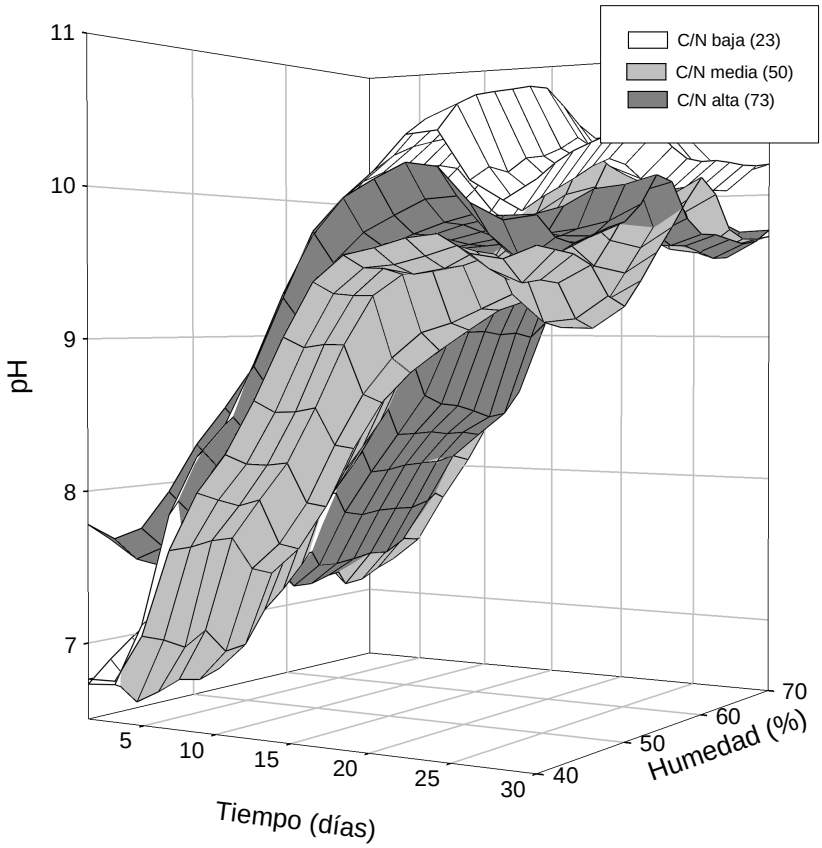


Figura 4.12. Evolución del pH a lo largo del proceso.

Siguiendo la evolución antes descrita, en el ensayo realizado, se aprecia como el pH ha ido aumentando considerablemente a lo largo del ensayo hasta su máximo en el día 15 ($pH_{máx}$=10,7), correspondiente a la fase 2 indicada por Poincelot (1974) y Kielh (1985), y guarda relación con las concentraciones de NH_3 encontradas en las mezclas. Una vez alcanzados los valores máximos en

cada curva, el pH tiende a disminuir hasta que acaba la fase termófila. Al final de ensayo se alcanzó un pH=9,7 aunque su posible evolución posterior sería continuar bajando.

Se debe tener en cuenta a la hora de analizar las curvas obtenidas frente al tiempo, el pH inicial de cada uno de ellas. Debido a las diferencias de materia prima utilizada, se puede observar como al inicio del ensayo los reactores con relación C/N alta presentaron un pH≈7,8 muy superior al de los reactores con relación C/N media y baja, ambos con pH≈6,5. Esto podría ser la razón de las diferencias significativas de cada curva obtenida. La relación entre C/N y pH fue descrita por Nakasaki *y col. (*1993) que la asocian a la presencia de NH_3 en las mezclas con C/N bajo.

En la Figura 4.12 se observa como los reactores con relación C/N media y baja presentaron al inicio del ensayo una evolución muy parecida, aunque en el punto de máxima degradación las curvas se separan, siendo la relación C/N baja la que alcanza un mayor nivel de pH.

Como se comentó anteriormente, se sabe que un pH extremo no es un impedimento para el proceso, pero sí lo es para su cinética, influyendo en el tipo de reacciones y la velocidad (Soliva, 2001). Por otro lado Nakasaki *y col. (*1990) observaron como la degradación orgánica se inhibe a valores de pH bajos, por lo que si el pH se mantiene por encima de 7,5 durante el proceso, la descomposición debe ser adecuada. De modo que podríamos decir que los reactores con relación C/N baja (los cuales solo presentaban en su interior RSU) llegan a alcanzar un pH demasiado alto, muy básico, que afecta de forma negativa a la degradación del compost. Además, se observa como los reactores con relación C/N media son los que han seguido una evolución más adecuada del pH con al tiempo y, por tanto, una mejor y más rápida degradación.

Desde otro punto de vista, se puede observar como las diferencias de las curvas frente al factor humedad no resultan significativas, aunque se podría decir que los valores más elevados de pH se consiguen cuando la humedad es superior al 50%. Según esto la humedad de los reactores debe mantenerse por debajo del 50% para que el pH no afecte negativamente al proceso.

En la bibliografía se han encontrado valores de pH entre 8,2 y 9,0 al final del compostaje de lodos de depuradora (McKinley *y col*., 1985) y de mezclas de residuos agrícolas y RSU (Bloxham y Colclough, 1996). Según Zucconi y de

Bertoldi (1987) los valores de pH superiores a 8,5 se consideran poco recomendables en los composts. Frecuentemente los valores de pH altos pueden estar relacionados con elevadas concentraciones de NH_3 en los composts. Sin embargo, en el presente estudio, las concentraciones de NH_3 en los composts al final del proceso fueron mínimas. Dado que los composts con mayor proporción de RSU son los que presentan valores de pH más altos al final del compostaje, podría concluirse que la proporción de RSU en las mezclas debería de limitarse.

4.3.3.3 O_2

Según se puede deducir de la Tabla 4.13 el factor que más influye en la evolución de la cantidad de oxígeno durante el proceso de compostaje es el tiempo (30%), seguido de la relación C/N, la humedad y, por último, la aireación.

La Figura 4.13 permite observar como la concentración de oxigeno comienza a reducirse al inicio de la etapa de mayor actividad de degradación en el proceso de compostaje (etapa termófila, entre el día 5 y 20), comenzando a aumentar su valor posteriormente para las tres curvas que se representan en la etapa mesófila y de maduración.

Esta evolución típica, la influencia de la temperatura (directamente proporcional a la actividad microbiana) y la cantidad de oxígeno en el reactor disponible para la proliferación microbiana ha sido mostrada por Gea y col. (2004) y Miyatake y Iwabuchi (2005). Para el correcto desarrollo del proceso de compostaje es necesario asegurar la presencia de oxígeno, ya que los microorganismos que en él intervienen son aeróbicos (Jeris y Regan, 1973b). Las pilas de compostaje suelen presentan porcentajes variables de oxigeno: la parte más externa contiene casi tanto oxigeno como el aire (18-20%); hacia el interior, el contenido de oxigeno va disminuyendo, mientras que el de dióxido de carbono va aumentando, hasta el punto de que a una profundidad mayor de 60 cm el contenido de oxigeno puede estar entre 0,5 y 2% (Ekinci *y col*., 2004; Díaz *y col*., 2007). Por lo tanto, la presencia de oxigeno y de dióxido de carbono en el proceso están muy relacionadas, tal y como comprobaremos en el siguiente apartado.

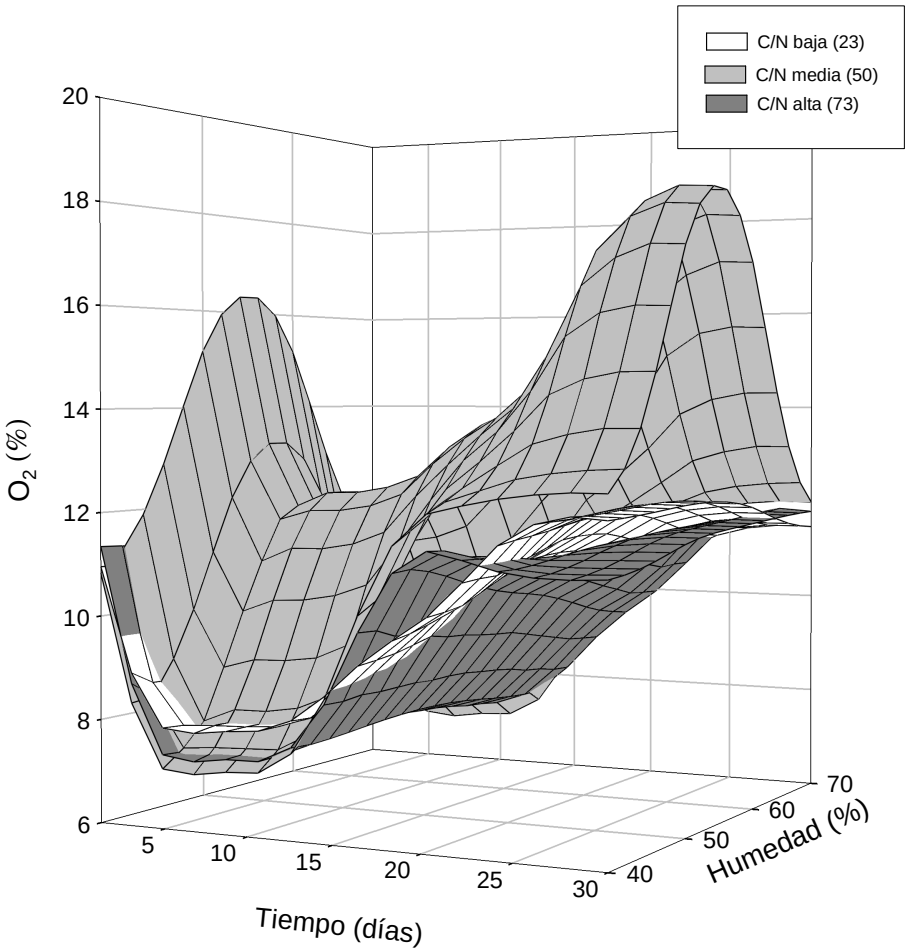


Figura 4.13. Presencia de O_2 lo largo del proceso de compostaje.

Se puede observar como al inicio del proceso los niveles de oxigeno eran diferentes en función de la relación C/N utilizada. En el caso de la relación C/N media la presencia de O_2 se encontraba en torno al 16%, mientras que la relación C/N alta y baja (muy cercanas entre si) se encontraban en torno al 11%. Posteriormente se observa como los reactores con relación C/N alta y baja reducen sus niveles hasta el 7% de O_2 llegando a alcanzar condiciones de anaerobiosis, subiendo a continuación hasta un 12%. Por otro lado, la relación C/N media alcanza niveles de 12% a mitad del proceso y posteriormente se observa una subida hasta el 19% de O_2.

De modo que, al comparar con las experiencias de Ekinci *y col. (*2004), que afirmaron que en estas condiciones los niveles normales de oxigeno se encuentran entre 18-20%, podríamos deducir que es la relación C/N media es la que ha presentado una mejor evolución de la proporción de oxigeno durante todo el proceso, siendo la de alta relación la que presenta una menor proporción.

Desde otro punto de vista se puede observar como el parámetro humedad también influye en el porcentaje de O_2. Cuando la humedad se sitúa entre el 50 y 60% la presencia de oxigeno se ve favorecida, este hecho puede ser debido a un adecuado equilibrio entre el agua y el oxígeno ya que ante una cantidad excesiva de humedad el agua desplaza al aire en los espacio libres existentes entre las partículas, se reduce por tanto la transferencia de oxígeno y disminuye la velocidad del proceso (Poincelot, 1974). Aunque la humedad depende del tipo de residuo, Schuchardt (1987) encontró que la humedad óptima para compostar RSU estaba entre 50-55% similar a lo encontrado en este estudio.

4.3.3.4 CO_2

Con respecto a la presencia de CO_2 durante el proceso, podemos observar a la vista de la Tabla 4.13, como el factor que más influye es el tiempo (40%), posteriormente la humedad, la relación C/N y por último la aireación. Se puede observar como sigue un esquema contrario de evolución al de la concentración de O_2.

Vemos en la Figura 4.14 como de forma general al contrario que la concentración de O_2, el CO_2 comienza a aumentar desde el inicio hasta llegar al punto máximo situado en torno al día 7 del proceso ($CO_{2\ máx.}$= 3,1%), a partir del cual comienza a disminuir hasta el final del proceso ($CO_{2min.}$=0,1%). Esto podría ser debido a la actividad de los microorganismos que realizan la descomposición (Nakasaki y col., 1985).

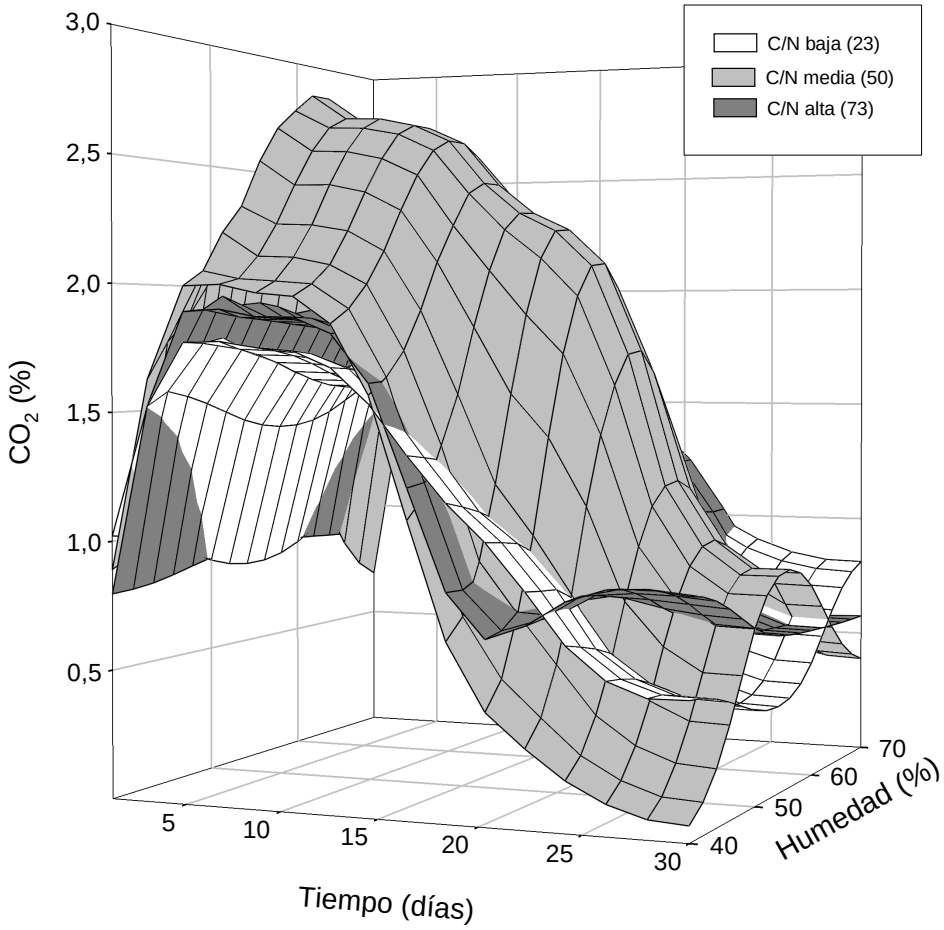


Figura 4.14. Presencia de CO_2 lo largo del proceso de compostaje.

Se puede ver como existen diferencias entre las curvas respecto al tiempo, dependiendo de la relación C/N utilizada en los reactores. En primer lugar se observa como al inicio del proceso las tres curvan tienen valores de CO_2 muy próximos. Posteriormente se aprecia como la relación C/N alta y baja presentan evoluciones muy parecidas hasta llegar al final del proceso, donde el porcentaje de CO_2 en la relación C/N alta aumenta mientras que en la baja continua disminuyendo. Por último se observa como la evolución de la relación C/N media alcanza niveles máximos muy superiores a las relaciones anteriores, a partir de los cuales comienza a disminuir hasta el final del proceso. De modo que podríamos decir que los reactores con relación C/N media son los que presentan una mayor proporción de CO_2. Este hecho corrobora los resultados encontrados para temperatura y O_2.

La evolución de la presencia de O_2 y CO_2 durante el ensayo, muestran como el desarrollo del proceso de compostaje se ha realizado correctamente.

Por otro lado se observa como la humedad afecta de forma considerable la presencia de CO_2. Según los resultados obtenidos, cuando la humedad se sitúa en torno al 50-60% se presentan mayores porcentajes de presencia de CO_2.

4.3.3.5 NH_3

Por otro lado, también se han tenido en cuenta las emisiones de NH_3 en cada uno de los reactores. A la vista de la Tabla 4.13 se puede decir que el parámetro que más influye es tiempo (39%) seguido por la relación C/N, la aireación y por último la humedad.

Las emisiones de NH_3 en el compostaje, a la vista de la Figura 4.15, siguen un esquema muy parecido al de las emisiones de CO_2 y, por lo tanto, tienen una evolución similar a la temperatura.

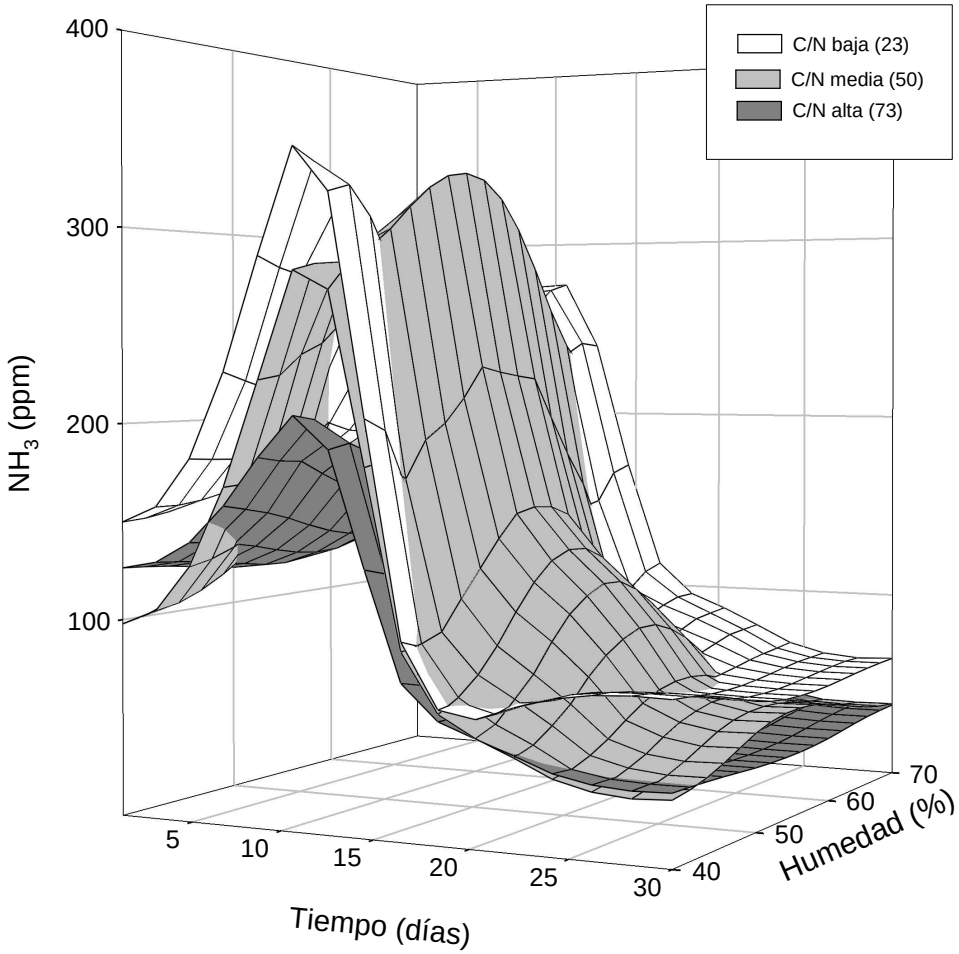


Figura 4.15. Presencia de NH_3 lo largo del proceso de compostaje.

Se puede observar como al inicio del proceso la concentración en ppm de NH_3 comienza a aumentar hasta alcanzar un pico máximo ($NH_{3\ máx.}$≈ 340ppm) de

emisión situado en torno al día 10 del proceso, justo en el punto de mayor actividad del compostaje, a partir del cual comienza a disminuir rápidamente hasta valores muy reducidos al final del proceso ($NH_{3\ min.}$ ≈ 30ppm).

En los momentos iniciales, se produce un aumento de la biomasa microbiana, que posiblemente consume parte del nitrógeno para la síntesis de sus tejidos celulares, otra parte puede ser también convertido en amonio por la acción microbiana (Van de Kerkhove *y col.,* 1990).

El mecanismo inverso, la nitrificación, no se da en la etapa termófila debido a que estas temperaturas no son adecuadas para las bacterias nitrificantes (Mathur *y col.,*1990).

El resultado neto fue una acumulación de N-amoniacal, como indica el hecho de que los máximos de concentración de N-amoniacal estuvieron relacionados con la relación C/N baja. Van de Kerkhove *y col.* (1990) encontraron máximos de sólo 600 mg kg^{-1} de NH_3 en el compostaje de RSU.

A la vista de los valores iniciales de C/N para las mezclas con astillas, las pérdidas de N en forma de NH_3 resultan un tanto altas aunque podrían explicarse suponiendo que una fracción importante del C-orgánico se encuentre en formas poco degradables, por lo que la cantidad de C realmente disponible para los microorganismos ($C_{biodegradale}$) es menor que la total (C_{total}), y por tanto la relación $C_{biodegradale}$ /N, es también menor que la relación C_{total}/N (García *y col.,* 1992, Ebertseder *y col.,* 1996).

Al inicio del proceso, aparte de las diferencias entre las curvas, se observa como la concentración inicial de los reactores es incluso mayor que al final del proceso. Por otro lado se puede ver como no existen grandes diferencias entre los reactores con relación C/N baja y media, los cuales siguen el mismo esquema de curva, aunque se aprecia como la relación C/N media alcanza concentraciones un poco más elevadas. Sin embargo se observa como la relación C/N alta emite con diferencia menor cantidad de NH_3 a la atmósfera.

A partir del final de la etapa termófila (20 días) la concentración de NH_3 tendió a valores muy bajos, de modo que todos los composts obtenidos cumplen la condición de que NH_3 < 400 mg kg^{-1} (Zucconi y de Bertoldi, 1987; Hauke *y col*., 1996), necesaria para evitar posibles problemas de fitotoxicidad que origina el N-amoniacal.

Por último se observa como el factor humedad influye considerablemente en las emisiones de NH_3 a la atmósfera. Según los resultados obtenidos a mayor porcentaje de humedad menor índice de emisión de NH_3.

4.3.3.6 COV

La influencia relativa de las variables implicadas en las emisiones de COV para los reactores ensayados, se puede observar en la Tabla 4.13. Los parámetros operacionales que van asociados a la emisión a la atmósfera de COV en el proceso de compostaje son el tiempo (39%), la humedad, la relación C/N y por último la aireación. Esta alta influencia de la humedad puede ser debido al efecto de adsorción ejercido por el agua sobre los COV.

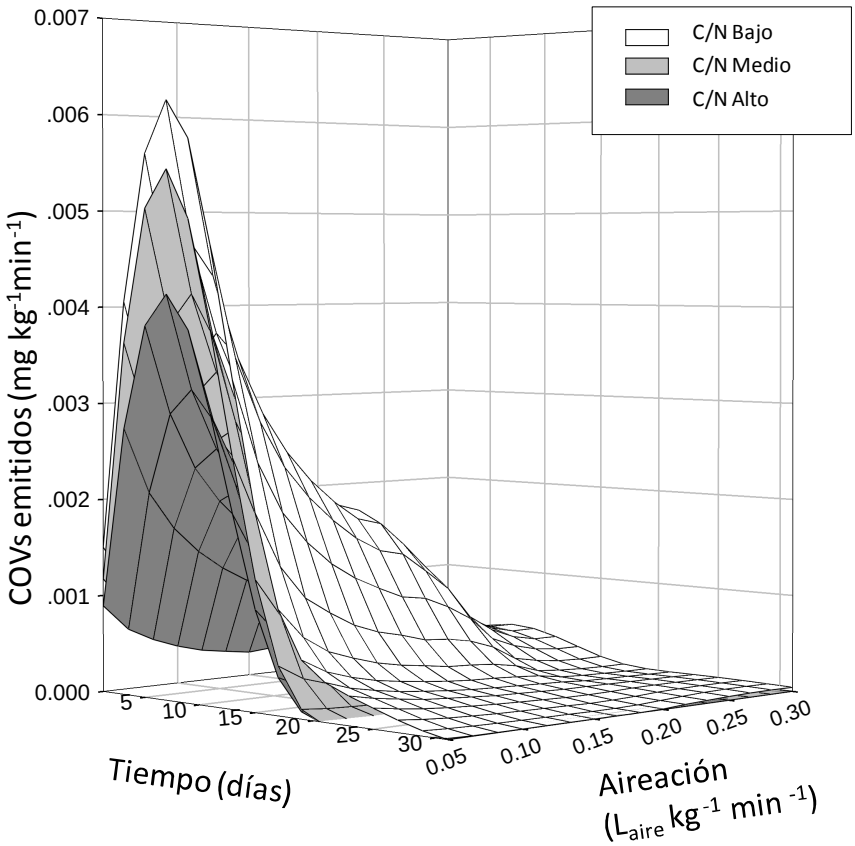


Figura 4.16. Evolución de la emisión de COV a lo largo del proceso de compostaje.

La Figura 4.16 presenta la evolución con las variables más significativas. Se puede observar como las emisiones de COV van aumentando desde el inicio del ensayo hasta llegar al punto máximo en torno al día 10 del proceso,

reduciéndose a partir de ese momento, coincidiendo el máximo de emisión con el máximo de temperatura y de actividad de degradación. Esta evolución es similar a la descrita por distintos autores como Komilis (1993) y Turan *y col. (*2007).

Según Rajamaki y col. (2005), la temperatura alta y una buena aireación contribuyen al aumento de la volatilización de los compuestos producidos en la descomposición. El valor máximo que se llegó alcanzar durante el proceso fue de 0.006 mg kg^{-1} min^{-1}. Puede observarse como al inicio del proceso las mayores emisiones se produjeron en los reactores con relación C/N baja, presentando el resto de reactores niveles muy reducidos de emisión. A partir del día 15 aproximadamente son los reactores con relación C/N alta y media los que poseen un mayor índice de emisión de COV, siendo la relación baja la que menores emisiones produce. Se puede señalar que los reactores con relación C/N alta y media han producido mayores emisiones debido a que su proceso de degradación ha sido mayor que los reactores con relación C/N baja (que no han llegado a alcanzar una degradación adecuada).

Desde otro punto de vista, se observa como las diferencias originadas por el factor humedad resultan ser muy significativas. Las mayores emisiones se encuentran en los reactores con humedad situada en torno al 40-50%. Cuando la humedad es cercana al 70% se produce una reducción muy significativa en la producción de COV. Se puede comprobar que a altos valores de humedad, las emisiones de los reactores con relación C/N media y alta son poco significativas, siendo incluso superiores las que presentaron los reactores con relación baja.

Por lo tanto, para intentar reducir al máximo la emisión a la atmósfera de COV durante el proceso de compostaje, las condiciones de trabajo óptimas corresponderían a una humedad entre el 50-70% y una relación C/N media.

4.4 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DEL COMPOSTAJE DE RSU CON SEPARACIÓN EN ORIGEN CON PODAS SOBRE LOS COV EMITIDOS

4.4.1 INTRODUCCIÓN

Los COV que se producen durante el compostaje son responsables de parte de los olores desagradables. Pueden tener orígenes xenobióticos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos), debido a la presencia de residuos peligrosos del hogar en las mezclas de compost (Komilis y col., 2004). De acuerdo con estudios anteriores, cientos de compuestos orgánicos volátiles se emiten durante el proceso de biodegradación de la fracción orgánica de residuos municipales en las plantas de compostaje (Tolvanen y col., 2005). Estos compuestos orgánicos volátiles pueden ser clasificados por grupos en base a su estructura química: aromáticos, cetonas, hidrocarburos alifáticos, terpenos, alcoholes y ácidos grasos volátiles. Actualmente están siendo desarrolladas muchas técnicas para la cuantificación de los componentes más significativos y los compuestos de los olores de compost (Komilis, et al, 2004; Sironi et al, 2007). Los componentes malolientes generalmente contienen nitrógeno (principalmente como NH_3 o derivados) o azufre (principalmente SH_2 o derivados), aminas, compuestos fenólicos, aldehídos, tioles, cetonas y alcoholes (Kissel y col., 1992). La mayoría de estos compuestos se forma principalmente por la actividad de los microorganismos que degradan los compuestos orgánicos complejos presentes en la materia orgánica. En este sentido, Mao y col., (2006) y Tsai y col., (2008) encontraron seis compuestos fundamentales como principales odorantes durante la degradación de los RSU.

4.4.2 OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es dilucidar los valores óptimos, a escala de planta piloto, para la aireación, humedad y relación C/N en el compostaje de RSU con separación en origen el fin de reducir al mínimo las emisiones de los principales COVs.

4.4.3 EVOLUCIÓN Y MODELIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS

Con el fin de ser capaz de relacionar las variables dependientes (temperatura y principales COV) y los independientes (tiempo, humedad, aireación y C/N) con el mínimo número posible de experimentos se utilizó un diseño experimental tipo Box-Wilson. Este diseño experimental (Tabla 4.14) permitió la construcción de polinomios de segundo orden sobre las variables independientes.

Tabla 4.14 Diseño experimental utilizado en la optimización.

Reactor	C/N, aireación, humedad	RSU:Podas (peso/peso)	C/N	Aireación L_{air} kg^{-1} min^{-1}	Humedad %
1	+1, +1, +1	1:2	77	0.300	70
2	-1, +1, +1	1:0	21	0.300	70
3	+1, +1, -1	1:2	77	0.300	40
4	-1, +1, -1	1:0	21	0.300	40
5	+1,- 1, +1	1:2	77	0.050	70
6	-1, -1, +1	1:0	21	0.050	70
7	+1, -1, -1	1:2	77	0.050	40
8	-1, -1, -1	1:0	21	0.050	40
9	0, +1, 0	1:1	60	0.300	55
10	0, -1, 0	1:1	60	0. 050	55
11	0, 0, +1	1:1	60	0.175	70
12	0, 0, -1	1:1	60	0.175	40
13	+1, 0, 0	1:2	77	0.175	55
14	-1, 0, 0	1:0	21	0.175	55
15	0, 0, 0	1:1	60	0.175	55
16	0, 0, 0	1:1	60	0.175	55

La relación C/N (C/N) que se utiliza (suponiendo que el N total es biodegradable) es aproximada, debido a que una fracción de C podría no estar

disponible para los microorganismos. Los valores de humedad, aireación y C/N utilizados en el diseño factorial (Tabla 4.14) fueron 40, 55 y 70% para la humedad (Madejón y col., 2002), 0.05, 0.175 y 0.300 L_{aire} kg^{-1} min^{-1} (en base seca) para la aireación (Kulcu y Yaldiz, 2004) y 21, 60 y 77 para la C/N (Haug, 1993). La combinación central para el diseño experimental (duplicado) fue el siguiente: aireación 0,175 L_{aire} kg^{-1} min^{-1}, humedad 55% y el C/N 60. En este sentido, el tiempo de compostaje se consideró como una variable independiente en el modelo. La temperatura y los principales compuestos orgánicos volátiles se consideraron como variables dependientes. Siguiendo el diseño experimental propuesto, RSU y podas (LTR) se mezclaron en tres diferentes proporciones de masa seca: 1(RSU):0(LTR), 1:1 y 1:2 para obtener tres proporciones diferentes de C/N (21, 60, 77) en las mezclas. La cantidad necesaria de agua también fue agregada para obtener uno de los tres niveles de humedad: 40, 55 o 70%. El experimento del diseño experimental se llevó a cabo de forma simultánea. El paquete estadístico MATLAB (Release 2006a) se utilizó para todos los análisis.

4.4.3.1 Influencia relativa de los parámetros de compostaje seleccionados

Para evaluar la influencia relativa de las variables independientes seleccionadas (tiempo, humedad, aireación y C/N) sobre cada variable dependiente (compuestos y temperatura), se obtuvieron (Tabla 4.15) los modelos polinómicos sustituyendo los valores de las variables independientes para cada variable dependiente medida.

Tabla 4.15. Ecuaciones encontradas para cada variable independiente[a] (ºC para temperatura y mg kg^{-1} d^{-1} para COVs)

Compuesto	$r^{2\ b}$	F^b	df^b
T= 39.01-18.18 t +5.34 t^2 -2.81 cn^2 -4.41 t a-2.09 t m -2.85 a m	0.75	7.7	14.5
LI= 0.00559-0.006133 t +0.00186 t^2 -0.000906 m^2 +0.00085 t m -0.00063 a m	0.92	49.5	14.5
BP= 0.000870 - 0.00589 t + 0.005871 t^2 + 0.0009883 t m	0.82	19.2	14.5
2B= -0.00023 - 0.00503 t - 0.00044 cn + 0.00625 t^2 + 0.00065 m^2 + 0.00176 t cn + 0.00098 t a + 0.000519 c a + 0.00088 a m	0.94	68.2	14.6
UN=0.00070-000.020 t+0.00032 t^2+0.00004 t m-0.000028 a m	0.77	8.5	14.5
PH= 0.00049 - 0.00031 t + 0.00006 cn - 0.00006 m + 0.00027 t^2 + 0.00008 t a +0.00009 t m - 0.00012 a m	0.78	16.4	14.5
TO= 0.00194 - 0.00071 t + 0.00037 a + 0.00024 m - 0.00113 t^2 + 0.00051 m^2	0.78	9.7	14.5
DDS= 0.00088-0.005511 t -0.00036 a +0.00044 m^2	0.76	8.9	14.6

[a]Cada valor es el promedio de tres muestras. Porcentajes con respecto al contenido de materia orgánica.

[b]r^2, F y df son coeficiente de determinación,distribución de Fisher-Snedecor y grados de libertad, respectivamente.

Donde: t, a, m, cn denotan el valor normalizado de, el tiempo, aireación, humedad y relación C/N, respectivamente.

Las diferencias entre los valores experimentales y los estimados mediante el uso de las ecuaciones anteriores nunca superó el 10-15% de los primeros.

T = temperatura. LI = Emisión de limoneno, BP = Emisión de □-pineno, 2B = Emisión de 2Butanona, UN = Emisión de undecano, PH = Emisión de fenol, A = Emisión de tolueno, DDS= Emisión de dimetil-disulfuro.

Como ya se comentó en el capítulo anterior, la identificación de las variables independientes de mayor influencia sobre cada variable dependiente, no es fácil utilizando ecuaciones no lineales. Por lo tanto, siguiendo el

procedimiento seguido en el Apartado 4.3, se representa en la Figura 4.17 (entre paréntesis) el peso relativo de cada variable independiente sobre la variación de cada variable dependiente.

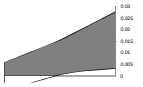
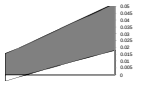
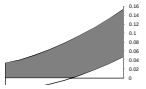
Variables Independientes	Aireación (-1, 1)	Humedad (-1, 1)	C/N (-1, 1)
Variables Dependientes (valores mayores y menores)			
Temperatura (ºC) (28.2-71.6)	(34.5%)	(24.4%)	(12.4%)
Limoneno ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.03)	(49.6%)	(24.7%)	(6.4%)
β-pineno ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.025)	(48.4%)	(21.8%)	(7.1%)
2-butanona ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.022)	(42.6%)	(20.7%)	(13.4%)
Undecano ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.0014)	 (68.8%)	(16.6%)	(12.6%)
Fenol ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.0024)	 (61.6%)	(27.1%)	(10.5%)
Tolueno ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.007)	 (71.7%)	(24.3%)	(11.2%)
Dimetil-disulfuro ($mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) (0-0.0014)	(41.1%)	(18.1%)	(17.2%)

Figura 4.17. Representación gráfica de la influencia relativa de las variables dependientes en relación con las variables independientes.

La alta influencia del tiempo sobre la evolución de compostaje podría reducir al mínimo el impacto relativo de las otras variables independientes (C/N, aireación y humedad) por lo que se elimina en la representación de la Figura 4.17, La influencia relativa de las variables independientes sobre la temperatura y compuestos orgánicos volátiles seleccionados siguieron el orden de C/N <humedad <aireación. Los resultados indicaron que la aireación tuvo el mayor efecto negativo (los valores más altos) en la emisión de una selección de COV.

En este caso, con respecto a los compuestos orgánicos volátiles se observó una tendencia general a aumentar con la aireación y a disminuir con la humedad y la relación C/N. Estos datos concuerdan con los encontrados por Kuroda y col., (1996) en el compostaje del estiércol porcino. Además, estos datos también son corroboradas por los descritos por Smyth y Rynk (2004), donde las emisiones de COV se correlacionan inversamente con la relación C/N. En un experimento similar con RSU-astillas de poda de pino, tanto los COVs emitidos como la emisión de NH_3 (Delgado-Rodríguez y col., 2010) fueron determinados. En ese estudio, la influencia relativa de las variables independientes tanto para COVs como para NH_3 siguió el orden: humedad < aireación < C/N. Experimentos similares, sin embargo, ofrecen resultados ligeramente diferentes. Esto puede ser debido a la gran influencia del NH_3 (que no ha sido evaluada en este estudio) en los gases de escape (Cadena y col., 2009) y la alta dependencia del contenido de NH_3 de la temperatura, oxigenación y relación C/N (Paganos y col., 2006b).

La influencia de las variables independientes (superficie de respuesta) de las ecuaciones en las emisiones de limoneno, β-pineno, 2-butanona, undecano, fenol, tolueno y dimetil disulfuro, se representaron para los tres niveles de la variable independiente C/N.

4.4.3.2. Temperatura

Las tres fases típicas de compostaje (mesófila-termófila-mesófila) han sido encontradas en los modelos a partir de los datos adquiridos durante el experimento (Figura 4.15).

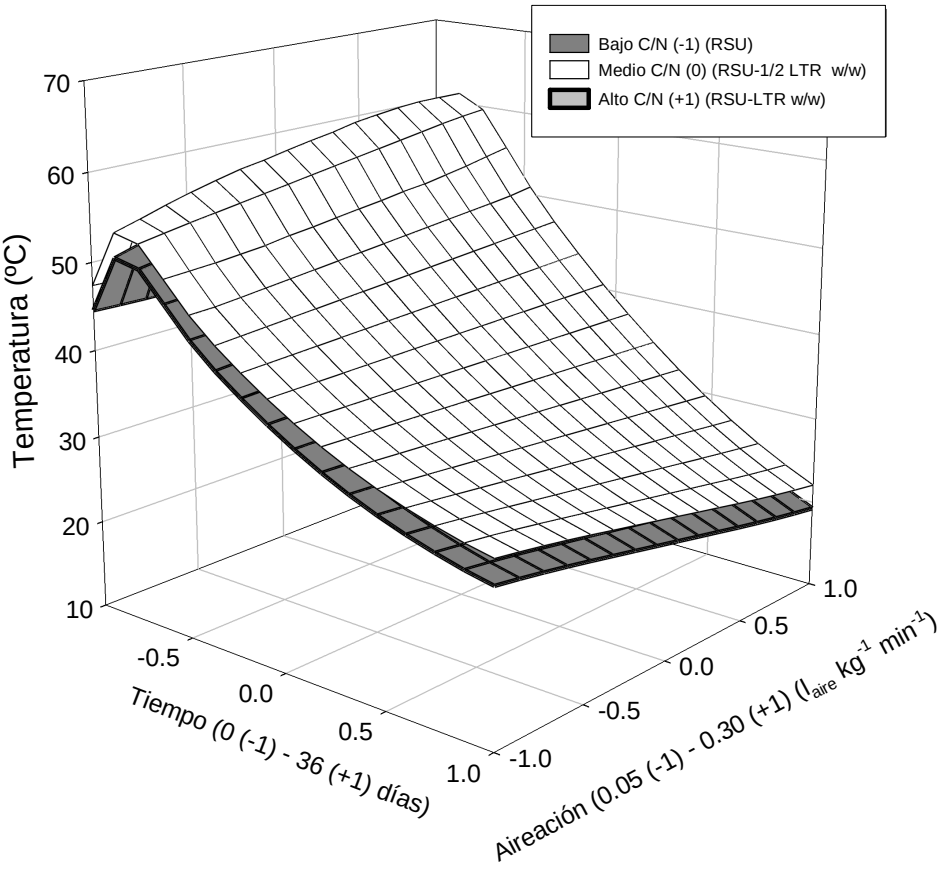


Figura 4.15. Evolución de la temperatura en función de las tres variables dependientes.

Las temperaturas más bajas se observaron en los reactores con C/N 77 y 21. Los reactores con C/N de 60 alcanzaron una temperatura máxima de 65ºC después de 13 días de compostaje. Los reactores con C/N 77 y 21 alcanzaron temperaturas superiores a 50ºC en el mismo período. Se sabe que el curso de la descomposición de materia orgánica es afectado por la presencia de una óptima relación C/N (Wu y col., 2004), debido a que la actividad biológica depende de un suministro de nutrientes equilibrado. Se ha encontrado, con respecto a la aireación, un efecto positivo (mayor temperatura) durante la fase termófila y un efecto negativo (menor temperatura) durante la fase mesófila. Esta influencia fue similar para todos los valores de la relación C/N.

4.4.3.3. Evolución de los COVs seleccionados

Las experiencias anteriores han demostrado la eficacia de la adición de materiales complementarios de residuos como agentes de carga para mejorar el

proceso de compostaje y para reducir al mínimo las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (Smyth y Rynk, 2004). Sin embargo, leves diferencias estadísticamente significativas se observaron entre los diferentes compuestos orgánicos volátiles emitidos en las condiciones de compostaje experimental seleccionadas.

Los terpenos son los compuestos orgánicos volátiles emitidos más frecuentes en las instalaciones de compostaje de RSU (Eitzer, 1995). Limoneno (Figura 4.16) y β –pineno (Figura 4.17) a menudo son liberados de la madera y materiales vegetales que están presentes o añadidos a los residuos, y ambos se encontraron en concentraciones relativamente altas con respecto a otros compuestos orgánicos volátiles.

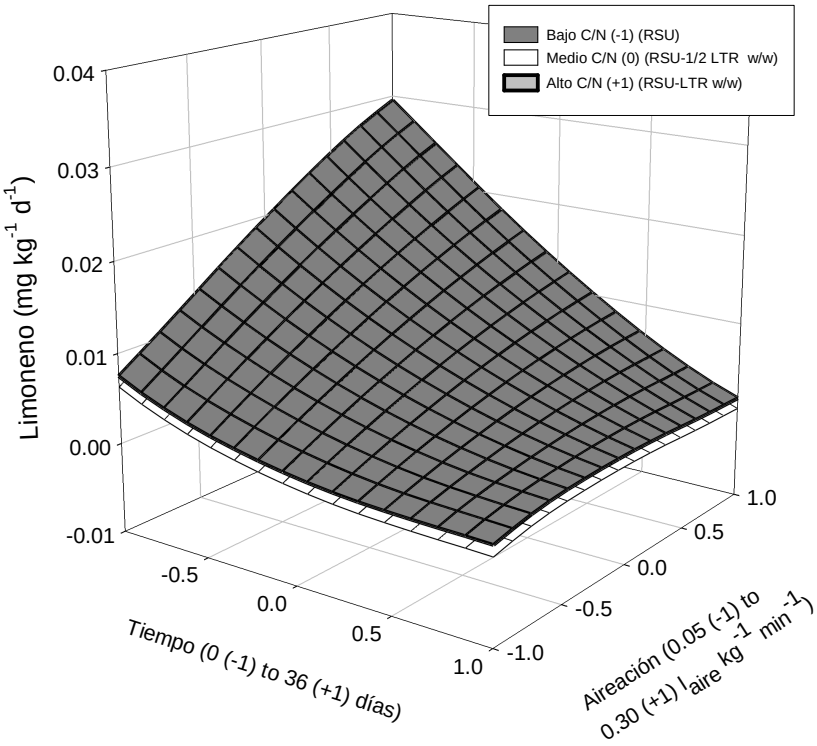


Figura 4.16. Evolución del limoneno en función de las tres variables dependientes.

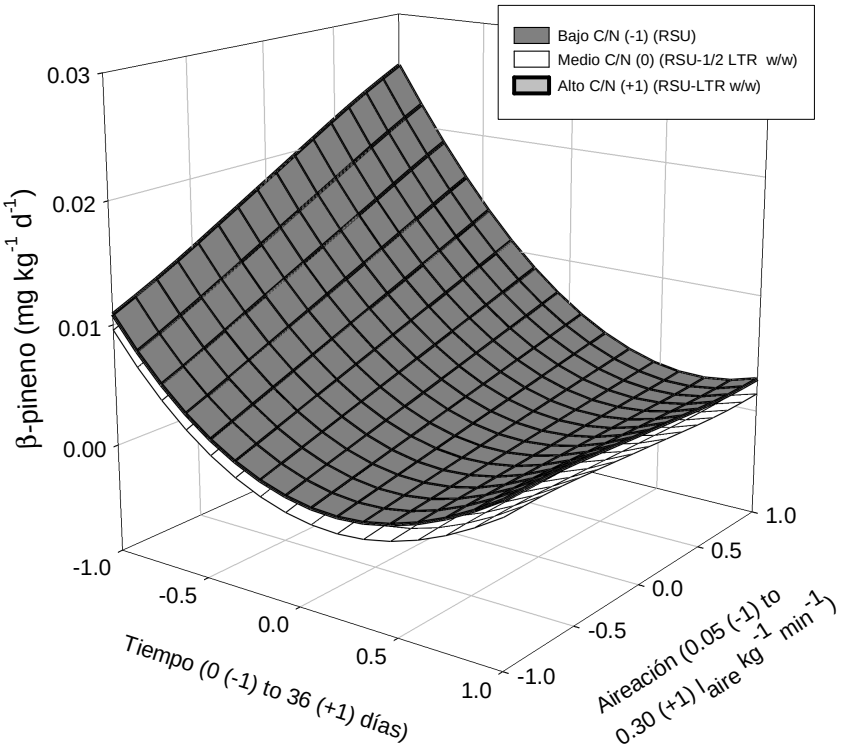


Figura 4.17. Evolución del β-pineno en función de las tres variables dependientes.

Por otra parte, valores altos para ambos compuestos se han detectado para los reactores con media y alta relación C/N, en comparación con los reactores de baja relación C/N. Además, de forma similar a lo encontrado por otros autores, estos compuestos fueron detectados en concentraciones similares a las del presente estudio en la materia prima durante el proceso de compostaje (Defoer y col., 2002). Por otro lado, una disminución progresiva de las emisiones de estos compuestos durante el compostaje se ha observado en todos los reactores. Esta disminución ha resultado ser más grande para β–pineno que para limoneno. De hecho, después de 15 días de compostaje fueron detectadas muy bajas concentraciones β–pineno. En lo que respecta a la aireación, se ha observado un efecto positivo (concentraciones más bajas) en los dos compuestos (limoneno y pineno) para todos los reactores.

En general, las emisiones más elevadas se encuentran en las primeras fases (fase termófila) de los procesos y en los materiales de entrada, ya que se degradan progresivamente. Sin embargo, Eitzer (1995) encontraron que el grupo de las cetonas alcanzan los valores más altos en la fase mesófila. Entre las

cetonas emitidas en el compostaje, la 2-butanona (Figura 4.18) se puede considerar la más abundante (Fricke y col., 2005) y ha sido clasificada como uno de los compuestos orgánicos volátiles más importantes en lo que respecta a la emisión de olor en los procesos de compostaje (Tolvanen y col., 2005).

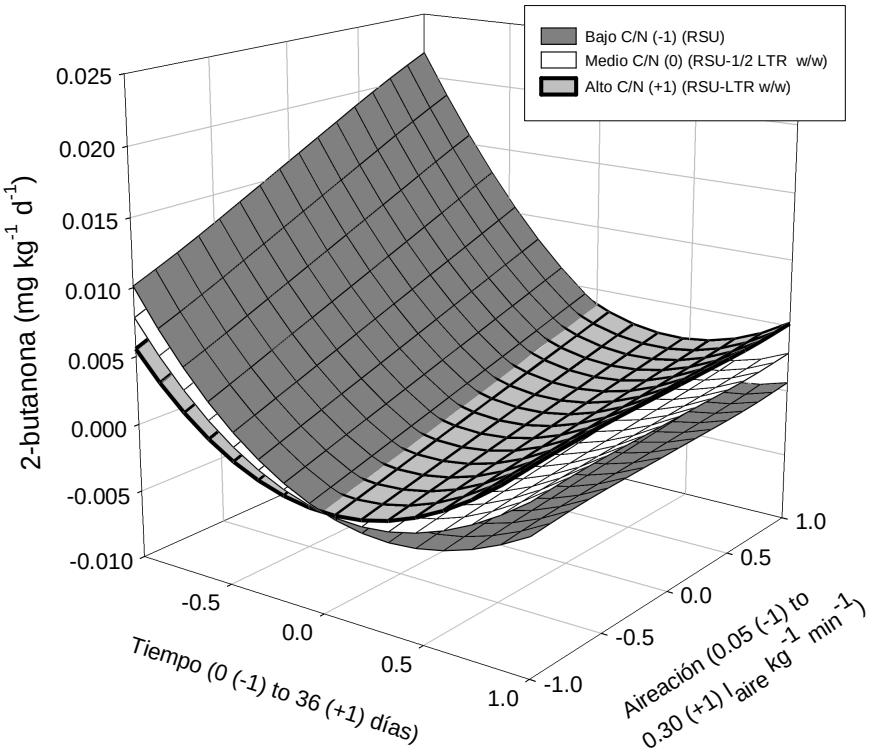


Figura 4.18. Evolución de la 2-butanona en función de las tres variables dependientes.

Por otra parte, las mas altas concentraciones de undecano (Figura 4.19) se han detectado para la relación C/N más baja (Pierucci y col., 2005). Komilis y col., (2004) encontraron concentraciones relativamente altas de undecano en el compostaje de residuos agrícolas.

El comportamiento encontrado por la 2-butanona y undecano fue similar al que mostró el limoneno. Los valores iniciales de 2-butanona y undecano disminuyeron durante los primeros 15 días de compostaje (etapas iniciales mesófila y termófila) y llegó a valores cercanos a 0 a los 15 días de compostaje. Los valores iniciales medidos para ambos compuestos fueron mayores para los reactores de baja relación C/N (sólo RSU) e inferior para los reactores con alta relación C/N. Las disminuciones de las emisiones de 2-butanona y undecano fueron mayores para los reactores con baja relación C/N. En lo que respecta a la

aireación, se han observado valores altos en 2-butanona y undecano para los reactores con aireación alta con respecto a los reactores con media y baja aireación para todas las relaciones C/N evaluadas. Valores insignificantes para ambos compuestos fueron encontrados a los 36 días de compostaje en todas las condiciones.

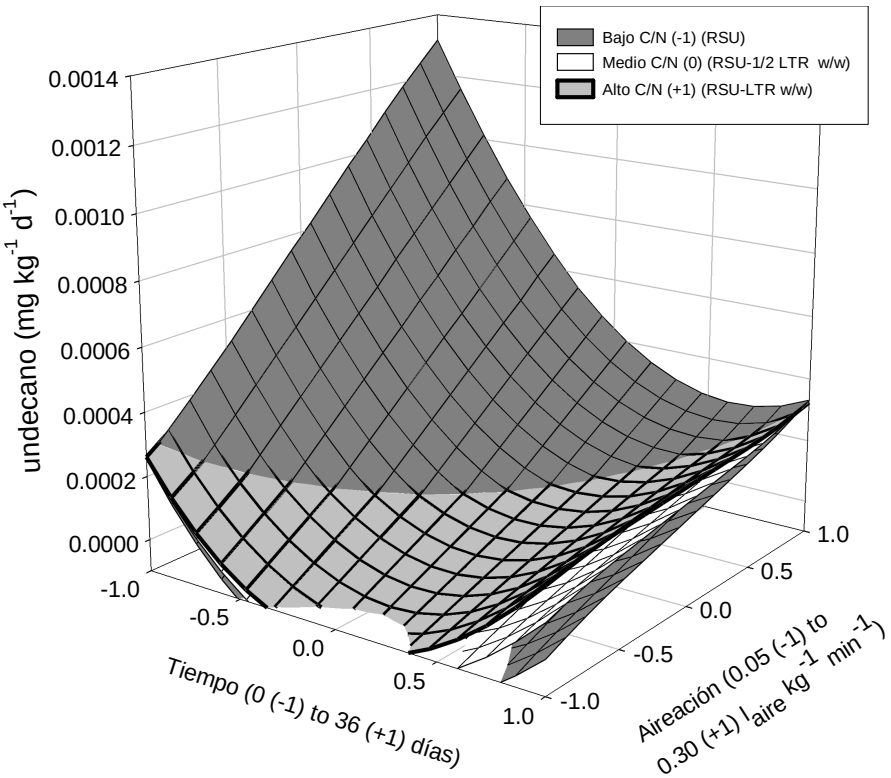


Figura 4.19. Evolución del undecano en función de las tres variables dependientes.

Fenol y tolueno a menudo se detectan en concentraciones relativamente altas en los procesos de compostaje (Bruno y col., 2007). La evolución de fenol y tolueno emitidos se muestran en la Figuras 4.20 y 4.21, respectivamente.

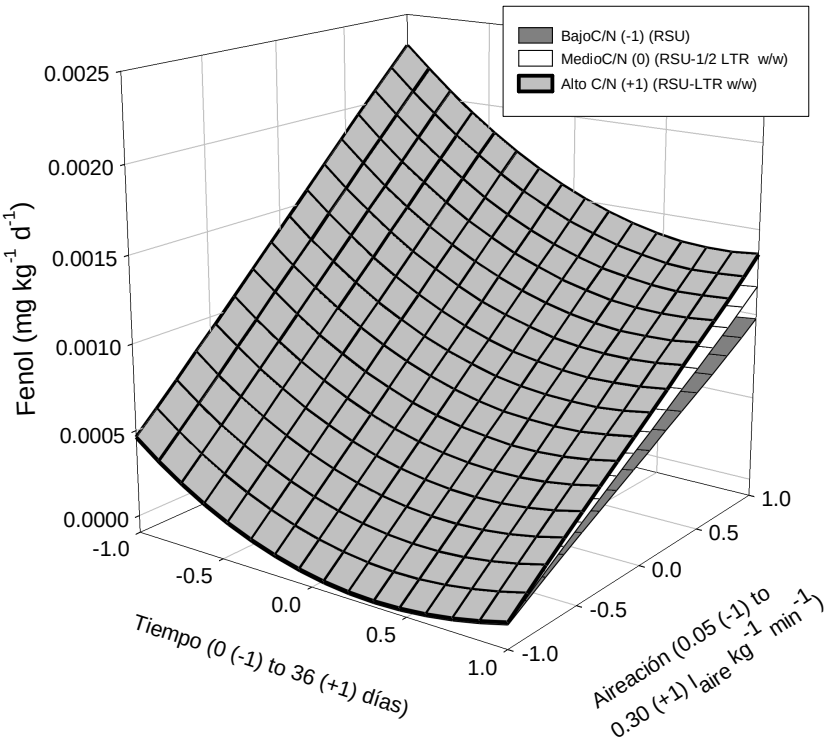


Figura 4.20. Evolución del fenol en función de las tres variables dependientes.

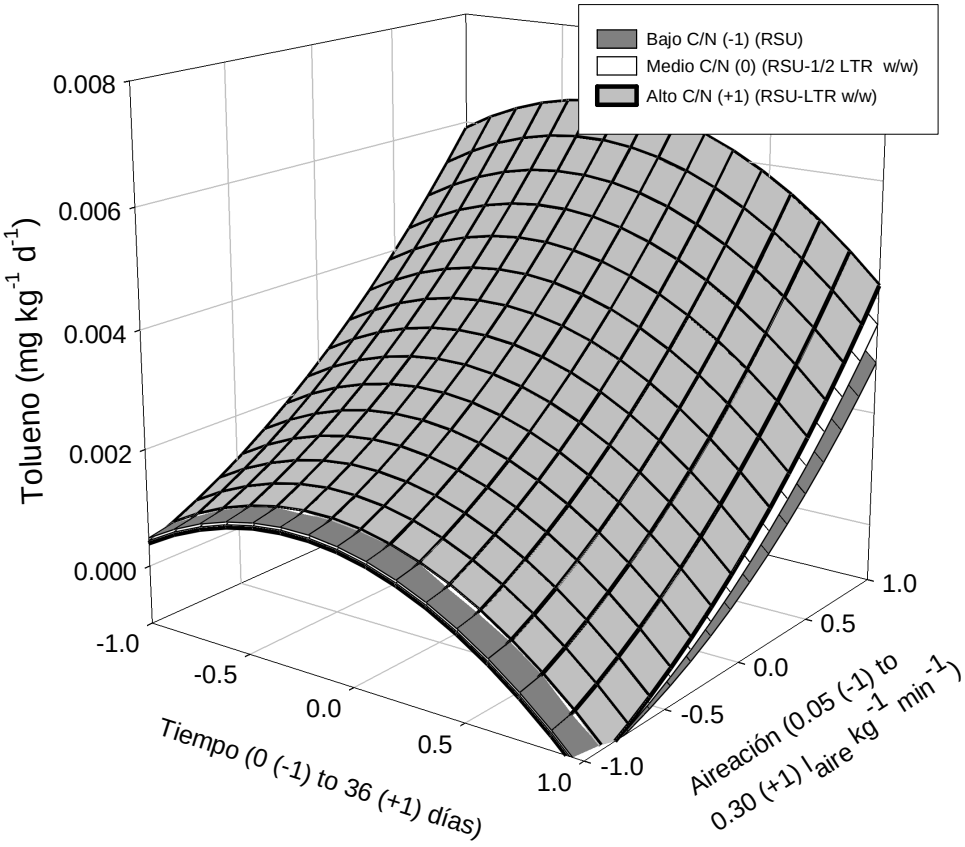


Figura 4.21. Evolución del tolueno en función de las tres variables dependientes.

En este sentido, similar a lo encontrado en anteriores compuestos, se han encontrado las altas concentraciones de ambos compuestos en las etapas iniciales del compostaje. Como ocurrió en el resto de los compuestos estudiados, los valores altos de fenol y tolueno se detectaron bajo niveles de aireación alta. En este caso, los valores más altos se detectaron en los reactores de alta relación C/N para ambos compuestos. En las fases finales del proceso, el análisis de los datos demostró una disminución en las concentraciones de fenol emitidas a los niveles más altos de aireación, pero el nivel de disminución, sin embargo, no llega a alcanzar valores despreciables en los reactores con niveles de alta aireación. Con respecto al tolueno la elevación de las concentraciones fue observada en condiciones termófilas, más tarde que el resto de los compuestos. Esto podría ser debido al hecho de que el tolueno es un producto de degradación de la biomasa (Komilis et al 2004.). Tras este incremento, se detectó una disminución progresiva al final de la fase mesófila. Se han observado aumentos en los valores de emisión al aumentar las tasas de aireación, similares a los encontrados para los valores de fenol.

Los sulfuros son ejemplos de compuestos que causan olores a bajas concentraciones de estos componentes (Tsai y col., 2008). La evolución del disulfuro de dimetilo emitido en las condiciones de compostaje seleccionadas se muestra en la Figura 4.22.

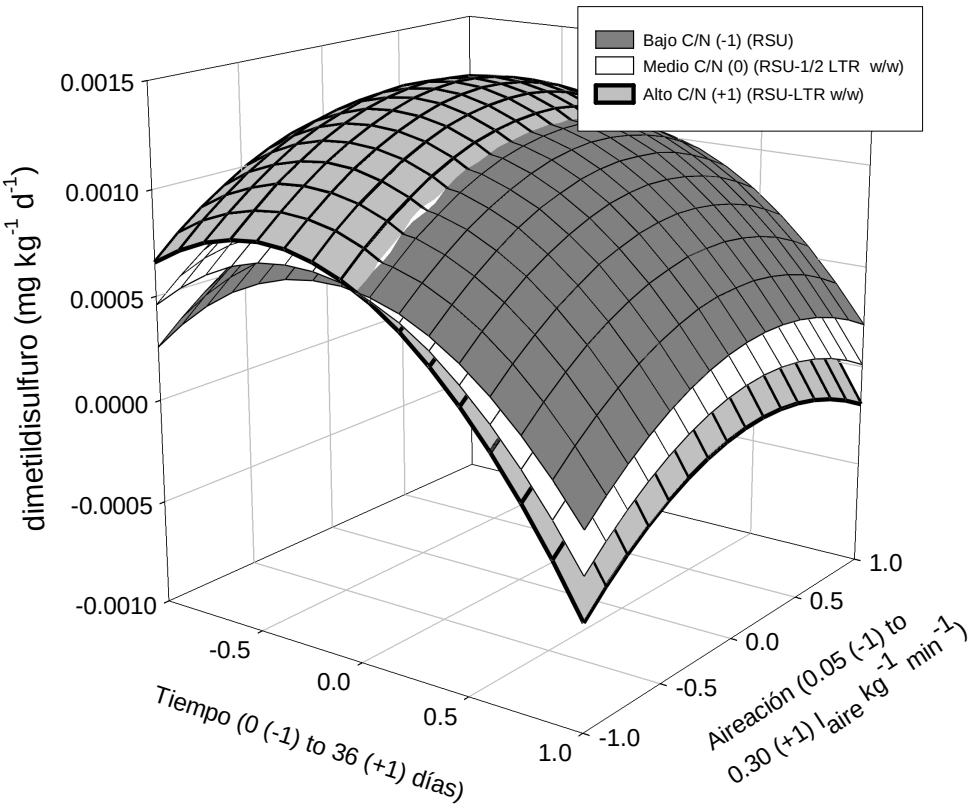


Figura 4.22. Evolución del disulfuro de dimetilo en función de las tres variables dependientes.

Valores máximos en la emisión de disulfuro de dimetilo se han observado al alcanzarse la fase termófila. Esto podría atribuirse a la subida de la temperatura (Fig. 4.15), lo que indica que los microorganismos al degradar la materia orgánica producen una disminución de oxígeno en el medio. En las condiciones ensayadas, se han encontrado los valores más altos bajo los niveles de aireación medio. Los compuestos orgánicos volátiles emitidos, tales como alcoholes, compuestos carbonílicos, ésteres y éteres se emitían principalmente durante la etapa de compostaje inicial, mientras que los compuestos orgánicos volátiles de azufre (principalmente sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo), producidos en condiciones anaeróbicas en las pilas de compostaje, son originados por falta de aireación y se emiten principalmente durante la fase termófila (Pagans y col., 2006b). En los reactores estudiados, después de la fase termófila, se ha encontrado un descenso progresivo hasta valores estadísticamente insignificantes (valores negativos en el modelo) que se detectaron al final del compostaje.

4.5 OPTIMIZACIÓN DEL COMPOSTAJE DE RSU PARA MINIMIZAR LOS COV EMITIDOS

4.5.1 INTRODUCCIÓN

Entre los compuestos orgánicos volátiles emitidos en compostaje de RSU se han identificado más de 110 compuestos olorosos en las instalaciones de compostaje y en el aire alrededor de estas áreas (Eitzer, 1995, Komilis *y col.*, 2004, Bruno *y col.*, 2007). Los problemas de olores se pueden reducir mediante la prevención de la generación de estos compuestos, por dilución o por tratamiento del aire para reducir su carácter ofensivo. Sin embargo, antes de abordar las técnicas para reducir la emisión a la atmósfera, lo primero que debe tenerse en cuenta es que la generación de compuestos orgánicos volátiles y olores se puede prevenir y reducir al mínimo a través de una gestión adecuada. Ya se ha comprobado la dependencia de los olores o compuestos orgánicos volátiles en el sistema de compostaje y de ciertos parámetros de compostaje (Müller, *y col.*, 2004 a,b, Schlegelmilch *y col.*, 2005, Bueno *y col.*, 2008, Cadena *y col.*, 2009), sin embargo, se han encontrado pocos datos bibliográficos sobre la influencia de los parámetros de compostaje en los compuestos orgánicos volátiles emitidos durante el proceso de compostaje de RSU sin aditivos.

4.5.2 OBJETIVOS

La humedad y la aireación son los dos parámetros principales de operación, fácilmente susceptibles de cambio, para alcanzar óptimos tanto en la eficiencia del proceso como en la calidad del producto final. De esta manera, este trabajo tiene como objetivo encontrar los valores óptimos para la aireación y humedad con el fin de minimizar los principales compuestos emitidos durante el proceso de compostaje de RSU sin aditivos.

4.5.3 MODELIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS EMITIDOS

4.5.3.1 Diseño experimental y selección de niveles de las variables estudiadas

La humedad y la aireación utilizados en el diseño factorial fue de 40, 55 y 70% de humedad y de 0.05, 0.175 y 0.3 L_{aire} kg^{-1} min^{-1} para la aireación (Tabla 4.17). La combinación de centrales para el diseño experimental fue el siguiente:

aireación 0.15 L_{aire} kg^{-1} min^{-1} y la humedad del 55%. El tiempo de compostaje se consideró como variable independiente en el modelo. Temperatura y compuestos orgánicos volátiles se consideraron como variables dependientes.

Tabla 4.17. Diseño factorial de dos variables utilizado en la experiencia con RSU.

Reactor	Niveles de Aireación y humedad	Aireación (L_{air} kg^{-1} min^{-1})	Humedad (%)
1	-1, +1	0.050	70
2	+1, -1	0.300	40
3	+1, +1	0.300	70
4	-1, 0	0.050	55
5	+1, 0	0.300	55
6	0, -1	0.175	40
7	0, +1	0.175	70
8	0, 0	0.175	55

4.5.3.2 Evolución de los COVs seleccionados

Los terpenos son los compuestos orgánicos volátiles más comunes emitidos en las instalaciones de compostaje de RSU (Eitzer, 1995, Defoer *y col.*, 2002). La elevada presencia de terpenos en los RSU puede ser explicada como producto de la biodegradación de materia vegetal. Alcanos y aromáticos también han sido detectaron en el compostaje de papel (Bruno *y col.*, 2007, Tsai *y col.*, 2008). Los sulfuros pueden ser el resultado de la descomposición biológica anaeróbica. Se realizó la modelización de estos compuestos, seleccionados como más representativos del proceso de compostaje de RSU, para evaluar la influencia relativa de las variables sobre la evolución de estos compuestos en el proceso de compostaje.

Se encontraron significativas concentraciones de Limoneno (Figura 4.23) y β-pineno (Figura 4.24), respecto al resto de compuestos orgánicos volátiles estudiados. Aunque, tras los momentos iniciales del proceso se observa una disminución progresiva de ambos compuestos en las diferentes mezclas.

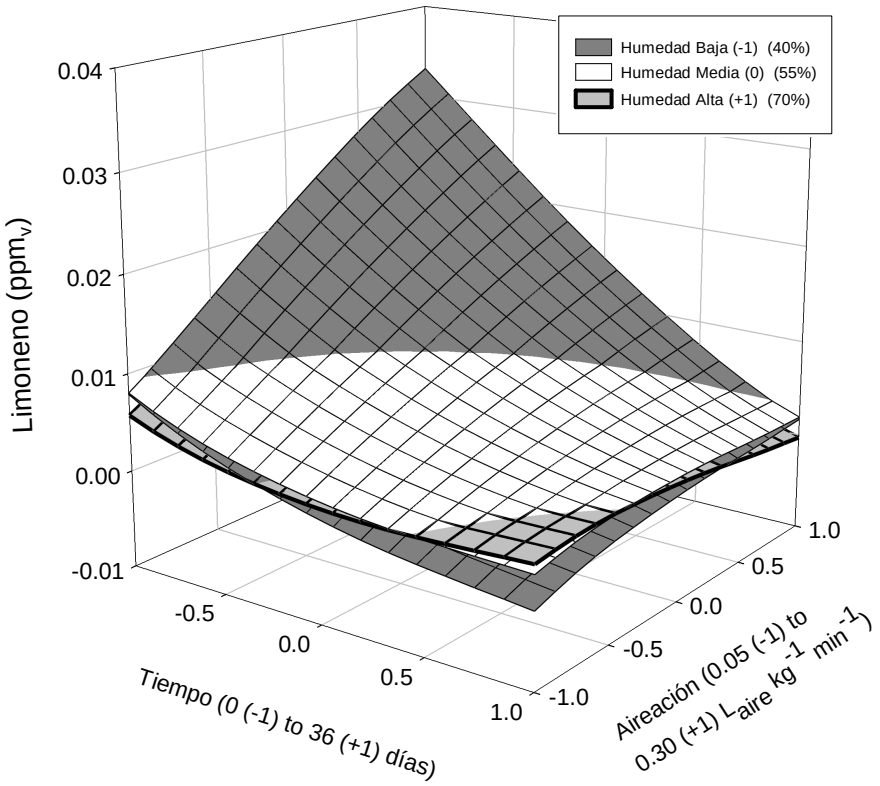


Figura 4.23. Evolución del Limoneno en función de las variables independientes estudiadas.

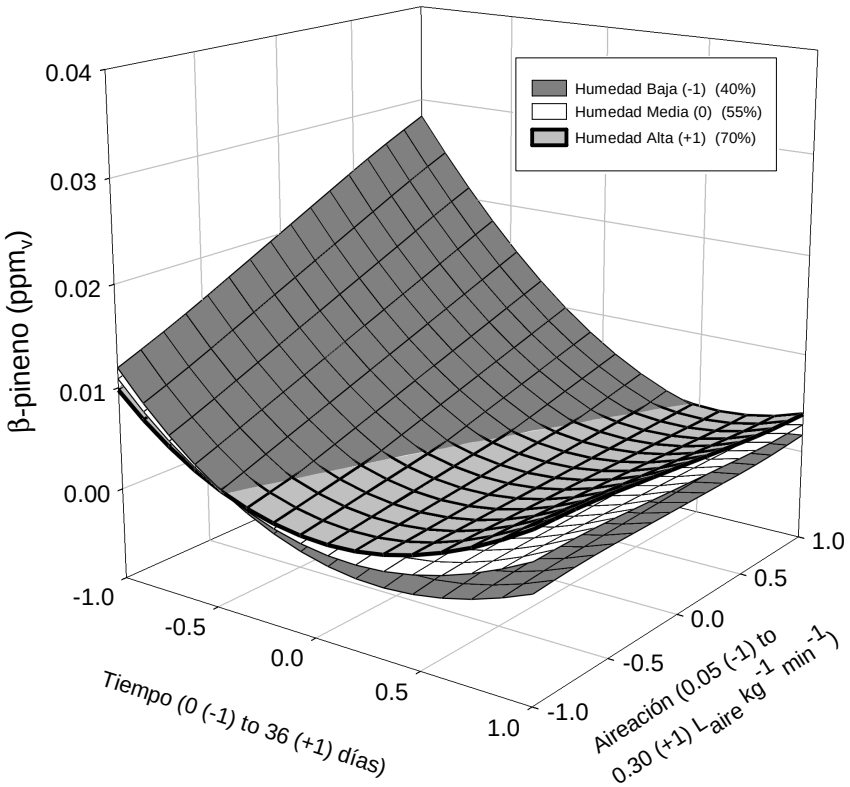


Figura 4.24. Evolución del β–pineno en función de las variables independientes estudiadas.

La disminución fue en general más rápida en el caso de β-pineno (Figura 4.24). En las etapas iniciales de compostaje, un alto contenido para ambos se ha detectado en los reactores con bajo contenido de humedad. Sin embargo, después de 15 días de compostaje, la concentración de ambos compuestos es muy baja. Las emisiones de ambos compuestos eran más dependientes de la aireación que del contenido de humedad.

Entre las cetonas emitidas en el compostaje, la 2-butanona (Figura 4.25) podría ser el componente más importante (Fricke *y col.*, 2005) y ha sido clasificada como uno de los más importantes compuestos orgánicos volátiles que causan el olor en los procesos de compostaje (Tolvanen *y col.*, 2005). En general los contendidos de 2-butanona disminuyeron con el tiempo para todas las mezclas y después de 15 días de compostaje los niveles de 2-butanona eran casi insignificantes. Bajo condiciones de baja aireación, el contenido de humedad no produce efectos significativos en la variación de la emisión de 2-butanona. Este efecto si es significativo bajo altas tasas de aireación. Por lo tanto, la tasa de disminución en la emisión de este compuesto fue mayor bajo altas humedades que frente a contenidos de humedad media-baja.

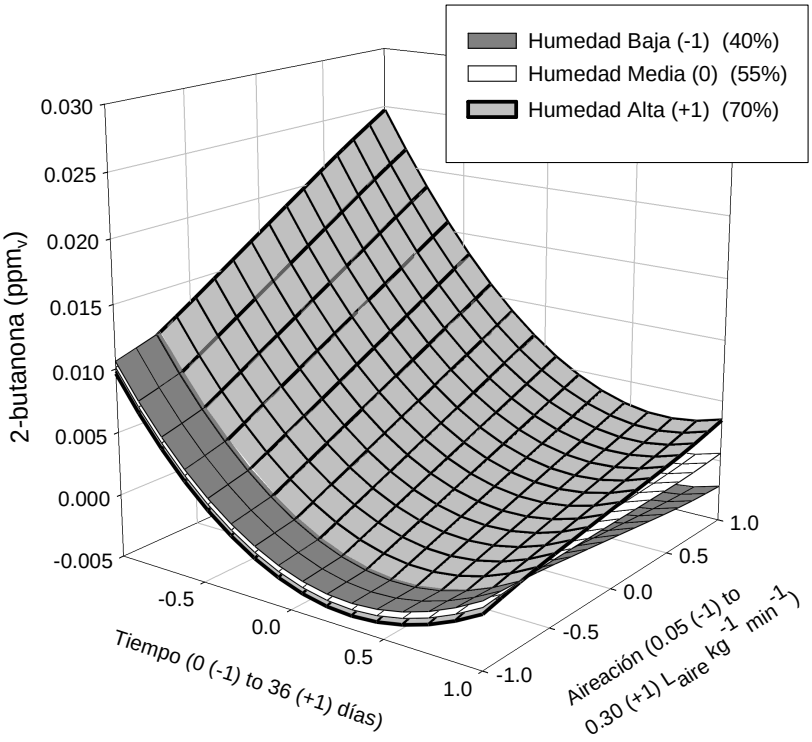


Figura 4.24. Evolución de 2-butanona en función de las variables independientes estudiadas.

El undecano (Figura 4.25) es un producto de degradación típico del compostaje (Pierucci *y col.*, 2005). Este compuesto sufrió un incremento de su emisión durante la fase de termófilos y luego disminuyó a valores muy bajos a los 30 días de compostaje en toda la gama de humedades y aireación a prueba. Los valores más altos se encontraron bajo altos contenidos de humedad y altas tasas de aireación. En las tasas bajas de aireación, las variaciones de humedad no tuvieron efecto significativo en la variación de las emisiones de este compuesto, sin embargo bajo una tasa de aireación alta, la humedad tuvo una gran influencia, siendo su emisión más elevada bajo altas humedades.

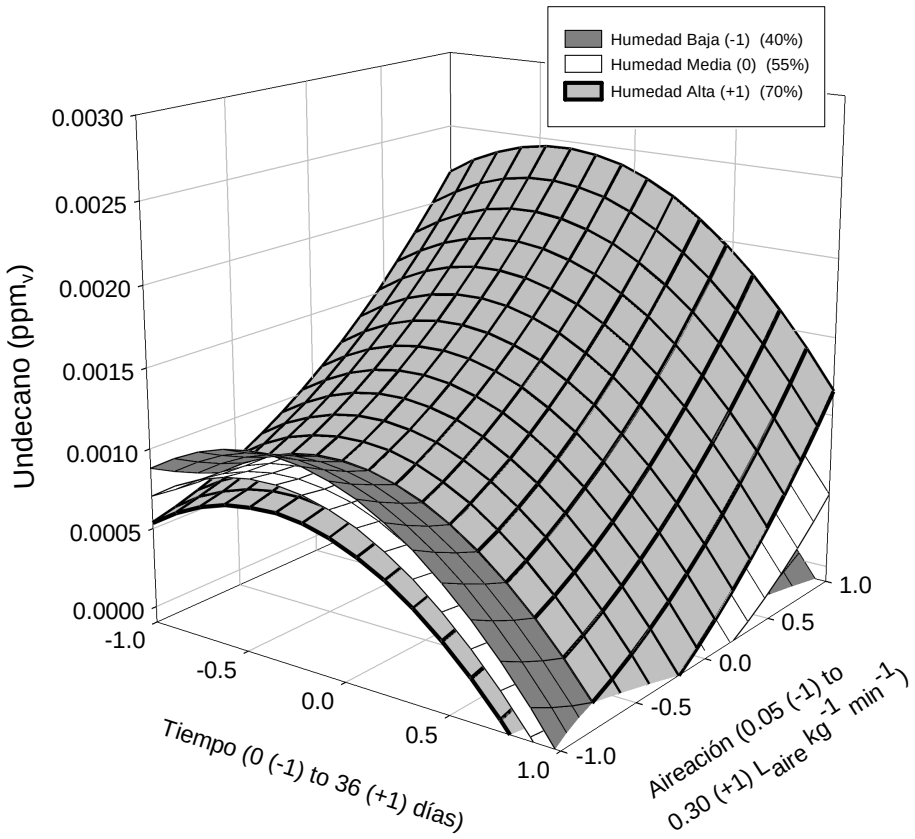


Figura 4.25. Evolución del undecano en función de las variables independientes estudiadas.

También fenol y tolueno son, a menudo, detectados en concentraciones relativamente altas en procesos de compostaje (Deipser, 1994, Bruno *y col.*, 2007). La evolución de fenol y tolueno emitida en las condiciones de abono seleccionada se muestra en las Figuras 4.26 y 4.27 respectivamente.

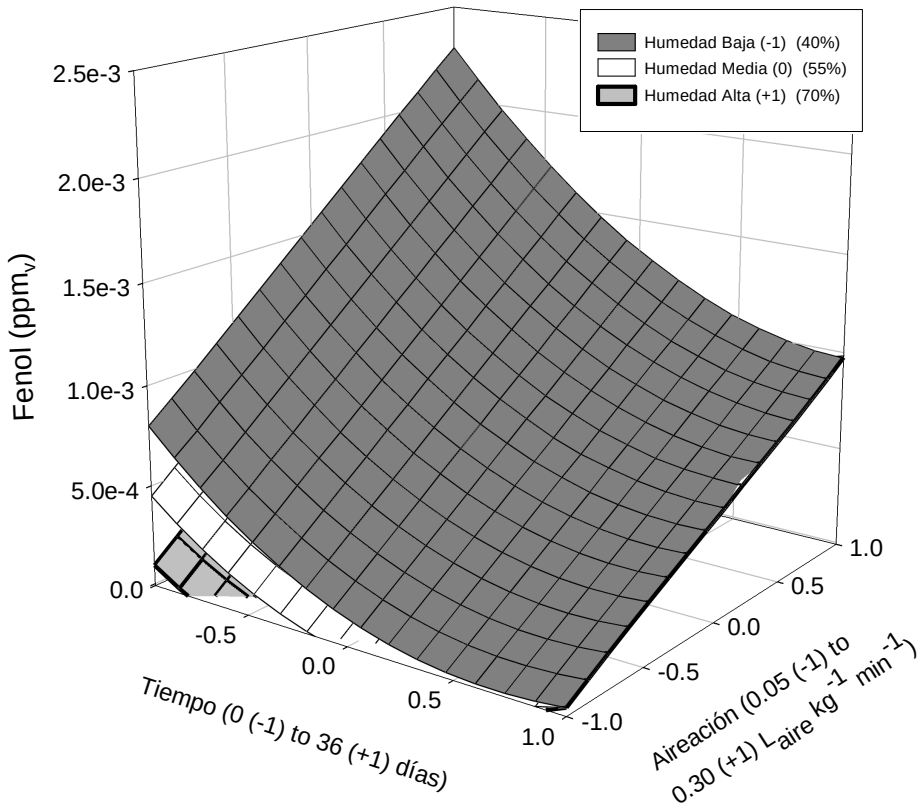


Figura 4.26. Evolución de fenol en función de las variables independientes estudiadas.

Los valores de las emisiones de fenol disminuyeron con el tiempo de compostaje. De la Figura 4.26, se deduce que para este compuesto, las emisiones fueron menores bajo altos contenidos de humedad en las mezclas, aunque el principal factor que afecta a estas emisiones es la aireación, los valores más altos se encontraron en las tasas de aireación alta. Al final del proceso valores similares se encontraron para todas las mezclas, independientemente de las tasas de aireación.

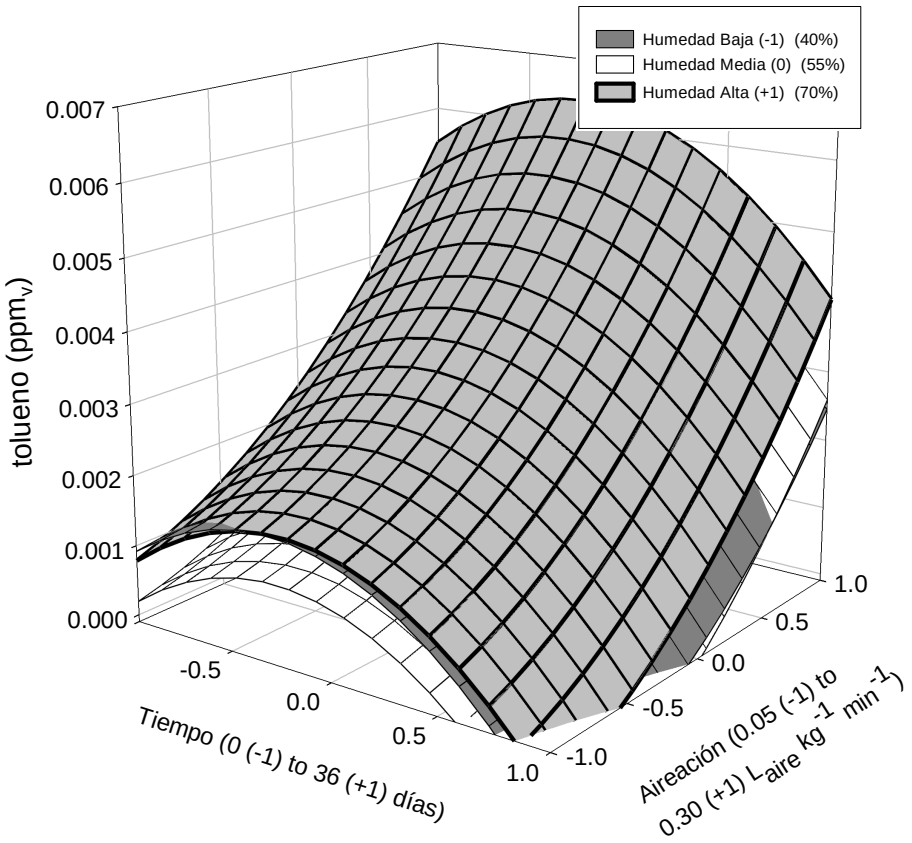


Figura 4.27. Evolución del tolueno en función de las variables independientes estudiadas.

Las emisiones de tolueno fueron mayores en la fase más activa del proceso de compostaje. Como ocurrió en el resto de compuestos estudiados, las emisiones fueron superiores a niveles de aireación alta y alto contenido de humedad. En particular, la aireación tuvo una gran influencia en las emisiones, fundamentalmente bajo tasas de aireación alta, siendo revelador que, bajo estas condiciones, los valores de emisión de tolueno fueran aún significativas al final del experimento. Sin embargo, valores cercanos a cero se encuentran en condiciones de baja aireación.

La evolución de los compuestos orgánicos de azufre emitido (disulfuro de dimetilo y sulfuro de dimetilo) se muestra en las Figuras 4.28 y 4.29.

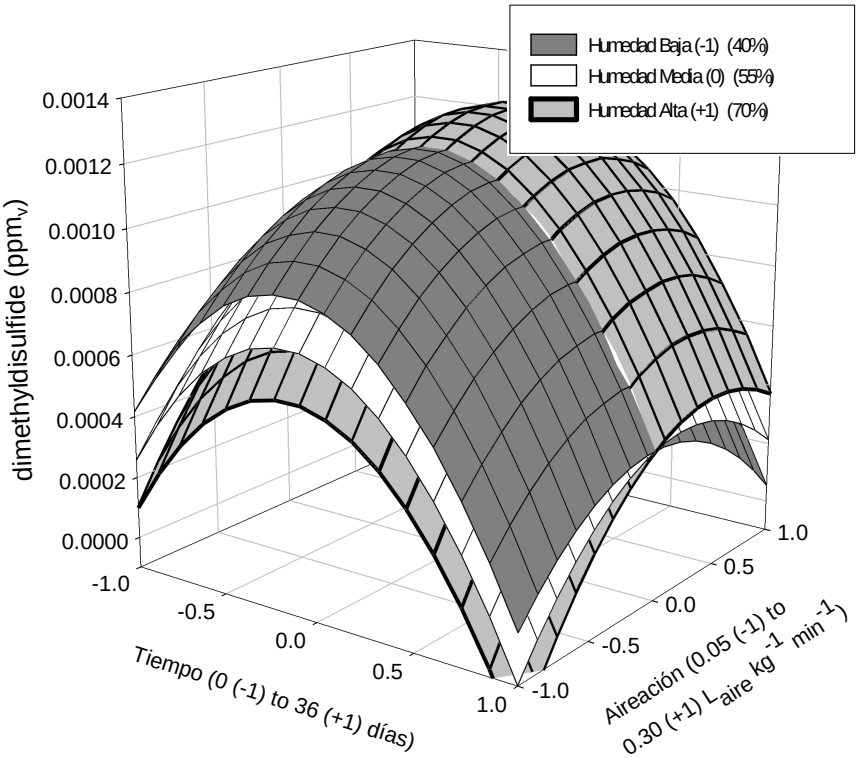


Figura 4.28. Evolución del disulfuro de dimetilo en función de las variables independientes estudiadas.

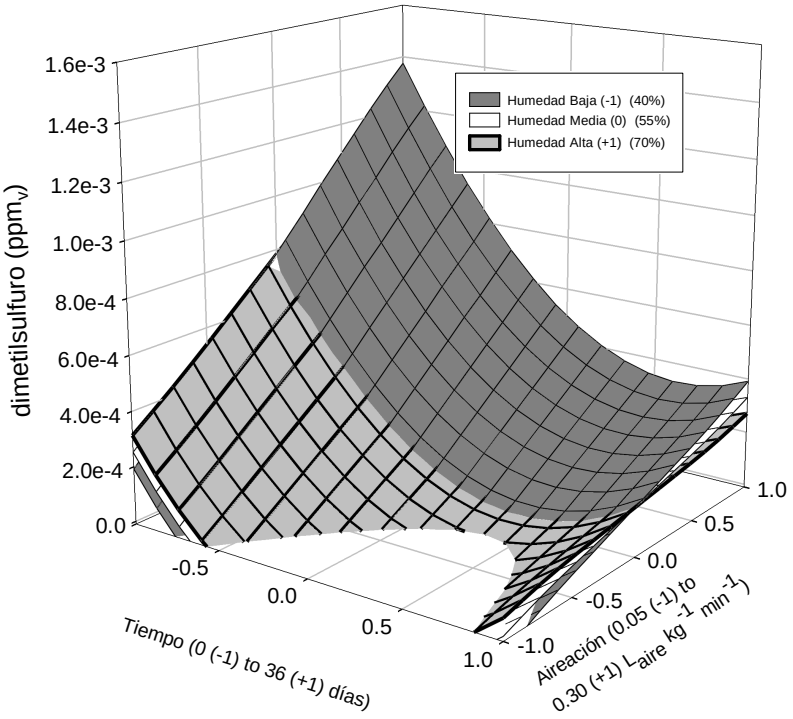


Figura 4.29. Evolución del sulfuro de dimetilo en función de las variables independientes estudiadas.

Inicialmente, para el disulfuro de dimetilo, se observó un gran incremento en las emisiones (Figura 4.28), este incremento podría atribuirse a la subida de la temperatura, que indica una alta concentración de microorganismos para degradar la materia orgánica de los residuos, por lo que se puede haber producido una disminución de oxígeno en la masa. En estas condiciones, los valores más altos de emisiones han sido encontrados bajo niveles de aireación medios. En este sentido se ha encontrado que los compuestos orgánicos volátiles de azufre producido a partir de las condiciones anaeróbicas en las pilas de compostaje, debido a la aireación (incompleta o insuficiente) se emitían principalmente durante la fase termófila (Hamacher, 2003, Pagans *y col.*, 2006). Después de la fase termófila, se muestra un descenso progresivo hasta valores insignificantes (valores negativos en el modelo) que se detectaron a fines de compostaje.

En el caso del sulfuro de dimetilo los valores máximos se detectaron en el inicio del proceso, tras esto, se observa una progresiva disminución hasta valores no significativos al final del proceso de compostaje.

En general, ambos compuestos eran más dependientes de la aireación que del contenido de humedad de las mezclas.

4.6 APLICACIÓN DE LA NARIZ ELECTRÓNICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE COVs EMITIDOS EN EL COMPOSTAJE DE RSU.

4.6.1 INTRODUCCIÓN

La gestión de RSU es uno de los problemas mundiales más importantes y está en continuo crecimiento. El compostaje ha demostrado ser una de las maneras más eficientes y eficaces para gestionar estos residuos (Haug, 1993, CE, 2008, López y col., 2010). A pesar de que el compostaje puede ser considerado ecológico siempre se asocia con compuestos de olor y emisiones de COVs. A pesar de existir normas de normas de buena gestión, las emisiones de olores puede ser inevitables debido a las limitaciones prácticas, tales como insuficiencia de las medidas de control, inadecuada gestión de las materias primas o tiempo de actividad de la instalación (Gage, 2003). De hecho, la emisión de olores es quizás el problema más grande y más difícil al que la industria del compostaje tiene que enfrentarse.

En este sentido, un correcto y rápido análisis puede dar lugar a una rápida respuesta en el control del olor si se conocen las causas de su generación. Entre las técnicas analíticas más utilizadas está la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) (Schegelmilch y col., 2005, Bruno y col., 2007, Tsai y col., 2008). Sin embargo, este método es lento y costoso, especialmente cuando se utiliza con fines de análisis de rutina. En el marco de los sistemas de control de calidad de las instalaciones de manejo de los RSU, se hace necesario un análisis en tiempo real. Además, se necesita un método que pueda proporcionar una manera rápida, objetiva y automatizada de caracterizar los olores y/o COVs durante el proceso y para el producto final, que contribuirá en gran medida a alcanzar el control necesario. En ese sentido, la tecnología de nariz electrónica (e-nariz) cumple con estos requisitos, asegura de que se pueden lograr resultados reproducibles y puede complementar los métodos tradicionales para el control de calidad en el compostaje (Craven et al, 1996; Harper, 2001).

Han sido encontrados diversos ejemplos de aplicaciones de la nariz electrónica en los casos de contaminación ambiental (Baby y col., 2000, Dewettinck y col., 2001, Barisci y col., 2002, Ampuero y Bosset, 2003, Fernandes y Gomes, 2008, Wilson y Baietto de 2009, Romain y col., 2009) y en los

procesos de compostaje o instalaciones de tratamiento de RSU (Romain y col., 2005, Nicolas y col., 2006, Micone y col., 2008, D'Imporzano y col., 2008, Vivola y col., 2008), que se han desarrollado en los últimos años.

4.6.2 OBJETIVOS

El objetivo de este estudio fue evaluar el uso de una nariz electrónica como método on-line, rápido y no destructivo para cuantificar los principales COV producidos en el compostaje de RSU con podas. Para comprobar la validez, se estudió los COV emitidos por medio de dos métodos de análisis diferentes. El primer método utilizado fue la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), capaz de separar e identificar los compuestos volátiles particulares presentes en cada reactor de compostaje. El segundo método era una nariz electrónica que analiza el perfil de volátiles de los reactores.

4.6.3 ELABORACIÓN DE PATRONES PARA LA NARIZ ELECTRÓNICA

Para realizar la correlación de datos estadísticos, las medidas de e-nariz fueron tomadas al mismo tiempo que las muestras obtenidas por GC-MS.

El conjunto de sensores de la e-nariz produce 10 datos por muestra y por segundo. Estos conjuntos de datos complejos fueron sometidos a análisis de componentes principales (ACP) como un método de proyección que permite una fácil visualización de la información contenida en los conjuntos de datos y también permite la reducción dimensional (Yu y col., 2007). Entre las técnicas estadísticas utilizadas se seleccionaron t-test, F-test y análisis de correlación, (Faul y col., 2009) para comparar los métodos (muestras pareadas) sobre las medidas reales (GC-MS) y estimadas (nariz electrónica). Se consideró un nivel de significación de 0.05 en la t de Student para la significación estadística de las diferencias.

Para la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles de los datos de la nariz electrónica se utilizaron algoritmos basados en mínimos cuadrados parciales (PLS). Las concentraciones de COVs determinados por GC-MS se introdujeron para la formación de la matriz de PLS. Como segundo paso, las muestras se consideraron desconocidas y se modeliza utilizando la matriz PLS con el fin de calcular su equivalente para cada COV. Ambos algoritmos ACP y

PLS se llevaron a cabo con WinMuster software (WinMuster 1.6.2.7. Airsense Analytics GmbH, 2008).

La creación de un patrón adecuado de identificación y reconocimiento de las muestras es probablemente el paso clave para una correcta utilización de la e-nariz. Para el estudio y elaboración del patrón externo y agrupación de las muestras en componentes principales, se han de utilizar tres patrones como mínimo para una óptima correlación con el menor número de datos posibles. Como patrones se utiliza compost dopado con cantidades conocidas de cada una de los compuestos seleccionados.

Entre los compuestos más comunes emitidos se encuentran: ácido acético, acetona, benceno, butanol, butanona, decano, dodecano, acetato de etilo, los derivados del benceno, hexano, limoneno, metil-sulfuros, naftaleno, pentenos pinenos, estireno, tetracloroetileno, tolueno, xileno y undecano. Entre los compuestos que se encuentran, 6 COV fueron objeto de comparación GC-MS/e-nariz y cuantificación en este estudio. Estos compuestos orgánicos volátiles fueron seleccionados porque representan algunas de las familias más abundantes de los compuestos indicados anteriormente y porque se detectan con buena sensibilidad por GC-MS en nuestras condiciones. Por otra parte, son representativas de algunas clases importantes de compuestos con alto impacto por olores (Bruno y col., 2007). Los compuestos orgánicos volátiles seleccionados fueron: limoneno (número CAS 95327-98-3), β-pineno (Número CAS: 80-56-8), 2-butanona (Número CAS: 78-93-3), undecano (CAS Número: 61193 -21-3), tolueno (Número CAS: 50646-98-5), y dimethyldisulfide (DMDS, Número CAS: 68920-64-9). Los tres patrones se analizaron por separado en las tres fases habituales de compostaje (inicial, termófila y mesófila). Como cero se utilizaron muestras de aire limpio.

El estudio del conjunto de datos completos, incluyendo juntas las muestras correspondientes a las tres fases de compostaje, no ha permitido encontrar una matriz de reconocimiento de patrones adecuados para todas las etapas del proceso de compostaje. Esto puede ser debido a las diferencias entre los gases emitidos a través del proceso de compostaje (Tsai y col., 2008). Para obtener máxima diferenciación entre los grupos (compuestos orgánicos volátiles seleccionados y aire) en la optimización de los patrones usados con ACP, ha sido necesario excluir la respuesta del sensor 4 ("hidrógeno") para todas las

fases del proceso de compostaje. Los tres patrones obtenidos (en base a la máxima diferenciación entre compuestos a partir de datos de ACP) representaron el 74.5%, 68.8 y 62.8% de la varianza total inicial para cada fase del compostaje: inicial (Figura 4.30), termófila (Figura 4.31) y mesófila (Figura 4.32) respectivamente. Las líneas internas y externas en los números 1, 2 y 3 representan la desviación estándar para cada componente.

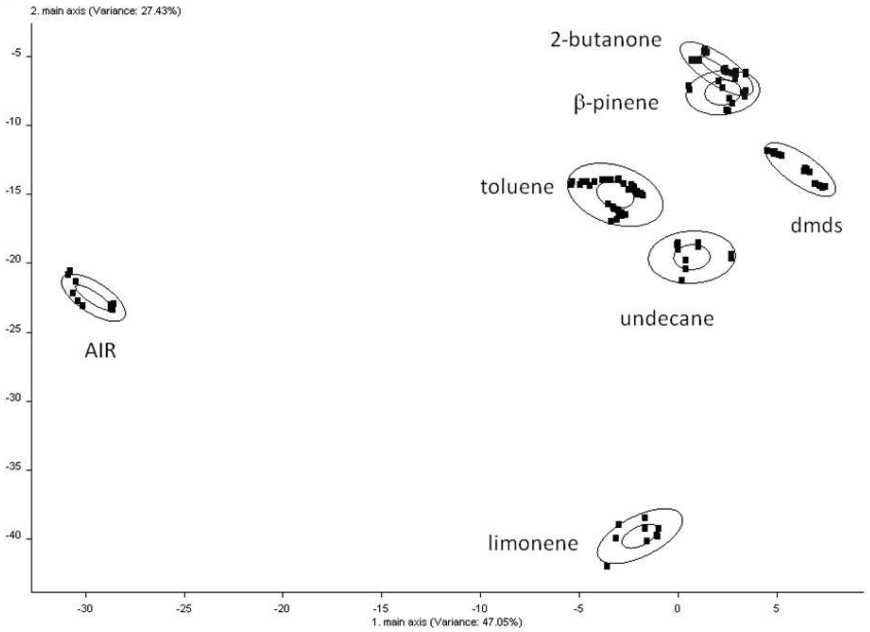


Figura 4.30. Análisis de componentes principales (ACP) patrón de la fase inicial del compostaje.

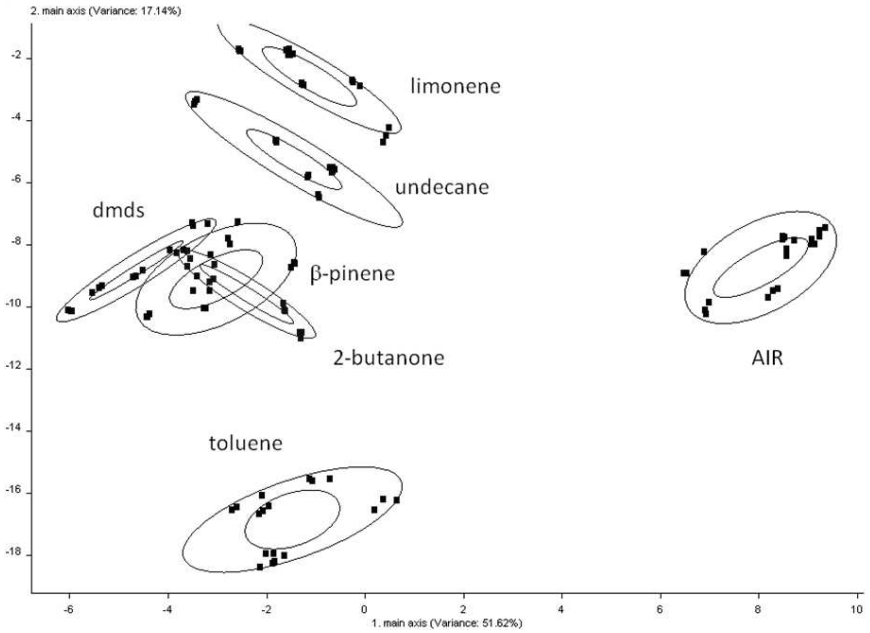


Figura 4.31. Análisis de componentes principales (ACP) patrón de la fase termófila del compostaje.

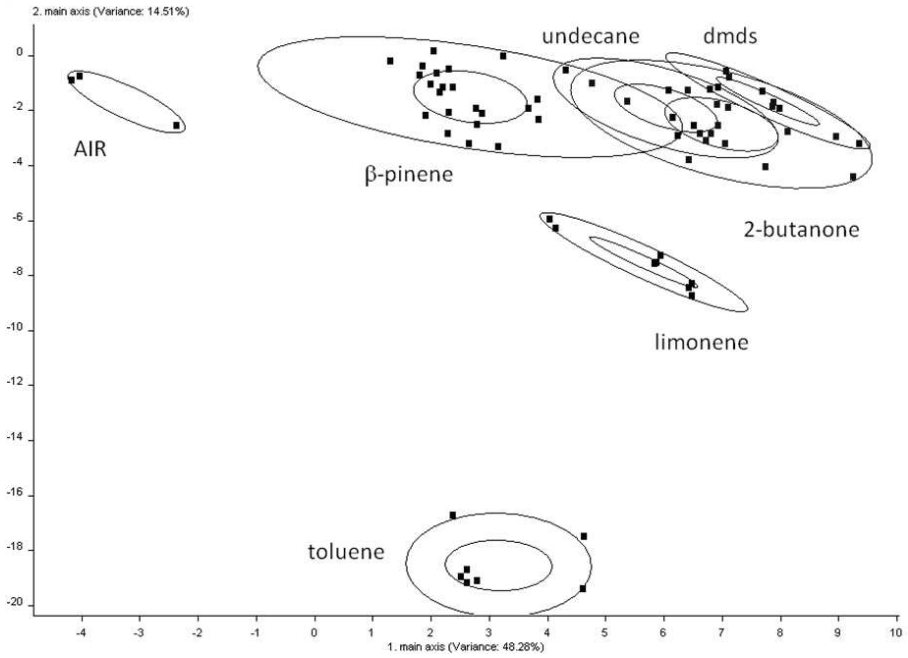


Figura 4.32. Análisis de componentes principales (ACP) patrón de la fase mesófila final del compostaje.

La discriminación entre los compuestos de las muestras fue clara en los patrones de la fase inicial y termófila (Figuras 4.30 y 4.31) (>0.982). Los valores más bajos, en el poder de discriminación, se han encontrado para la fase mesófila final (>0.934). Una posible explicación para estos valores más bajos, es que los gases emitidos durante estas fases son similares a los de aire de referencia es decir, bajo similares concentraciones Gases emitidos-Referencia del aire, menor poder de discriminación.

La Figura 4.30 muestra que la diferenciación entre los compuestos se distribuyó entre los dos componentes principales, que representaron el 47.1% de la varianza en el primer componente principal (eje X) y un 27.4% en el segundo componente (eje Y). El primer componente (eje X), ofrece una buena separación entre las muestras de aire limpio y las muestras de compuestos orgánicos volátiles, además, se observaron diferencias entre el tolueno y el DMDS. El segundo componente (eje Y) puede discernir entre el limoneno, undecano, 2-butanona y β-pineno.

En la fase termófila (Figura 4.31) la diferenciación de los compuestos orgánicos volátiles con respecto al aire de referencia se mantiene en el primer

componente (eje X). De forma similar a lo observado en la Figura 4.30, en esta fase se encuentra, una discriminación de 51.6% de la varianza correspondiente al primer componente principal. El segundo componente (eje Y) explica sólo el 17.1% de la varianza, pero podría permitir la separación de algunas de las muestras de compuestos orgánicos, con la excepción de 2-butanona, β-pineno y DMDS que se superponen.

Finalmente, en el tercer patrón (Figura 4.32) se pudieron observar menores diferencias (sólo aire limpio, limoneno y tolueno aparecieron como clases separadas), debido a la similitud entre los gases emitidos en los reactores y el aire de referencia.

4.6.4 CORRELACIÓN DE VALORES OBTENIDOS PARA CG-MS Y E-NARIZ.

Los valores obtenidos mediante análisis GC-MS de los gases de compostaje (a los 1, 7, 18, 22 y 32 días) se utilizaron, en este estudio, como medidas de referencia para la interpretación y la optimización del reconocimiento de patrones para la e-nariz y la cuantificación de los compuestos. La composición correspondiente de los distintos COV estimados se calcularon usando el algoritmo PLS a partir de los datos obtenidos por los sensores de la nariz electrónica y las medidas de referencia obtenidas por GC-MS.

La evolución y comparación durante el compostaje de los compuestos seleccionados tanto por GC-MS y los determinados por la nariz electrónica se representan en las Figuras 4.33 a 4.39.

Como se puede observar en la Figura 4.33, la concentración de 2-butanona disminuye durante el compostaje en todos los reactores estudiados. Concretamente se produce una disminución de concentraciones entre 2.5-1 ppmv (por e-nariz) a valores cercanos al 0.1 ppmv (por GC-MS). Un fuerte descenso se observó en el periodo inicial del proceso. El descenso fue menos marcado en para las fases más avanzadas del proceso de compostaje. El compostaje de la mayoría de los sustratos se caracteriza por un período inicial de degradación rápida seguida de un largo período de baja degradación (Haug, 1993). Durante la rápida degradación microbiana inicial compuestos orgánicos volátiles, tales como 2-butanona se generan con mayor intensidad.

La concentración calculada de 2-butanona a partir de las señales de la nariz electrónica mostraron la tendencia a la baja durante las etapas iniciales del

compostaje aunque los valores finales calculados (<0.5 ppmv) fueron mayores que los medidos. En general, las predicciones de los valores calculados mostraron una mayor variabilidad que los obtenidos por GC-MS, en especial durante la fase inicial del compostaje aunque el error siempre es menor del 10%.

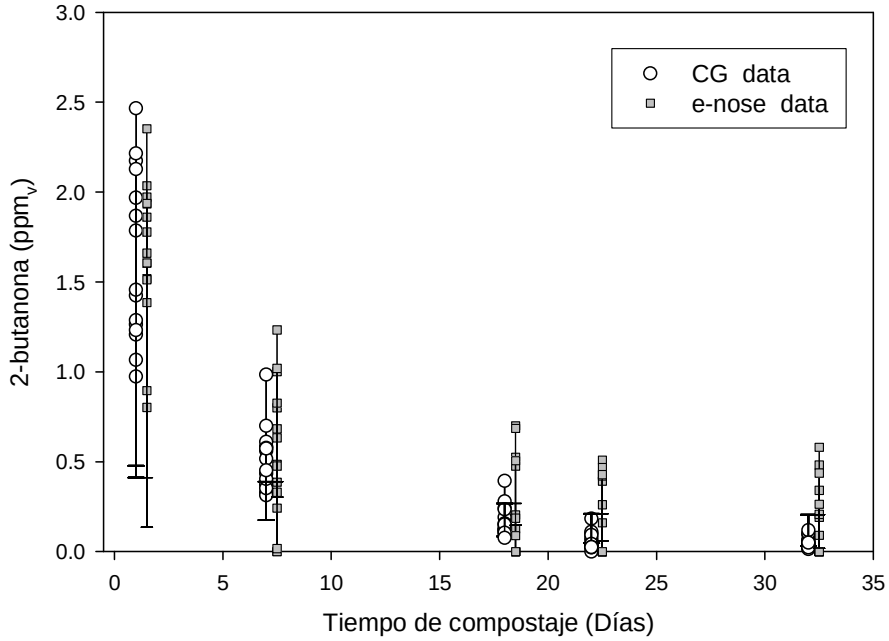


Figura 4.33. Comparación entre los datos de 2-butanona medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

Terpenos como el limoneno están presentes en el material vegetal y se emiten en el compostaje desde el primer momento. El contenido de limoneno (Figura 4.34) se redujo de forma continua durante el compostaje para todos los reactores. Al final del proceso se alcanzan valores prácticamente nulos. La tendencia a la baja también fue encontrada en los valores calculados por la nariz electrónica aunque los valores de esta suponen una sobreestimación sobre los obtenidos por cromatografía al final del proceso de compostaje.

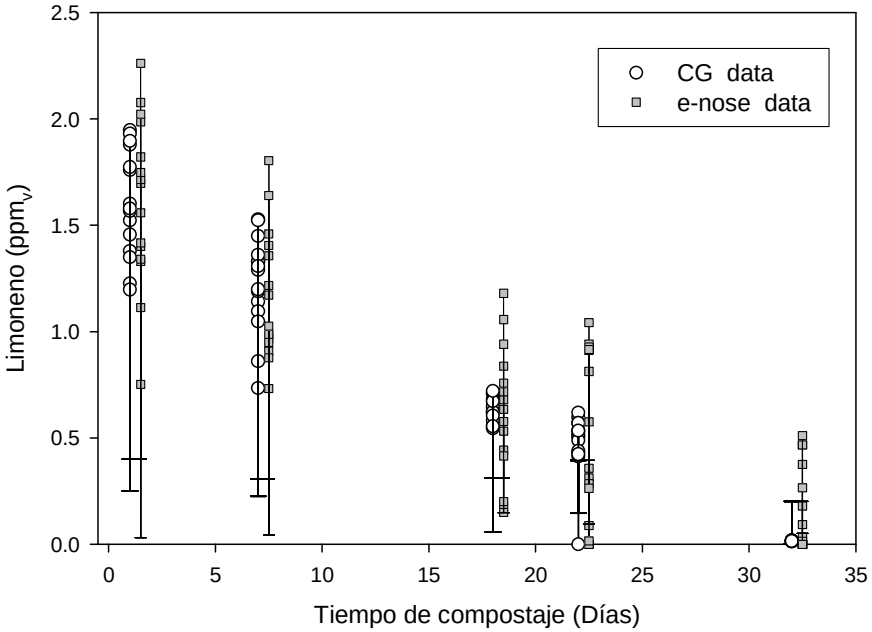


Figura 4.34. Comparación entre los datos de limoneno medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

La evolución de dimetil disulfuro (DMDS) emitido durante el compostaje se muestra en la Figura 4.35. En general, la concentración de DMDS aumentó durante el compostaje termófilo (día 7). Después de este periodo se observó un descenso continuo de la concentración de DMDS. Para este compuesto, la nariz electrónica también sobreestimó la concentración DMDS durante la etapa termófila hasta el fin de compostaje.

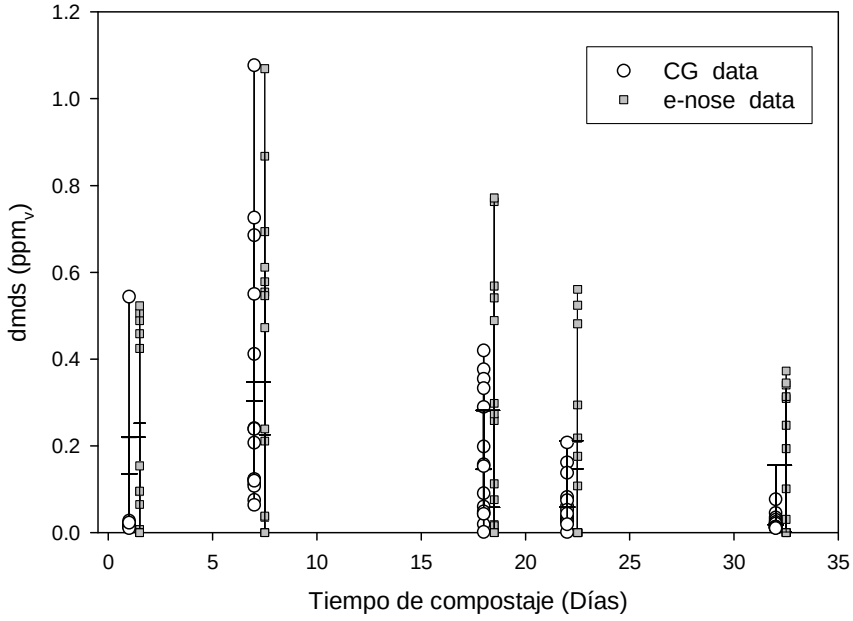


Figura 4.35. Comparación entre los datos de dimetil disulfuro medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

También el tolueno es un producto de degradación de la biomasa (Komilis y col. 2004), y a menudo se detecta en concentraciones relativamente altas en los procesos de compostaje (Bruno y col., 2007). La evolución del contenido de tolueno (Figura 4.36) fue similar a la observada para el contenido DMDS, pero en este caso el pico de emisión se retrasó hasta el día 18 y la disminución fue menos pronunciada. En este caso el patrón seleccionado para la estimación del tolueno también sobreestimó el contenido de tolueno durante todo el proceso.

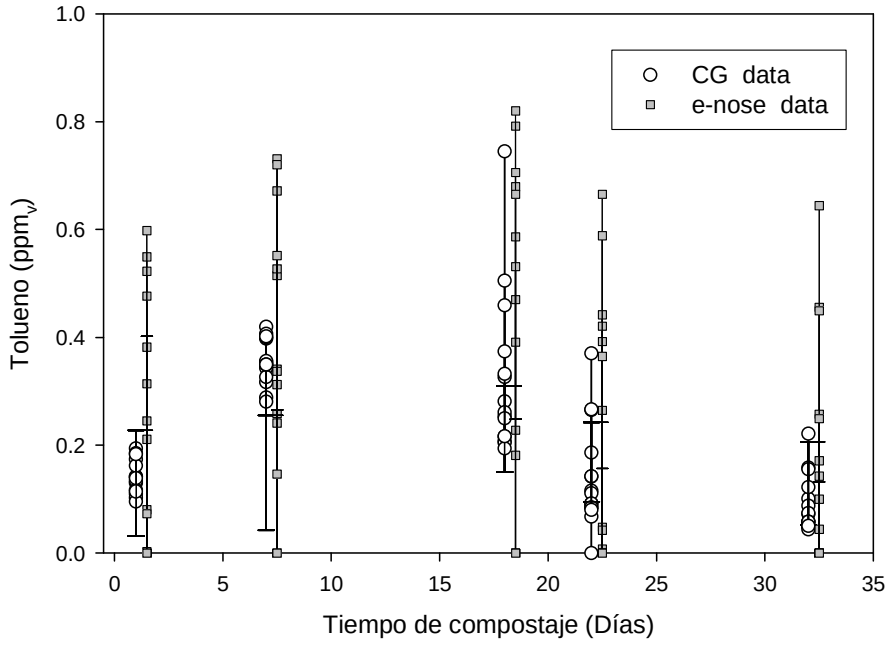


Figura 4.36. Comparación entre los datos de tolueno medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

La Figura 4.37 muestra la evolución de los contenidos de β-pineno. Esta evolución fue similar a la de limoneno (Figura 4.34), ya que ambos son terpenos. El rango de concentraciones de ambos compuestos en el compostaje fue similar, pero para el β-pineno la tasa de degradación fue menor. De hecho, se observan contenidos significativos (aprox. 0.5 ppmv) a finales de compostaje (día 32). En el caso de β-pineno los contenidos calculados a partir de datos de nariz electrónica fueron similares a los contenidos reales.

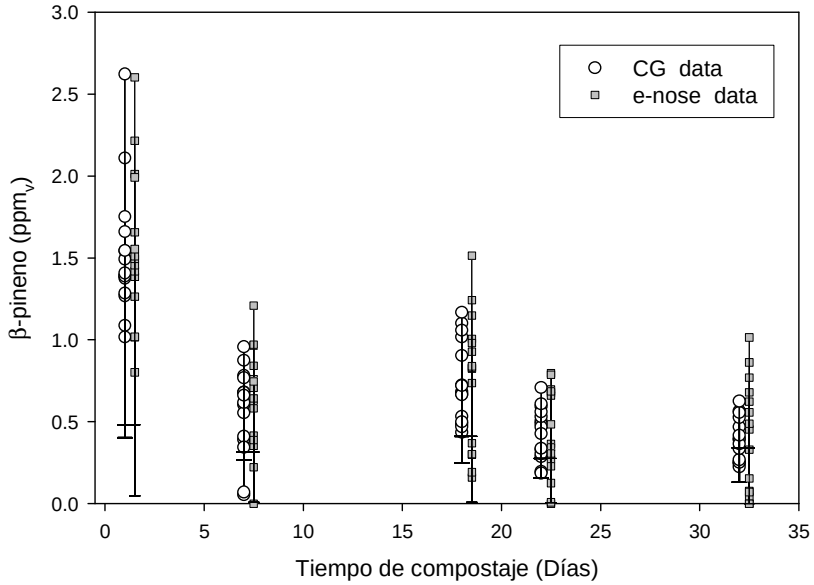


Figura 4.37. Comparación entre los datos de β-pineno medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

También el undecano muestra una evolución (Figura 4.38) similar al resto de los compuestos estudiados. De forma semejante a lo encontrado por Pierucci y col., (2005) altas concentraciones de undecano se han detectado en RSU, aunque se observó una rápida degradación a valores no significativos (inferiores a 0.2 ppmv) que conduce a una rápida desaparición de este compuesto. Los valores calculados por la nariz electrónica son muy superiores (>10%) a los obtenidos por cromatografía en todo el proceso. Por lo que la nariz electrónica no ofrece valores adecuados para este compuesto.

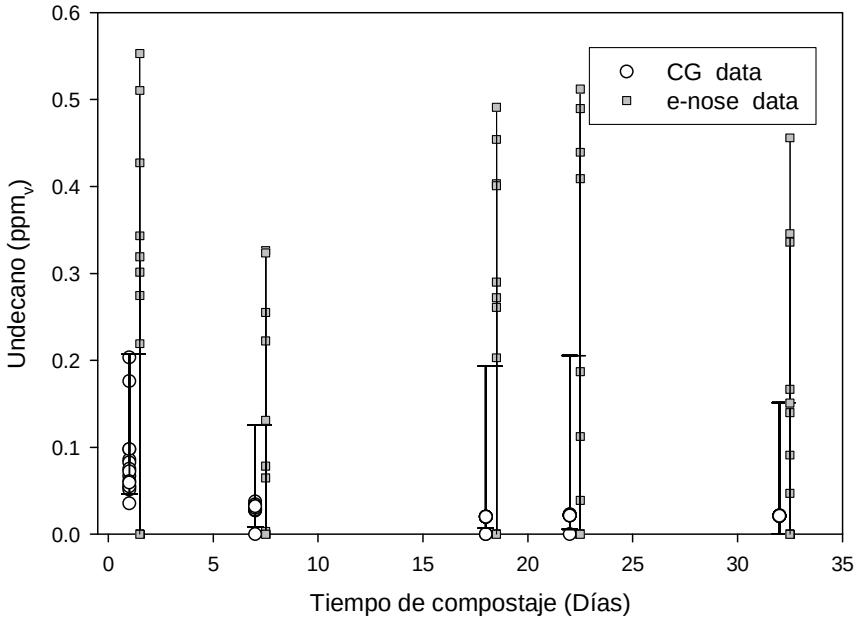


Figura 4.38. Comparación entre los datos de undecano medidos por GC-MS y los calculados por nariz electrónica a lo largo del proceso.

Los resultados anteriores se han estudiado estadísticamente en la Tabla 4.18. Para compararlos se han utilizado distintos métodos estadísticos (t de Student (t-test), F-Snedecor (F-test) y análisis de correlación). En general, como media, la diferencia entre las medias reales y las estimadas están en 0.141 ppmv aunque varía según el compuesto. Por tanto, la nariz electrónica podría ser una herramienta útil para detectar diferencias en la composición de los principales COV de los gases de compostaje.

Tabla 4.18. Resultados obtenidos en los test F-test y t-test[a] entre los pares de datos [b] (Determinación por GC-MS y calculado por nariz electrónica)[c].

		GC-MS		Nariz elect		t	p	F	p
	Días	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.			Varianza	Varianza
2-buta-Nona	1	1.634	0.477	1.657	0.411	-0.140	0.890	1.345	0.586
	7	0.517	0.174	0.542	0.389	-0.228	0.821	5.005	0.005
	18	0.170	0.085	0.233	0.267	-0.867	0.393	9.978	0.000
	22	0.058	0.047	0.176	0.210	-2.121	0.043	10.004	0.005
	32	0.052	0.031	0.173	0.204	-2.267	0.031	22.969	0.005
Dmds[d]	1	0.053	0.136	0.188	0.220	-2.020	0.053	2.615	0.083
	7	0.324	0.303	0.394	0.347	-0.593	0.558	1.307	0.623
	18	0.172	0.146	0.279	0.282	-1.301	0.204	3.744	0.019
	22	0.066	0.059	0.157	0.211	-1.620	0.116	12.881	0.623
	32	0.023	0.018	0.150	0.156	-3.142	0.004	24.780	0.019
Limo-neno	1	1.604	0.252	1.616	0.401	-0.098	0.923	2.526	0.094
	7	1.226	0.226	1.166	0.307	0.605	0.550	1.855	0.260
	18	0.633	0.058	0.620	0.312	0.152	0.880	8.702	0.044
	22	0.477	0.147	0.497	0.395	-0.180	0.858	7.247	0.001
	32	0.015	0.001	0.161	0.201	-2.791	0.009	10.146	0.045
Tolue-No	1	0.141	0.032	0.230	0.228	-1.499	0.145	21.503	0.001
	7	0.356	0.043	0.357	0.256	-0.014	0.989	16.112	0.095
	18	0.322	0.150	0.403	0.310	-0.919	0.366	4.272	0.010
	22	0.140	0.095	0.216	0.243	-1.126	0.270	6.463	0.001
	32	0.090	0.052	0.168	0.206	-1.409	0.170	15.626	0.011
β-pine-No	1	1.530	0.402	1.560	0.481	-0.185	0.855	1.431	0.511
	7	0.563	0.266	0.628	0.315	-0.615	0.544	1.410	0.529
	18	0.742	0.248	0.758	0.411	-0.128	0.899	2.739	0.069
	22	0.435	0.157	0.429	0.275	0.078	0.938	3.098	0.043
	32	0.392	0.132	0.407	0.340	-0.160	0.874	6.640	0.001
Unde-Cano	1	0.085	0.046	0.197	0.208	-2.034	0.051	20.199	0.043
	7	0.029	0.008	0.094	0.126	-1.997	0.056	21.781	0.002
	18	0.017	0.007	0.185	0.194	-3.353	0.002	56.412	0.044
	22	0.020	0.006	0.146	0.206	-2.364	0.025	60.383	0.002

[a]Las variables han sido tratadas como independientes
[b]Grados de libertad: 28 para cada compoenente
[c]Datos en ppm_v
[d]Dmds: dimetil disulfuro

Normalmente, si el valor de p es superior a un cierto nivel (por lo general el nivel de significación $p<0.05$) la conclusión es que no hay una diferencia entre las dos medias del grupo. Sólo seis pares de datos fueron estadísticamente diferentes de acuerdo a los valores de p obtenidos. Estos pares de datos

corresponden a la fase mesofila final (días 22 y 32) en el cual los COV calculados por el patrón de la nariz electrónica de datos ha sido estadísticamente diferente (superior) a la obtenida por la cromatografía de gases.

Los resultados del t-test (t valores superiores a -1,997) indicaron que no hubo diferencias estadísticas entre los valores, y las variaciones ofrecen información similar, aunque la nariz electrónica calcula concentraciones de COV siempre superiores a los obtenidos por cromatografía al final del proceso de compostaje. Por otra parte, se confirma que para undecano los valores obtenidos por la nariz electrónica no son similares a los obtenidos por cromatografía de gases.

En general, las pruebas estadísticas muestran que las composiciones encontradas mediante GC-MS y e-nariz fueron estadísticamente similares en las fases más activas en el proceso de compostaje (a excepción de undecano) siendo superiores las concentraciones obtenidas con la nariz electrónica en la fase final para todos los compuestos estudiados.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Entre los compuestos más significativos para evaluar la evolución del compostaje se encuentran terpenos (α-pineno, 3-careno, β-pineno, limoneno), Alifáticos (n-hexano, ciclohexano, dodecano, n-heptano, undecano, hexadecano), Aromáticos (benceno, fenol, tolueno) y otros entre los que destacan, etil caproato, ácido palmítico y 2-butanona.

Entre los compuestos volátiles emitidos por los residuos sólidos urbanos, 15 componentes fueron identificados por SBSE-TD-GC-MS. Los principales compuestos identificados en las muestras son terpenos, ácidos grasos saturados, compuestos antioxidantes y retardantes de llama organofosforados de los plásticos.

Para analizar los COV minoritarios, que no pueden ser identificados directamente en el aire, el sistema más adecuado parece ser la adsorción en twister. Las condiciones óptimas de análisis, para obtener las máximas áreas en la señal de respuesta, para el paso de desorción fueron: temperatura de desorción de 300℃, temperatura de 20ºC en el inyec tor, flujo de helio 50 mL min^{-1}, y tiempo de desorción 3 minutos.

En el compostaje de RSU sin separación selectiva en origen, la temperatura juega un papel directo importante en la emisión de COV. La influencia relativa de las variables independientes fue para la temperatura: C/N > humedad> aireación. Sin embargo, el pH, O2 y COVs han seguido el orden de C/N > aireación> humedad.

Para producir compost de RSU sin separación selectiva con las menores emisiones de COVs es recomendable utilizar una aireación media-alta (<0,1 L_{aire} kg^{-1} min^{-1}), media-alta relación C/N (60-77) y humedad > 55%.

En el compostaje de RSU con separación selectiva en origen la tasa de aireación tuvo un fuerte efecto negativo (valores altos) sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (41-71% de la variación emite compuestos orgánicos volátiles). La relación C/N tiene un efecto positivo (valores bajos) en las emisiones de COV en casi todos los compuestos evaluados, con excepción de undecano y 2-butanona.

Una baja tasa de aireación (0,05 L_{aire} kg^{-1} min^{-1}), alta relación C/N (> 50) y la humedad del medio (55%) puede ser una selección adecuada de reducir al

mínimo los COV emitidos durante el compostaje de RSU con separación selectiva.

El efecto de la humedad es más dependiente de los compuestos estudiados. En cualquier caso, los valores del 55% de contenido de humedad pueden ser los más favorables para el control de las emisiones de compuestos.

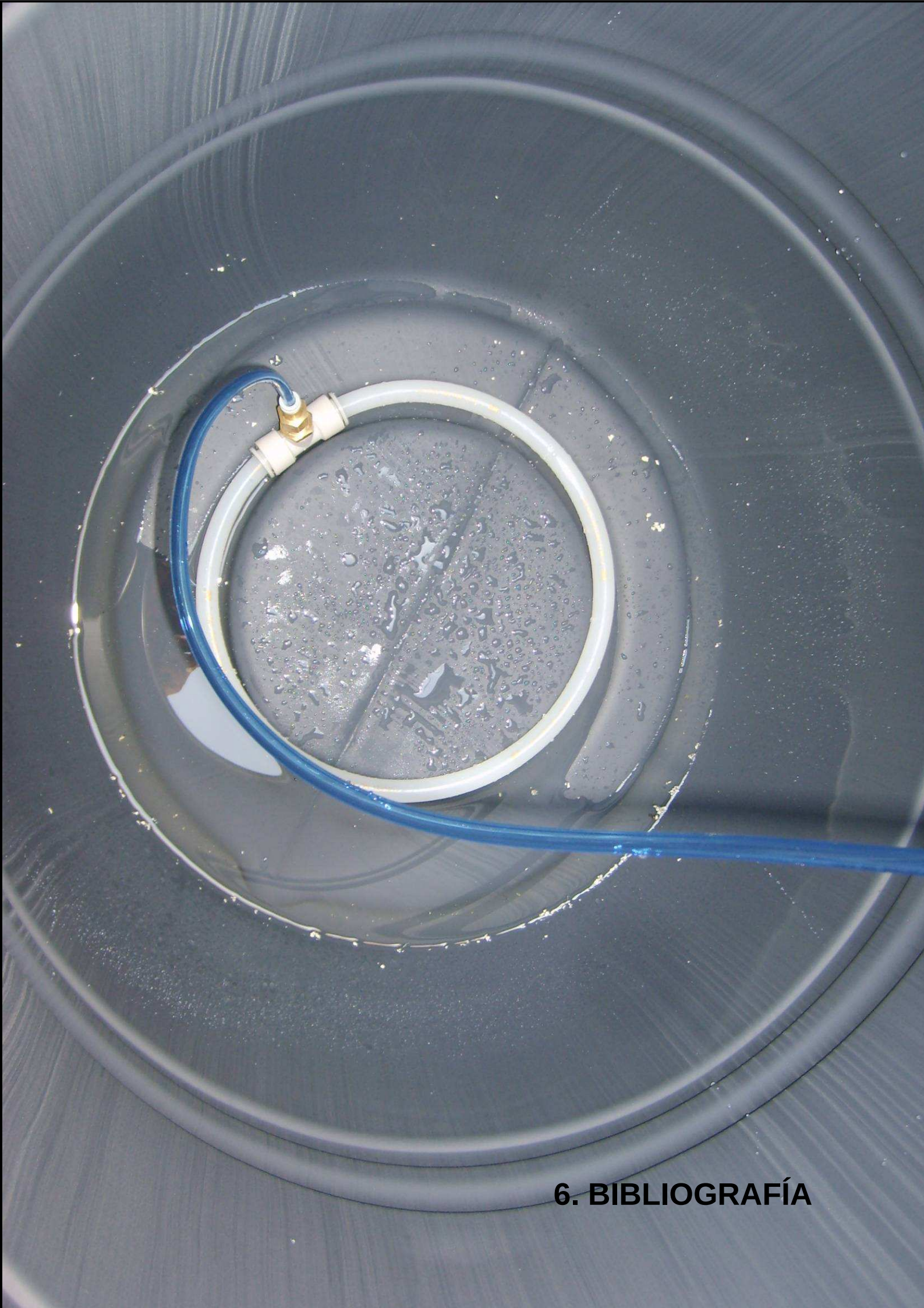
En ambos tipos de materias primas, la mayor cantidad de emisiones de COV se encontraron en las primeras etapas de los procesos (fase inicial y termófila). Al final del proceso en todas las condiciones ensayadas se obtienen bajas concentraciones de compuestos emitidos.

Los resultados de este estudio indican que una nariz electrónica equipada con 10 sensores de óxido de metal, fue capaz de detectar diferencias en los perfiles de COV emitidos por el compostaje de los residuos sólidos urbanos y podas.

Tres patrones (uno para cada fase del proceso) han sido necesarios para obtener una clasificación adecuada de los datos. De esta forma, mediante análisis de componentes principales se pudo reducir con éxito los datos de los sensores a dos componentes principales, que representaron el 74.5, 68.8 y 62.8% de la varianza total en el compostaje durante las etapas inicial, termófila y mesófila respectivamente.

Los resultados del análisis comparativo (t y F-tests) entre las concentraciones de COVs determinadas e-nariz y GC-MS, indican una buena relación entre ambos procedimientos, excepto para undecano y para la fase final de compostaje.

Por lo tanto, la nariz electrónica puede ser utilizada como un método rápido para identificación y cuantificación de los principales compuestos orgánicos volátiles de los gases de compostaje.



6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- **Abbas, M.N., Moustafa, G.L., Gopel, W., 2001.** Multicomponent analisis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors. Analytica Chimica Acta 431, 181-194.
- **Adani, F. 2004.** I procesi aerobici per il trattamento dei rifiuti urbani. Ingegneria Ambientale.
- **Adhikari, B.K.; Barrington, S.; Martinez, J.; King, S. 2008.** Characterization of food waste and bulking agents for composting. Waste Manag., 28 (5), 795–804.
- **Akdeniz, N., Koziel, J.K., Ahn, H., Glanville, T.D., Crawford, B.P., Raman, R., 2010a.** Laboratory scale evaluation of volatile organic compound emissions as indication of swine carcass degradation inside biosecure composting units. Bioresource Technology 101 (2010) 71–78
- **Akdeniz, N., Koziel, J.K., Ahn, H., Glanville, T.D., Crawford, B.P., Raman, R., 2010b.** Field scale evaluation of volatile organic compound production inside biosecure swine mortality composts. Waste Management 30 (2010) 1981–1988
- **Aknazarova, S. and V. Kafarov. 1982.** "Experiment optimization in chemistry and chemical engineering". Mir Publisher. Moscow.
- **Alcántara Valero, A.F. 1993.** Gestión de residuos sólidos agrícolas. II Master en Gestión Medio Ambiental. Programa 1994-96, Málaga,Vol. 5, pp: 7-56.
- **American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (ACGIH), 1999.** 1999 TLVs and BEIs: Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH.
- **American Industrial Hygiene Association (AIHA), 1997.** Odour Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards. AIHA Pub. Fairfax. VA.
- **Ampuero, S., Bosset, J.O., 2003.** The electronic nose applied to dairy products: a review. Sensors and Actuators B 94, 1–12.
- **Andresen, J.A., Grundmann, A., Bester, K. 2004.** Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters, Sci. Total Env. 332. 155-166.
- **Answers.com., 2005.** Aldehydes. http://www.answers.com/Aldehydes.
- **ASTM. Method E679-91. 1994.** Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration series methods off limits; 1997 CEN. prEN 13725:2003. Air quality — determination of odour concentration by dynamic olfactometry; 2003; Taiwan EPA. Malodor olfactometry—Triangular Odor Bag Method NIEA A201.10A;.
- **Atchley, S.T. y Clark, J.B. 1979.** Variability of Temperature, pH and Moisture in an Aerobic Composting Process. Appl. Environ. Microbiol. 38 (6): 1040-1044.
- **Baby RE, Cabezas M, Walsöe de Reca, E. N. 2000.** Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. Sensors Actuators B: Chem; 69: 214-8.

- **Baby, R.E., Cabezas, M.D., Labud, V., Marquí, F.J., y Walsoe de Reca, N.E., 2005.** Evolution of thermophilic period in biosolids composting analyzed with an electronic nose. Sensors and Actuators B 106, 44-51.

- **Baldasano Recio, J.M. 1992.** La gestión de los residuos sólidos urbanos e industriales en España. Residuos 8 (Sept-Oct): 15-23.

- **Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999.** Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, J. Microcolumn. Sep. 11: 737-747.

- **Barberis, R. y Nappi, P. 1996.** Evaluation of compost stability. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 175-184.

- **Barisci, J.N., Wallace, G.G., Andrews, M.K., Partridge, A.C., Harris, P., 2002.** Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose. Sensors Actuators B: Chem; 84: 252-7.

- **Barrena Gómez, R. 2006.** Memoria Tesis: Compostaje de residuos sólidos orgánicos. Aplicación de técnicas respirométricas en el seguimiento del proceso.

- **Beck M. 1989.** Recycling organic industrial wastes. Biocycle 30 (12): 46.

- **Bertoldi De, M.; Vallini, G. y Pera, A. 1985.** Technological Aspects of composting including Modelling and Microbiology. En: "*Composting of Agricultural and other* wastes" (Ed. J.K.R. Gasser). Elsevier Applied Science Publishers, Bruselas, pp: 27-40

- **Bidlingmaier, W. 1996.** Odour emissions from composting plants. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 71-79.

- **Bidlingmaier, W. y Müsken. 2007.** Chapter 11: Odor Emissions from composting plants. En: Compost science and Technology. (Ed: Díaz, L.F., de Bertoldi, M., Bidlingmaier, W.) Waste Management Series: Elsevier London; 2007. p. 215-324.

- **Bishop, P.L. y Godfrey, C. 1983.** Nitrogen Transformation During Sludge Composting. Biocycle 24 (7/8): 34-39.

- **Björklund, J., Isetun, S., Nilsson, U., 2004.** Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 18 3079-3083.

- **Blanco, M.J. y Almendros G. 1995.** Evaluation of parameters related to chemical and agrobiological qualities of wheat-straw compost including different additives. Bioresource Technol. 51: 125-134.

- **Bliss, P.J., Schulz, T.J., Senger, T., Kaye, R.B., 1996.** Odour measurement factors affecting olfactometry panel performance. Water Sci. Technol. 34 549–556.

- **Bloxham, P.F. y Colclough, I.L. 1996.** The production of compost from agricultural and municipal solid waste. En "The Science of Composting". (Eds.

De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 593-602.

- **Bonazzi, G.; Valli, L. y Piaccinini, S. 1990.** Cotrolling ammonia emission at composting plants. Biocycle 31 (6): 68-71.

- **Brant, R.C. and H.A. Elliott, 2004.** Odor Management in Agriculture and Food Processing in Pennsylvania, Pennsylvania State University, University Park, PA.

- **Bremnen, J. M., 1996.** Nitrogen-Total, in: Sparks, D. L. (Ed.), Methods of Soil Analysis, SSSA, Madison, WI, Vol 3, pp. 1085-1121.

- **Brinton W.F.; Evans, E.; Droffner, M.L. y Brinton, R.B. 1995.** Standarized test for evaluation of compost self-heating. Biocycle 36 (11): 64-69.

- **Brodie, H.L.; Gouin, F.R.; Carr, L.E. 1994.** What makes good compost? Biocycle 35 (7): 66-68.

- **Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Solito, M., y Tutino, M. 2007.** Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. Waste Management 27, pp 539-544.

- **Bueno P., Tapias R, López F., Díaz MJ., 2008.** Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. Bioresour Technol; 99: 5069-77.

- **Cabrera, F.; López, R.; Murillo, J.M. y Brenas, M.A. 1990.** Olive vegetation water residues composted with other agricultural by-products as organic fertilizer. Proc. 10th World Fertilizer Congress of CIEC, Nicosia, pp: 490-498.

- **Cadena, E., Colón, J., Sánchez, A., Font, X., Artola, A., 2009.** A methodology to determine gaseous emissions in a composting plant. Waste Manage. 29, 2799-2807.

- **Cai, L., Koziel, J.A., Lo, Y.C., Steven, J., Hoff, S.J., 2006.** Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry–olfactometry. J.Chromat. A. 1102, 60–72.

- **Cain, W.S., 2006.** Perception and Reality of Odor. Presentation at the U.S. Composting Council Annual Conference, Albuquerque, NM, January 2006.

- **Cardenas, R.R. y Wang, L.K. 1980**. Composting process. En: "*Handbook of* Environmental Egineering". Ed. The Human Pres,. Nueva York, Vol. 2, pp: 269-327.

- **Carlsson, H., Nilsson, U., O´stman, C., 2000.** Video display units: an emission source of the contact allergenic flame retardant triphenyl phosphate in the indoor environment, Environ. Sci. Technol. 34. 3885–3889.

- **Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R. Y Melis, P. 2005.** Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. Waste Manag., 25:209-213.

- **Cecchi, F.; Vallini, G.; Pavan, P.; Basetti, A. y Mata-Alvarez, J. 1993.** Management of macroalgae from Venice Lagoon though anaerobic co-digestion and co-composting with municipal solid waste. Wat. Sci. Tech. 27

(2): 159-168.

- **CENEN13040, 1999.** Soil Improvers and GrowingMedia-Sample Preparation for Chemical and Physical Tests, Determination of DryMatter Content, Moisture Content and Laboratory Compacted Bulk Density, European Committee for Standardization Brussels.
- **Cheng, Y.; Inbar, Y. y Hadar, Y. 1988.** Composted agricultural wastes as potting media for ornamental plants. Soil Sci. 145 (4): 298-303.
- **Cheng, Y., Li, S.M., Leithead, A., Brickel, P.C., Leaitch, R., 2004.** Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study, Atmospheric Environ. 38, 5789–5800.
- **Chiriac, R., Carre, J., Perrodin, Y., Fine, L., Letoffe, J.M., 2007.** Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. J. Hazard. Mater. 149(2), 249-63.
- **Chiumenti, A., R. Chiumenti, L.F. Diaz, G.C. Savage, L.L. Eggerth and N. Goldstein, 2005.** Modern Composting Technologies, The JG Press, Inc. Emmaus, PA.
- **Collivignarelli, C., y Riganti, V., 1997.** Seminario di Studio : Il contenimento degli odori negli impianti di trattamenti di acque e rifiuti (Seminar : The control Of the odour in Waste and Waste Treatment Plants).
- **Commission of the European Communities. Commission decision of 3 November 2006** establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers, Official Journal of the European Union L. 325, 28-34, 2006.
- **Costa, F.; García, C.; Hernández, T. y Polo, A. 1991.** *"Residuos Orgánicos Urbanos. Manejo y Utilización".* Ed. CEBAS CSIC, Murcia, 181p.
- **Craven, M.A., Gardner, J.W., Bartlett, P.N., 1996.** Electronic noses - development and future prospects. TrAC Trends in Analytical Chemistry; 15: 486-93.
- **Dalton, P., 2003.** How people sense, perceive and react to odors*. BioCycle*, Vo. 44, n 11, pp. 26.
- **Das, K.C., 2000** Odor Related Issues in Commercial Composting, Workshop presented at the Y2K Composting in the Southeast Conference & Expo, October, 2000, Charlottesville, VA.
- **Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D., 2003.** Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. Chemosphere 51, pp. 357-368.
- **De Bertoldi-Schnappinger U. 2007.** Design of composting plants. In Waste Management Series Volume 8 (Compost Science and Technology); Diaz, L.F.; De Bertoldi, M.; Bidlingmaier, W.; Stentiford, E., Eds.; Elsevier: London, 89–117.
- **Defoer, N., De Bo, I., Van Langenhove, H., Dewulf, J., Van Elst, T., 2002.** Gas chromatography–mass spectrometry as a tool for estimating odour

concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants. Journal of Chromatography A 970, 259–273.

- **Deipser A. 1994.** The Origin and Fate of Volatile Trace Components in Municipal Solid Waste Landfills. Waste Manag Res; 12: 129-39.
- **De la Morena Carretero, B.A., García Martín, F., Nieto Romero, J.A., Palencia García, P., Bolívar Raya, J.P. y Carrera Magariño, F. 2005.** Capitulo 1, Los residuos. Un Bien preciado. Residuos. Master de Ingeniería ambiental. Vol.I pp: 7-45.
- **Delgado-Rodríguez, M., Ruiz-Montoya, M., Giraldez, I., Cabeza, I.O., López, R., Díaz, M.J. 2010.** Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting. J Environ Sci Health A; 45 (7): 855-62.
- **Derikx,, P.J.L., Simons, F.H.M., Op den Camp, H. J. M., Van der Drift, C., Van Griensven, L.J.L.D., Vogels, G. D., 1991.** Evolution of Volatile Sulfur Compounds during Laboratory-Scale Incubations and Indoor Preparation of Compost Used as a Substrate in Mushroom Cultivation. App. Environ. Microbiol. 57, 563-567.
- **Dewettinck, T., Van Hege, K., Verstraete, W., 2001.** The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater. Water Res; 35: 2475-83.
- **Díaz M.J., 1998.** Memoria: Procesos de co-compostaje de mezclas de vinaza de maleza de remolacha con tres residuos agroindustriales. 287 pp.
- **Díaz, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F., 2004.** Ethanol pulping from tagasaste (Chamaecytisus proliferus L.F. ssp. palmensis). A new promising source for cellulose pulp. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 1875-1881.
- **Díaz M.J., Jiménez, L., Cabrera, F. y De Bertoldi, M. 2004.** Using a second order polynomials model to determine the optimun vinasse/grape marc ratio for in vessel composting. Compost Sci. Util., 12(3):273-279.
- **Díaz, M.J., Bueno, P., y Cabrera, F., 2007.** Capítulo 4: Factores que afectan al proceso de compostaje. En: Compostaje. Ed. Mundi-Prensa. Pp: 93-109.
- **D'Imporzano, G., Crivelli, F., Adani, F., 2008.** Biological compost stability influences odor molecules production measured by electronic nose during food-waste high-rate composting. Sci Total Environ; 402: 278-84.
- **Domingo, J.L., Nadal, M., 2009.** Domestic waste composting facilities: A review of human health risks. Environ. Int. 35, 382-389.
- **Ebertseder, T.H.; Gutser, R. y Claassen, N. 1996.** Parameters to estimate the nitrogen effect of biogenic waste composts. En "The Science of Composting". (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 306-313.
- **EC. Directive 2008/98/EC.** of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union 2008b; L312(November): 3–30.

- **Echeandía, A. y Menoyo, A. 1990.** Compostaje de gallinaza en un sistema dinámico abierto. Actas I Cong. Int. de Química de la ANQUE "Residuos sólidos y líquidos: Su mejor destino", Puerto de la Cruz, Vol II, pp: 431-438.

- **Eitzer, B.D., 1995.** Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. Environ Sci Technol; 29(4) pp. 896-902.

- **Ekinci, K., Keener, H.M. y Elwell, D.L. 2004.** Effects of aeration strategies on the composting process: Part I. Experimental studies. Trans. ASAE, 47(5):1697-1708.

- **Elwell, D.L., Keener, H.M., Wiles, M.C., Borger, D.C., Willett, L.B., 2001.** Odorous emissions and odor control in composting swine manure/sawdust mixes using continuous and intermittent aeration. Transac ASAE; 44(5): 1307-1316.

- **EPA US 1986.** Test methods for the evaluation of solid waste: Laboratory Manual Physical Chemical Methods: Method 6010: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy V 1A. Washington, DC.

- **Epstein, E. 1975.** Effect of Sewage Sludge on Some Physical Properties. J. Environ. Qual. 4 (1): 139-142.

- **Epstien, E., 1997.** *The Science of Composting*. Technomic Publishing Company, Penn.

- **Faul F, Erdfelder E, Buchner A, Lang AG. 2009.** Statistical power analyses using G*Power 3.1: Tests for correlation and regression analyses. Behavior Research Methods 2009; 41 (4): 1149-1160.

- **FDA (Food and Drug Administration) 1981.** Number of brand name products in each product code, cosmetic product formulation data. In: Division of Cosmetics Technology 33–34. FDA, Washington, DC.

- **Fernández, D.L., Gomes, M.T., 2008.** Development of an electronic nose to identify and quantify volatile hazardous compounds. Talanta; 77 (1): 77-83.

- **Finck, A. 1985.** *Fertilizantes y fertilización*. Editorial Reverté S.A. México. 439p.

- **Finstein, M.S. y Miller F.C. 1992.** The Rutgers strategy for composting: Process design and control. Acta Horticulturae 302, 75-87.

- **Fraser and Lau, 2000.** The Effects of Process control Strategies on composting Rate and Odor Emission, *Compost Science and Utilization* 8(4): 274-292.

- **Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., 2005.** Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. Waste Manage. 25, 799-810.

- **Fulford, B. y Nash, B. 1994.** Agricultural composting in Boston. Biocycle 35 (12): 76-79.

- **Gage, J., 2003.** Checklist for odor management at compost facilities. BioCycle; 44(5): 42-47.

- **García, C. 1990.** Estudio del compostaje de residuos orgánicos. Valoración Agrícola. Tesis Doctoral. Murcia.

- **García, C; Costa, F. y Hernández, M.T. 1987.** Evolución de parámetros químicos durante el proceso de compostaje. Actas VII Congreso Nacional de Química (Química Agrícola y Alimentaria 2), Sevilla, pp.103-109.

- **García, C.; Hernández, T.; Costa, F. y Ayuso, M. 1992.** Evaluation of the maturity of municipal waste compost using simple chemical parameters. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 23 (13&14): 1501-1512.

- **Gea, T., Barrena, R., Artola, A., Sánchez, A. 2004.** Monitoring the Biological Activity of the Composting Process: Oxygen Uptake Rate (OUR), Respirometric Index (RI) and Respiratory Quotient (RQ). Biotechnology and Bioengineering. 88 (4), 520-527.

- **Goldstein, N., 2002.** Getting to Know the Odor Compounds, *BioCycle*, Vol. 43(7).

- **Golueke, C.G. y Diaz, L.F. 1987.** Composting and the Limiting Factors Principle. Biocycle 28 (4): 22-25.

- **Goméz Antón, 2003.** Los residuos urbanos y su problemática. III Semana de la Ciencia. 3-16 noviembre 2003.

- **González-Vila, F.J., Almendros, G., y Madrid, F. 1999.** Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. The Science of the Total Environment 236 pp 215-229.

- **Gostelow, P., Parsons, S.A., y Stuetz, R.M., 2001.** Odour measurements for sewage treatment works. Water Research 35 (3), 579–597.

- **Gray, K.R.; Sherman, K y Biddlestone, A.J. 1971.** Review of Composting II. The Practical Process. Biochemistry 6 (October): 22-28.

- **Guerrero, C.C.; Debrito, J.C.; Lapa, N. y Oliveira, J.F.S. 1995.** Reuse of Industrial Orange Wastes as Organic Fertilizers. Bioresource Techol. 53 (1): 43-51.

- **Guy, C., Giasson, F., y Purenne, P., 2004.** Automated electronic nose network for measuring industrial odours. In: Environmental Odour Management, VDI-Berichte 1850. VDI Verlag GmbH, Du¨ sseldorf, Germany, pp. 431–439.

- **Hachem, C., Fazio, P.,Rao, J., Bartlett, K., Chaubey, Y.P., 2009.** Identification and Transport Investigation of Microbial Volatile Organic Compounds in Full Scale Stud Cavities. Building Environ. 44(8), 1691-1698.

- **Hachicha, R.; Hassen, A.; Jedidi, N. y Kallali, H. 1992.** Optimal conditions for MSW composting. Biocycle 33 (6): 76-77.

- **Hamacher, T., Niess, J., Schulze Lammers, P., Diekmann, B., Boeker, P., 2003.** Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit, Sens. Actuators B: Chemical, 95 (1-3), 39-45.

- **Hanajima, D., Kuroda, K., Morishita, K., Fujita, J., Maeda, K., Morioka, R., 2010.** Key odor components responsible for the impact on olfactory sense during swine feces composting. Bioresour Technol; 101: 2306-10.

- **Harper, M., 2000.** Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, J. Chromatogr. A 885 129-151.

- **Harper J.W., 2001.** The strengths and weaknesses of the electronic nose. In: Rouseff M, Cadwallader J, editors. Headspace Analysis of Food and Flavors: Theory and Practice. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers.

- **Hartmann, P., Burgi, G., Giger, W., 2004.** Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. Chemosphere 57 781–787.

- **Haug, R.T. 1993** The Practical Handbook of compost Engineering. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 717p.

- **Haug, R.T., 2004,** Elements of Odor Management. In Odor Management at Composting Facilities, J. G. Press, Emmaus, PA.

- **Hauke, H. Stöppler-Zlmmer, H. y Gottsheall, R. 1996.** Development of composts products. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 477-494.

- **Haykin, S. 1999.** Neural Networks: Comprehensive Foundation. Prentice-Hall. Inc. NY.

- **He, W.T.; Traina, S.J. y Logan T.J. 1992.** Chemical properties of municipal solid waste composts. J. Environ. Qual. 21: 318-329.

- **He, X., Logan T.J., y Traina S.J., 1995.** Physical and chemical characteristics of selected US municipal solid waste composts. J. Environ. Qual. 24, 543-552.

- **Helli, O., Siadat, M., y Lumbreras, M., 2004.** Qualitative and quantitative identification of H_2S/NO_2 gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array. Sensors and Actuators B 103, 403-408.

- **Hentz, L.H. Jr., W.E. Toffey, y Schmidt, C.E. 1996.** Understanding the synergy between composting and air emission, *BioCycle* 37, no. 3: 67-72, 74-75.

- **Hernández Reina, J.M. 1989.** Estudio de la acción de residuos sólidos de la ciudad de Sevilla (compost urbano) sobre el suelo y diversas especies vegetales. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. Sevilla. 250p.

- **Hernández, T.; Masciandaro, G.; Moreno, J.I.; García, C., 2006.** Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges. Waste Manag. 26 (12), 1370–1376.

- **Hirai, M.F.; Chanyasak, V. y Kubota, H. 1983.** A standard measurement for composts maturity. Biocycle 6 (11/12): pp 54-59.

- **Hobbs, P.J., Misselbrook, T.H., Pain, B.F., 1995.** Assessment of odors from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography–mass spectrometry, J. Agric. Eng. Res. 60; 137–144.

- **Homans, W.J. y Fischer, K. 1992.** A composting plant as an odour source, compost as an odour killer. Acta Horticulturae, 302, pp 37-44.

- **Hoopert, J.E. y Cha, S. 1988.** Odor perception and Its Measurement: An Approach to Solving Community Odor Problems. TRC Environ. Consultants, East, CT.EE.UU.

- **Horiuchi, J.I. 2002.** Fuzzy modeling and control of biological processes. J. Biosci. Bioeng., 94 (6), 574–578.

- **Horta, C., Gracyb, S., Platel, V., Moynault, L., 2009.** Evaluation of sewage

sludge and yard waste compost as a biofilter media for theremoval of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). Chemical Engineering Journal 152 (2009) 44–53

- **IARC 1986.** Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, vol. 40. Some naturally occurring and synthetic food components, furocoumarins and ultraviolet radiation, butylated hydroxytoluene (BHT). International Agency of Research on Cancer, Lyon,. pp. 161–206.
- **Iglesias, E. y Pérez, V. 1992.** Determination of maturity indices for city refuse compost. Agr. Ecosyst. Environ.38: pp 331-343.
- **Inbar, Y.; Chen, Y.; Hadar, Y. y Hoitink H.A.J. 1990.** New approaches to compost maturity. Biocycle 31 (2): pp 64-68.
- **Integrated Waste Management, 2007.** Comprehensive Compost Odor. Public Affairs Office, Plublications Clearinghouse.
- **Jang, J.S.R.; Sun, C.T. 1995.** Neuro-fuzzy modeling and control. Proc. IEEE. 83 (3), 378–406.
- **JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) 1996.** Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants in food. JECFA Series, vol. 35., Geneva, pp. 3–86.
- **Jeris, J.S. y Regan, R.W. 1973.** Controlling Environmental Parameters for Optimun Composting. Part I, Compost Sci. 14 (Jan-Feb): pp 10-15.
- **Jeris, J.S. y Regan, R.W. 1973b.** Controlling Environmental Parameters for Optimun Composting. Part III, Compost Sci. 14 (May-June): pp 16-22.
- **Jiménez, E.I. y García, V.P. 1989.** Evaluation of city refuse compost maturity: A review. Biol. Wastes 27: pp 115-142.
- **Jingwen, T., Meyuan, G., Yujuan, X. 2007.** The Study of Compost Quality Evaluation Modeling Method Based on Fuzzy Neural Network for Sewage Treatment. Eighth ACIS International Conference on Software Engineering, Artificial Intelligence, Networking, and Parallel/Distributed Computing (SNPD 2007), Vol. 2, 558–563.
- **Jodice, R.; Barberis, R; Consiglio, M y Roletto, E. 1984.** Composting bark and agro-industrial sludges. Biocyle 25 (Marzo): pp 36-38.
- **Jhorar, B.S.; Phogat, V. y Malik E. 1991.** Kinetics of composting rice straw with glue waste at different C/N ratios in a semiarid environment. Arid Soil Res. Rehabil. 5: pp 297-306.
- **Kalinina, M.V., Moshnikov, V.A., Tikhonov, P.A., Tomaev, V.V., Mikhailichenko, S.V., 2003.** Temperatura dependence of the resistivity for metal-oxide semiconductors base on tin oxide. Glass Physics and Chemistry 29 (4), 422-427.
- **Kandel, E.R., Schartz, J.H. y Jessell, T.M. 2000.** Principles of Neural Science. McGraw-Hill NY.
- **Kayhanian, M. y Tchobanoglous, G. 1992.** Computations of C/N ratios for various organic fractions. Biocycle 33 (5):pp 58-60.

- **Kephart, K.B., y Mikesell, R.E. 2000.** Manure Odors Department of Dairy and Animal Science. Pennsylvania State University, State College, PA.

- **Kiehl, F.J. 1985.** Fertilizantes orgânicos. Editora Agronômica Ceres Ltda, Sâo Paulo, 492 p.

- **Kissel J.C., Henry C.L., Harrison R.B., 1992.** Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. Biomass Bioenergy. 3 (3-4), 181-194.

- **Koe LCC, 1987.** Ng WJ. Identification of odorous gases originating from refuse waste. Water Air Soil Pollut; 33: 199-204.

- **Komilis, D., Ham, R., y Park, J. 2004.** Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. Water Research, 38 (7), pp 1707-1714.

- **Kotaro, K.; Nobuaki, M. 2008.** Effect of matured compost as a bulking and inoculating agent on the microbial community and maturity of cattle manure compost. Bioresour. Technol., 99 (9), 3372– 3380.

- **Koziel, J.A., Pawliszyn, J., 2001.** Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction, Journal of the Air and Waste Management Association 51; 173-184.

- **Koziel, J.A., Lingshuan, C., Anh, T.N., Yi, L., Hongwei, X. 2005.** Identification and prioritization of poultry manure odors using SPME multidimensional GC-MS-olfactometry system: Implications for odor control, Animal Agriculture and Processing: Managing Environmental Impacts 2005, 13p**.**

- **Krzymien, M., M. Day, K. Shaw, and L. Zaremba, 1999.** An investigation of odors and volatile organic compounds released during composting. ISSN 1047-3289, Journal of the Air & Waste Management Association, 49: pp 804-813.

- **Kulcu, R. and Yaldiz, O., 2004.** Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. Biores. Technol., 93 (1), 49-57.

- **Kumar, A., Alaimo, C.P., Horowitz, R., Mitloehner, F.M., Kleeman, M.J., Green, P.G., 2011.** Volatile organic compound emissions from green waste composting: Characterization and ozone formation. Atmospheric Environment 45 (2011) 1841-1848.

- **Kuroda, K., T. Osada, M. Yonaga, A. Kanematu, T. Nitta, S. Mouri, and T. Kojima, 1996.** Emissions of malodorous compounds and greenhouse gases from composting swine feces. *Bioresource Technology*, (56): pp 265-271.

- **Kurola, J.M., Arnold, M., Kontro, M.H., Talves, M., Romantschuk, M. 2010.** Effect of light Sphagnum peat on odour formation in the early stages of biowaste composting Waste Management 30 (2010) 779–786

- **Laothawornkitkul, J., Moore, J.P., Taylor, J.E., Possell, M., Gibson, T.D., Hewitt, C.N., Paul, N.D. 2008.** Discrimination of Plant Volatile Signatures by an Electronic Nose: A Potential Technology for Plant Pest and Disease Monitoring Environ Sci Technol; 42 (22): 8433-39.

- **Lasaridi K.E., Stentiford, E., 1998.** Biological parameters for compost stability

assessment and process evaluation. Acta Horticulture; 469: 119-28.

- **Lavine, B.K. 1999.** Clustering and classification of analytical data. In: Robert, A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry.

- **Lhadi, E.K., Tazi, H., Aylaj, M., Genevini, P.L., Adani, F., 2006.** Organic matter evolution during co-composting of the organic fraction of municipal waste and poultry manure. Bioresour Technol; 97: 2117-23.

- **Liang, C., Das, K.C. y McClendon, R.W. 2003.** The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. Biores. Technol., 86: pp 131-137.

- **Liang, C., Das, K.C. y McClendon, R.W. 2003b.** Prediction of microbial activity during biosolids composting using artificial neural networs. Transactions of the ASAE 46(6) pp. 1713-1719.

- **Lieberzeit, P.A., Rehman, A., Najafi, B., Dickert, F.L., 2008.** Real-life application of a QCM-based e-nose: quantitative characterization of different plant-degradation processes. Anal Bioanal Chem; 391: 2897-903.

- **Liu, Q., Li, M., Chen, R., Li, Z., Qian, G., An, T., Fu, J., Sheng, G., 2009.** Biofiltration treatment of odors from municipal solid waste treatment plants. Waste Manag. 29(7), 2051-58.

- **Lopez-Real, J.M. 1996.** Composting of agricultural wastes. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol I, pp: 542-550.

- **López, M., Soliva, M., Martínez-Farré, F.X., Fernández, M., Huerta-Pujol, O. 2010.** Evaluation of MSW organic fraction for composting: Separate collection or mechanical sorting. Resour Conserv Recycling; 54: 222-8.

- **Lu, L.A.; Kumar, M.; Tsai, J.C.; Lin, J.G. 2008.** High-rate composting of barley dregs with sewage sludge in a pilot scale bioreactor. Bioresour. Technol. 99, 2210–2217.

- **Luo, W.; Chen, T.B.; Zheng, G.D.; Gao, D.; Zhang, Y.A.; Gao, W. 2008.** Effect of moisture adjustments on vertical temperature distribution during forced-aeration static-pile composting of sewage sludge. Res. Conserv. Recycl. 52, 635–642.

- **MacLeod, I., Savage, A.L., Pahl, O., Baird, J. 2008.** Decline in microbial activity does not necessarily indicate an end to biodegradation in MSW-biowaste: A case study. Bioresour Technol; 99 (18): 8626-30.

- **Madejón, E., Díaz, M.J., López, R. y Cabrera, F. 2002.** New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. Biores. Technol., 85:73-78.

- **Madrid, F., López, R., Cabrera, F., Murillo, J.M., 2001.** Caracterización de los composts de residuos sólidos urbanos de la planta de Villarrasa (Huelva). Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg. Vol. 16 (1).

- **Manios, V.I. y Verdonck, A. 1985.** Decomposition of vine-canes in heap and evaluation of the produced compost. Acta Horticulturae 172: 39-46.

- **Mathur, S.P.; Schnitzer, M. y Schuppli, P. 1990.** The distribution of nitrogen in peat-based composts of manure slurries and fisheries wastes. Biol. Agric.

Hortic. 7 (2): 153-163.

- **Mathur, S.P.; Owen, G.; Dinel, H. y Schnitzer, M. 1993.** Determination of compost biomaturity. I. Literature rewiew. Biol. Agr. Hortic. 10: 65-85.

- **Mao, I.F., Tsai, C.J., Shen, S.H., Lin, T.F., Chen, W.K., Chen, M.L., 2006.** Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Sci. Total Environ. 370 (2-3), 323-329.

- **Martos, P.A., Pawliszyn, J., 1999.** Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants, Anal. Chem. 71, 1513–1520.

- **McGregor, S.T.; Miller, F.C.; Psarianos, K.M. y Finstein, S. 1981.** Composting Process Control Based on Interaction Between Microbial Heat Output and Temperature. Appl. Environ. Microbiol. 41 (6): 1321-1330.

- **McKinley, V.L.; Vestal, J.R. y Eralp, A.E. 1985.** Microbial Activity in Composting (I). Biocycle 26 (9): 39-43.

- **Métodos Oficiales de Análisis. 1987.** Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.

- **Michel, F.C. Pecchia, J.A. y Rigot, J. 2004.** Mass and nutrient losses during the composting of dairy manure amended with sawdust or straw. Compost Sci. Util., 12(4):323-334.

- **Miller, F.C., 1993.** Minimizing Odor Generation. In Science and Engineering of Composting. Ohio State University, pp. 219.

- **Miyatake, F. y Iwabuchi, K. 2006.** Effect of compost temperature on oxygen uptake rate, specific growth rate and enzimatic activity of microorganisms in dairy cattle manure. Biores. Technol., 97:961-965.

- **Molhave, L., Kjærgaard, S.K., Hempel-Jorgensen A., Juto, J.E., Andersson K., Stridh, G. and Falk, J. 2000.** The Eye Irritation and Odor Potencies of Four Terpenes which are Major Constituents of the Emissions of VOCs from Nordic Soft Woods. Indoor Air. 10 (4) pp. 315-318.

- **Mondini, C; Chiumenti, R.; Borso da, F.; Leita, L. y Nobili, de M. 1996.** Changes during processing in the organic matter of composted and air-dried poultry manure. Bioresource Technol. 55: 243-249.

- **Montgomery, D.C. 1991.** Diseño y análisis de experimentos. México: Iberoamérica. 589 p.

- **Morel, J.L.; Colin, F. Germon, J.C.; Godin, P. y Juste, C. 1985.** Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost. En: "*Composting of Agricultural and Other Wastes*" (Ed. Gasser, J.K.R.). Elsevier, Londres, pp: 56-72.

- **Moreno Borrel, M. 1993.** Gestión de residuos sólidos agrícolas. II Master en Gestión Medio Ambiental. Programa 1994-96, Málaga, Vol. 5, pp: 57.

- **Morisaki, N.; Phae, C.G.; Nakasaki, K.; Shoda, M. y Kubota, H. 1989.** Nitrogen Transformation during Thermophilic Composting. J. Ferment. Bioeng. 67 (1): 57-61.

- **Mupondi, L. T., Mnkeni, P. N. S., y Brutsch, M. O. 2006.** The Effects of Goat

Manure, Sewage Sludge And Effective Microorganisms on the Composting of Pine Bark. Compost Science 14 (3): 201-211.

- **Müller, T., Thissen, R., Braun, S., Dott, W., Fischer. G. 2004.** (M)VOC and composting facilities. Part 1: (M)VOC emissions from municipal biowaste and plant refuse. Environ Sci Pollut Res Int. 11(2), 91-7.

- **Müller, T., Thissen, R., Braun, S., Dott, W., Fischer, G., 2004.** (M)VOC and composting facilities part 2: (M)VOC dispersal in the environment. Env Sci Pollut Res; 11: 152-157.

- **Nagle, H.T., Gutierrez-Osuna, R., Schiffman, S.S. 1998.** The how and why of electronic noses. IEEE Spectrum 35 (9) pp. 22-31.

- **Nakasaki, K., Sasaki, M., Shoda, M. y Kubota, H. 1985.** Change in Microbial Numbers during Thermophilic Composting of Sewage Sludge with Reference to CO_2 Evolution Rate. Appl Environ Microbiol. 49(1), 37-41.

- **Nakasaki, K.; Yaguchi, H.; Sasaki, Y. y Kubota, H. 1990.** Effects of oxygen concentration on composting of garbage. J. Ferment. Bioeng. 70 (6): 431-433.

- **Nakasaki, K.; Yaguchi, H.; Sasaki, Y. y Kubota, H. 1993.** Effect of pH control composting of garbage. Waste Manag. Research 11 (2): 117-125.

- **Negri, R.M. y Reich, S., 2001.** Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array. Sensor and Actuators B 75, pp 172-178.

- **Nicolas, J., y Claude, A.C. 2004.** Establishing the limit of detection and the resolution limits of odours sources in the enviroment for an array of metal oxide gas sensors. Sensors and Actuators B 99, pp. 384-392.

- **Nicolas, J., Romain, A., Ledent, C. 2006.** The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall. Sensors Actuators B: Chem; 116: 95-9.

- **NSWMA (National Solid Wastes Management Association), 2008.** Managing Solid Waste Facilities to Prevent Odor. 2008. http://www.cornerstoneeg.com/Managing Solid Waste Facilities.pdf.

- **Noble et al, 2001.** Atmospheric Pollutants and Trace Gases—Olfactory Response to Mushroom Composting Emissions as a Function of Chemical Concentration. Technical Report.

- **Nogales, R.; Gallardo-Lara, F. y Delgado, M. 1982.** Aspectos Físico-Químicos y Microbiológicos del Compostaje de Basuras Urbanas. Anal. de Edaf. y Agrobiol. 41: 1159-1174.

- **Nogales, R. y Gallardo-Lara, F. 1984.** Criterios para la determinación del Grado de Madurez de los compost de basura urbana. Actas II Congreso Nacional Recuperación de Recursos de los Residuos-Tecnologías, Soria, pp: 941-951.

- **Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., B.R.T. 2002.** Simoneit, Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter, Environ. Sci. Technol. 36, 4273–4281.

- **Nomdedeu Mas, C.; Soliva Torrentó, M.; Valero Baya, J. y Giró Fontanals, F. 1990.** La capacidad de intercambio catiónico como parámetro de calidad de

composts de residuos sólidos urbanos Actas I Cong. Int. de Química de la ANQUE. "Residuos sólidos y líquidos: Su mejor destino", Puerto de la Cruz, Vol. I, pp: 43-85.

- **Obeng, L.A. y Wright, F.W. 1987.** The co.composting of domestic solid and human wastes. UNDP Project Management Report Number 7. World Bank Thecnical Paper Number 57, Whashington, 101p.
- **Ogunwande,G.A.; Osunade, J.A.; Adekalu,K.O.; Ogunjimi, L.A.O. 2008.** Nitrogen loss in chicken litter compost as affected by carbon to nitrogen ratio and turning frequency. Bioresour. Technol. 99 (16), 7495–7503.
- **Otto, A., Gondokusumo, R., Simpson, M.J., 2006.** Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada, Applied Geochem. 21, 166–183.
- **Pagans, E., Barrena, R., Font, X. Sánchez, A., 2006a.** Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. Chemosphere. 62, 1534-1542.
- **Pagans, E., Font, X., Sanchez, A., 2006b.** Emission of Volatile Organic Compounds from Composting of Different Solid Wastes: Abatement by Biofiltration. J. Hazard. Mater. 131, 179-186.
- **Pardo, M., Sberveglieri, G., 2002.** Coffee analysis with an electronic nose. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement 51 (6), 1334–1339.
- **Pelosi, R., 2003.** Clearing the Air. *American City & County*.
- **Pereira Neto, J.T.; Steinford, E.I. y Mara, D.D. 1987.** Comparative survival Pahogenic indicators in Windrow and Static Piles. En: "*Compost: Production, Quality and Use"* (Ed. De Bertoldi M.; M.P. Ferranti; P. L'Hermite y F. Zucconi). Elsevier Applied Science Publisher, London, pp: 276-295.
- **Pérez García V. e Iglesias Jiménez, E. 1984.** Compost a partir de RSU de la Isla de Tenerife. Características Físico-Químicas. Actas II Congreso Nacional sobre Recuperación de Recursos de los Residuos-Tecnologías, Soria, Vol. 2, pp: 973-995.
- **Peris, M., Escuder-Gilabert, L., 2009.** A 21 st century technique for food control: electronic noses. Anal Chim Acta; 638 (1): 1-15.
- **Piccinni, S., 2002.** Il compostaggio in Italia, vol. 302 Maggiolo Editore S.p.A., Italy, pp. 293-324.
- **Pierucci, P., Porazzi, E., Martínez, M.P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F.M., Colombi, A., Calcaterra, E. y Benfenati, E. 2005.** Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. Chemosphere, 59(3):423-430.
- **Plaster, E.J. 1992.** Organic Matter. En: "*Soil Science & Management*". Delmar Publishers Inc., Albany, pp: 173-192.
- **Poincelot, R.P. 1974.** A Scientific Examination of the Principles and Practice of Composting. Compost Sci. 15 (Summer): 24-31.
- **Polit, M., Estaben, M., Labat, P. 2002,** A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results. Eng. Appl. Artif. Intel. 15 (5), 385–390.

- **Polo Sánchez, A. 1987.** Aprovechamiento agrícola de los residuos sólidos urbanos. Compostaje y grado de madurez del compost. En: "*Residuos sólidos urbanos y Medio Ambiente"* (Ed. de Herráez, I.; López, J.; Rubio, L.; Fernández, M.E.) Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, pp: 80-87.

- **Quin, X.S., Huang, G., Zeng, G., Chakma, A., Xi, B. 2007.** A fuzzy composting process model. J, Air Waste Manag. Assoc. 57(5) 535–550.

- **Rajamäki, T., Arnold M., Venelampi O., Vikman M., Räsänen J., Itävaara M. 2005.** An electronic nose and indicator volatiles for monitoring of the composting process. Water, air and soil pollution. vol. 162, n^{o}1-4, pp. 71-87.

- **Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Gass, G.R., B.R.T. 1997.** Simoneit, Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environ. Sci. Technol. 31, 2731–2737.

- **Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Gass, G.R., B.R.T. 1998.** Simoneit, Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, Oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, Environ. Sci. Technol. 32, 13–22.

- **Roig, A. y Sánchez, A. 2007.** Capítulo 7: Control de la emisión de gases y olores. En: Compostaje. Ed. Mundi-Prensa. Pp: 165-185.

- **Romain, A.C., Godefroid, D.; Nicolas, J., 2005.** Monitoring the exhaust air of a compost pile with an e-nose and comparison with GC-MS data, Sensors Actuat B; 106 (1): 317-24.

- **Romain, A.C., Nicolas J. 2009.** Monitoring an Odour in the Environment with an Electronic Nose: Requirements for the Signal Processing: In: Gutierrez A, Marco S; editors. Biologically Inspired Signal Processing for Chemical Sensing: Vol. 188, Springer, Berlin; p. 121-34.

- **Saidi, N., Chérif, M., Jedidi, N., Mahrouk, M., Fumio, M. Boudabous, A., Hassen, A., 2008.** Evolution of Biochemical Parameters during Composting of Various Wastes Compost. Am. J. Environ. Sci. 4 (4), 332-341.

- **Saito, I., Onuki, A., Seto, H., 2001.** Determination of organic phosphate triesters in indoor and outdoor air, Aerosol Research, Japan 16, 209–216.

- **Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C. y Bernal, M.P. 2001.** Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. Biores. Technol., 78(3):301-308.

- **Saña, J. y Soliva, M., 1987.** *El compostatge, precès, sistemes i aplicacions*. Quaderns d ecología aplicada. Servei del Medi Ambient. Diputaciò de Barcelona, 96p.

- **Satisha, G.C., Devarajan, L. 2007.** Effect of amendments on windrow composting of sugar industry pressmud. Waste Manag. 27 (9), 1083–1091.

- **Sawyer, C.N. and P.L. McCarty, 1978.** Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill, Inc., Boston, MA.

- **Schaller, E., Bosset, J.O., Escher, F., 1998.** 'Electronic noses' and their application to food. Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie 31, 305–316.

- **Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., B.R.T. 1999.** Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29

organic compounds from meat charbroiling, Environ. Sci. Technol. 33, 1566–1577.

- **Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., B.R.T. Simoneit, 2002.** Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1–C27 organic compounds from cooking with seed oils, Environ. Sci. Technol. 36, 567–575.

- **Sherwin-Williams. 1992.** BHT: the versatile antioxidant of today and tomorrow (Bull. A O*12). Cleveland, OH,.

- **Schiffman, S.S., J.M. Walker, P. Dalton, T.S. Lorig, J.H. Raymer, D. Shusterman, and C. M. Williams, 2000.** Potential Health Effects of Odor From Animal Operations, Wastewater Treatment and Recycling of Byproducts. Duke University, NC.

- **Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann, W., Herold, T., and Stegmann, R. 2005.** Reducing odorous emissions from Biowaste composting plants by Means of biological waste gas Treatment systems. Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy.

- **Schlegelmilch, M., Streese, J., Biedermann ,W., Herold, T., Stegmann, R., 2005.** Odour control at biowaste composting facilities. Waste Manag. 25(9), 917-927.

- **Schuchardt, F. 1987.** Composting of liquid manure and straw. Proceedings of Agricultural Waste Management and Environmental Protection 4th Internationa Symposium of CIEC, Braunschweigh, Vol. I, pp: 271-282.

- **Schulz, T.J., van Harreveld, A.P., 1996.** International moves towards standardisation of odour measurement using olfactometry, Water Sci. Technol. 34, 541–547.

- **Shaw, C.M. y Stentiford, E.I. 1996.** Heat transfer in composting system. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol II, pp: 1331-1334.

- **Shiffman, S.S., 1998.** Livestock Odors: Implications for Human Health and Well-Being., Duke University Medical School, Durham, NC.

- **Shumann, G.L.; Soares, H.; Holden, C.M. y Switzenbaum, M.S. 1993.** Relationship of traditional parameters of compost stability to turfgrass quality. Environ. Technol. 14 (3): 257-263.

- **Singh, C.P. y Amberger, A. 1990.** Humic substances in straw compost with rock phosphate. Biol. Wastes 31: 165-174.

- **Sikora, L.J. y Sowers M.A. 1985.** Effect of temperature contro on the composting process. J. Environ. Qual. 14 (3): 434-439.

- **Sironi, S., Capella, L., Centola, P., Del Rosso, R. e Il Grande, M. 2006.** Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. Waste Manage., available on-line: doi:10.1016/j.wasman.2006.01.029.

- **Sironi, S., Capella, L., Centola, P., Del Rosso, R. e Il Grande, M. 2005.** Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW. Atmospheric Environment 40 pp 7632–7643.

- **Sironi S, Capelli L, Centola P, Del Rosso R, Il Grande M. 2005** Odour

emission factors for assessment and prediction of italian msw landfills odour impact. Atmosph Environ; 39 (29): 5387-94.

- **Sironi S, Capelli L, Céntola P, Del Rosso R, Il Grande M. 2006.** Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW. Atmos Environ; 40: 7632-43.
- **Sironi, S., Capelli, L., Céntola, P., Del Rosso, R., Grande, M., 2007.** Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. Waste Manage. 27 (3), 389-397.
- **Smet, E., Van Langenhove, H., De Bo, I., 1999.** The emission of volatile compounds during the arerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. Atmospheric Enviroment 33, 1295-1303.
- **Smyth, B., Rynk, R., 2004.** Can Composting BMPs Reduce Air Emissions? BioCycle. 45, 46-50.
- **Soliva, M. 2001.** Compostatge i gestió de residuos orgánics. Compostatge i gestió de residuos orgánics. Diputació de Barcelona. Barcelona.
- **Sphon, E. 1978.** Of compost maturity. Compost Sci. 19 (5): 13-17.
- **Stanners D. y Bourdeau P. 1995.** Waste. En "*Europe's Environment. The Dobris Assesssment*". European Environment Agency, Copenhagen, pp: 230-250.
- **Staley, B.F., Xu, F., Cowie, S.J., Barlaz, M.A., Hater, G.R., 2006.** Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. Environ. Sci. Technol. 40 (19), 5984-5991.
- **Stetter, J.R., and W.R. Penrose, 2001.** The Electrochemical Nose.
- **Stuetz, R.M y Bourgeois, W., 2004.** Application of non-specific gas sensors for detection of odour abatement process failure. In: Enviromental Odour Management, VDI-Berichte 1850. VDI Verlag GmbH, Dusseldorf, Germany, pp. 463-471.
- **Suagahara, K e Inoko, A. 1981.** Comparison analysis of Hmus and characterization of Humic Acid obtained from city refuse compost. Soil Sci. Plant Nutr. 27: 213-224.
- **Suler, D.J. y Finstein, S. 1977.** Effect of Temperature, Aeration, and Moisture on CO_2 Formation in Bench-Scale, continuosly Thermophilic Composting of Solid Waste. Appl. Environ. Microbiol. 33 (2): 345-350.
- **Tay, J.H.; Zhang, X.M. 1999,** Neural fuzzy modeling of anaerobic biological wastewater treatment systems. J. Env. Eng. 125 (12);1149–1159.
- **Thambirajah, J.J.; Zulkali, M.D.; Hashim, M.A. 1995** Microbiological and biochemical changes during the composting of oil palm emptyfruit- bunches. Effect of nitrogen supplementation on the substrate. Bioresour. Technol., 52 (2), 133–144.
- **Thiebaut, B., Lattuati-Derieux, A., Hocevar, M., Vilmont, L.B., 2007.** Application of headspace SPME-GC-MS in characterisation of odorous volatile organic compounds emitted from magnetic tape coatings based on poly(urethane-ester) after natural and artificial ageing, Polymer Testing 26,

243-256.

- **Tchobanogolus, G.; Theisen, H. y Vigil, S. 1994.** Gestión integral de residuos sólidos. Ed. McGraw-Hill, Madrid, 1107p.

- **Timmons, L. 1995.** Composting regulations stir up california farmers. Biocycle 36 (10): 79-83.

- **Tisdell S.E., Breslin V.T., 1995.** Characterization and Leaching of Elements from Municipal Solid Waste Compost. J. Environ. Qual. 24, 827-833.

- **Tolvanen, O.K., Hanninen, K.I., Veijanen, A., Villberg, K., 1998.** Occupational hygiene in biowaste composting. Waste Manage Res 16(6) pp. 520-540.

- **Tolvanen, O., Nykänen, J., Nivukoski, U., Himanen, M., Veijanen, A., Hänninen, K., 2005.** Occupational hygiene in a Finnish drum composting plant. Waste Manage. 25 (4), 427-433.

- **Tsai, C.J., Chen, M.L., Ye, A.D., Chou, M.S., Shen, S.H., Mao, I.F., 2008.** The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. Atmos. Environ. 42 (35), 8246-8251.

- **Turan, N.G., Akdemir, A., Ergun, O.N. 2007.** Emission of Volatile Organic Compounds during Composting of Poultry Litter. Water, Air, & Soil Pollution, 184 (1), 177- 182.

- **Tyler, R.W. 1996.** The natural markets for compost. En *"The Science of Composting".* (Eds. De Bertoldi, M.; Sequi, P.; Lemmes, B. y Papi, T.) Blackie Academic & Professional, London, Vol II, pp: 999-1010.

- **U.S. EPA, 1999.** Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Method TO-17, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. EPA.

- **Van de Kerkhove, J.M.; Díez-López, J.A.; Polo-Sanchez, A. y Jacquin, F. 1990.** Evaluación y control de la Dinámica de Nutrientes durante el Compostaje de Residuos Sódidos Urbanos mediante la extracción con agua y EUF. En Actas I Congreso Internacional de Química de la ANQUE "Residuos sólidos y líquidos: Su mejor destino", Puerto de la Cruz, Vol I, pp: 301-309.

- **Villar M.C., Beloso M.C., Acea M.J., Cabaneiro A., González-Prieto S.J., Carballas M., Díaz-Raviña M., y Carballas T., 1993.** Physical and chemical characterization of four composted urban refuses. Bioresource Technol. 45, 105-113.

- **Walker, L.P. y J.M. Gossett, 1999.** Controlling Odors and Waste Stabilization in Composting Systems Through Process Design, Analysis and Monitoring. The New York State Energy Research and Development Authority. Albany, NY.

- **Walker, L., Charles, W., Cord-Ruwisch, R., 2009.** Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combinations of the two processes. Bioresour. Technol. 100 (16), 3799-3807.

- **Walter, J.M. 1993.** Control of Composting odor, pp. 185-218. En: H.A.J. Hoitink y H.M. Keener (eds). Science and Engineering of Composting: Design, Enviromental, Microbiological and utilization Aspects. The Ohio State University, Wooster, OH, EE.UU.

- **Wild, M.P. 2000.** A mechanistic study of VOC and moisture emissions from small softwood pieces. Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.

- **Wilkins K., 1994.** Volatile organic compounds from household waste. Chemosphere 29(1) pp.47-53.

- **Williams, T.O. y Millar, F.C. 1993.** Composting facility odor control using biofilters, pp. 268-281. En: H.A.J. Hoitink y H.M. Keener (eds). Science and Engineering of Composting: Design, Enviromental, Microbiological and utilization Aspects. The Ohio State University, Wooster, OH, EE.UU.

- **Willmink, T.R., y R.G. Diener, 2001**. Handbook for Commercial and Municipal composting in West Virginia.

- **Wilson, A.D., 2009;** Baietto M. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. Sensors; 9: 5099-148.

- **Woolfenden, E., 1997.** Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines, J. Air Waste Manage. Assoc. 47, 20-36.

- **Wu, Q.T., Wong, J.W.C., Huang, G.F., Nagar, B.B., 2004.** Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. Waste Manage. 24 (8), 805-813.

- **Xi, B.D., Qurn, X.S., Su, X.K., Jiang, Y.H. y Wei, Z.M. 2008.** Characterising effects of uncentainties in MSW composting process through a compled fuzzy vertex and factorial-analysis approach. Waste managemat. 28(9) pp. 1609-1623.

- **Xiujin, L., Ruihong, Z., Yunzhi, P., 2008.** Characteristics of dairy manure composting with rice straw Bioresource Technology 99 359–367

- **Yamada, Y.; Kawase, Y. 2006.** Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. Waste Manag., 26, 49–61.

- **Yamazoe, N., Sakai, G., Shimanoe, K., 2003.** Oxide semiconductor gas sensor. Catalysis Surveys from Asia 7 (1), pp. 63-75.

- **Yu H; Wang J. 2007.** Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose. Sensors Actuat B; 122: 134-140.

- **Yuwono, A.S.; Lammers, P.S., 2004.** Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation. Agric Eng Int: CIGR J Sci Res Develop; VI: 1-33.

- **Zadeh, L.A. 1965.** Fuzzy Sets: Information and Control 8:338-353.

- **Zarra, T., Naddeo, V., y Belgiorno, V. 2008.** A novel tool for estimating the odour emissions of composting plants in air pollution management. Global NEST Journal.

- **Zhu, N. W. 2006.** Composting of high moisture content swine manure with corncob in a pilot-scale aerated static bin system. Biores. Technol., 97(15) pp. 1870-1875.

- **Zhu N. 2007.** Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw Bioresource Technology, 98 (1), pp 9 -13.

- **Zou, S.C., Lee, S.C. Chan, C.Y., Ho, K.F., Wang, X.M., Chan, L.Y., Zhang, Z.X., 2003.** Characterization of ambient volatile organic compound at a landfill site in Guangzhou, South China. Chemosphere 52, pp 1015-1022.

- **Zucconi, F. y De Bertoldi, M. 1987.** Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. En: "*Compost: Production, Quality and Use"* (Ed. M. de Bertoldi; M.P. Ferranti; P. L'Hermite y F. Zucconi). Elsevier Applied Science, London, pp. 30-50.

- **Zucconi, F. y De Bertoldi, M. 1987b.** Specifications for solid waste compost. Biocycle 28 (5/6): pp 56-61.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO I. Valores típicos de los sensores de la nariz electrónica

[FileInfo]
Version = 2.1
Created = 08/04/2009 11:00:27
Channels = 14
DeviceInfo = Device-Number: 33020; Firmware-Version: 02.37; Firmware-Date: Nov 26 2007 12:57:01

[Channels]
W1C aromatic 3093600.000
W5S broadrange 769952.000
W3C aromatic 521017.000
W6S hydrogen 3915.000
W5C arom-aliph 51375.000
W1S broad-methane 25925.000
W1W sulphur-organic 5221.000
W2S broad-alcohol 69355.000
W2W sulph-chlor 2560.000
W3S methane-aliph 68031.000
Dilution (Factor) 0.000
ChamberFlow [ml/min] 7.747
DilutionFlow [ml/min] 7.747
Autosampler [] 3167.000

[Measurement-Method]
Methodfile =
SampleInterval = 1
PreSamplingTime = 5
LongTimeInterval = 0
MeasurementTime = 50
MeasurementCount = 1
FlushTime = 40
ZeroPointCount = 5
ZeroPointCountAuto = 10
DilutionAuto = 0
ChamberFlow = 400
InjectionFlow = 400
Dilution = 1
DilutionChannel = 8
DilutionMax = 3
FFTAdapt = 0
Used = 0

[Online-Method]
Autosample = 0
Driftcompensation = 0

[Data]
; 02/04/2009 17:15:54
1.00550.98901.00440.99671.00230.98921.00530.98491.00710.99581.17603.98520.59650.00000 0
1.02200.94531.01330.98421.01020.92511.01550.91201.02170.96631.01633.99610.06400.00000 1
1.04050.91291.02590.97811.02250.85931.02070.85311.02480.93741.01623.98610.06370.00000 2
1.05820.88891.03950.97471.03200.81191.02280.81131.02500.91801.01623.99150.06370.00000 3
1.07310.87291.05230.97231.04170.77551.02410.78111.02350.90571.01633.97240.06370.00000 4
1.08720.86781.06120.96881.04910.74941.02510.75861.02230.89701.01623.97670.06360.00000 5
1.09890.86921.07040.96651.05660.72651.02550.73901.02060.89091.01643.96420.06390.00000 6
1.10900.87241.08020.96551.06290.70751.02590.72251.01880.88591.01633.99120.06390.00000 7
1.11930.87621.08750.96401.06960.69181.02570.70971.01650.88201.01643.98210.06430.00000 8
1.12720.88031.09690.96301.07450.67911.02540.69731.01280.87991.01603.99090.06290.00000 9
1.13640.88451.10330.96161.07920.66741.02510.68771.01100.87721.01643.98360.06410.00000 10

1.1451	0.8871	1.1104	0.9611	1.0844	0.6566	1.0251	0.6762	1.0089	0.8755	1.0163	3.9779	0.0637	0.0000	11
1.1528	0.8906	1.1174	0.9602	1.0895	0.6472	1.0251	0.6685	1.0066	0.8738	1.0161	3.9818	0.0631	0.0000	12
1.1596	0.8944	1.1242	0.9587	1.0926	0.6393	1.0241	0.6616	1.0042	0.8724	1.0164	3.9855	0.0643	0.0000	13
1.1661	0.8992	1.1298	0.9573	1.0960	0.6315	1.0241	0.6536	1.0021	0.8707	1.0162	3.9818	0.0636	0.0000	14
1.1724	0.9037	1.1350	0.9567	1.0994	0.6252	1.0240	0.6473	1.0000	0.8687	1.0162	3.9985	0.0638	0.0000	15
1.1782	0.9061	1.1399	0.9554	1.1020	0.6187	1.0232	0.6419	0.9982	0.8682	1.0164	3.9867	0.0645	0.0000	16
1.1844	0.9070	1.1453	0.9543	1.1072	0.6130	1.0234	0.6350	0.9956	0.8665	1.0162	3.9936	0.0637	0.0000	17
1.1909	0.9075	1.1527	0.9536	1.1108	0.6056	1.0233	0.6286	0.9924	0.8665	1.0164	3.9830	0.0642	0.0000	18
1.1965	0.9090	1.1571	0.9523	1.1131	0.6012	1.0222	0.6240	0.9902	0.8658	1.0163	3.9891	0.0638	0.0000	19
1.2012	0.9125	1.1617	0.9522	1.1171	0.5961	1.0219	0.6207	0.9883	0.8648	1.0164	3.9745	0.0639	0.0000	20
1.2055	0.9155	1.1656	0.9508	1.1204	0.5921	1.0217	0.6157	0.9856	0.8637	1.0165	3.9912	0.0646	0.0000	21
1.2100	0.9169	1.1718	0.9508	1.1235	0.5886	1.0212	0.6118	0.9827	0.8643	1.0165	3.9712	0.0643	0.0000	22
1.2164	0.9199	1.1771	0.9500	1.1265	0.5847	1.0212	0.6077	0.9802	0.8648	1.0159	3.9897	0.0623	0.0000	23
1.2220	0.9207	1.1803	0.9490	1.1284	0.5805	1.0206	0.6038	0.9778	0.8636	1.0164	3.9942	0.0646	0.0000	24
1.2244	0.9208	1.1853	0.9483	1.1316	0.5770	1.0205	0.6007	0.9757	0.8632	1.0162	3.9691	0.0633	0.0000	25
1.2283	0.9212	1.1894	0.9479	1.1339	0.5738	1.0203	0.5980	0.9742	0.8625	1.0160	4.0027	0.0632	0.0000	26
1.2324	0.9221	1.1938	0.9468	1.1361	0.5704	1.0201	0.5946	0.9720	0.8617	1.0163	3.9624	0.0634	0.0000	27
1.2379	0.9227	1.1978	0.9468	1.1405	0.5668	1.0195	0.5905	0.9696	0.8626	1.0162	3.9773	0.0633	0.0000	28
1.2431	0.9243	1.2020	0.9458	1.1422	0.5646	1.0192	0.5872	0.9668	0.8628	1.0164	3.9776	0.0642	0.0000	29
1.2456	0.9256	1.2067	0.9453	1.1448	0.5623	1.0187	0.5843	0.9644	0.8623	1.0161	3.9879	0.0630	0.0000	30
1.2481	0.9258	1.2096	0.9451	1.1464	0.5597	1.0181	0.5821	0.9620	0.8622	1.0163	4.0027	0.0642	0.0000	31
1.2508	0.9255	1.2135	0.9444	1.1488	0.5568	1.0179	0.5796	0.9608	0.8617	1.0163	3.9664	0.0637	0.0000	32
1.2551	0.9256	1.2176	0.9437	1.1508	0.5543	1.0174	0.5779	0.9583	0.8613	1.0162	3.9973	0.0638	0.0000	33
1.2598	0.9258	1.2218	0.9434	1.1533	0.5525	1.0161	0.5769	0.9552	0.8631	1.0162	3.9891	0.0636	0.0000	34
1.2643	0.9260	1.2251	0.9428	1.1542	0.5508	1.0162	0.5726	0.9536	0.8629	1.0162	3.9785	0.0635	0.0000	35
1.2665	0.9256	1.2284	0.9427	1.1568	0.5487	1.0159	0.5709	0.9512	0.8622	1.0160	3.9839	0.0627	0.0000	36
1.2696	0.9246	1.2314	0.9424	1.1597	0.5461	1.0155	0.5678	0.9492	0.8614	1.0163	4.0063	0.0642	0.0000	37
1.2726	0.9249	1.2356	0.9422	1.1614	0.5441	1.0154	0.5656	0.9469	0.8612	1.0165	3.9558	0.0640	0.0000	38
1.2755	0.9258	1.2380	0.9420	1.1627	0.5427	1.0149	0.5636	0.9446	0.8617	1.0161	3.9973	0.0635	0.0000	39
1.2776	0.9267	1.2408	0.9414	1.1651	0.5412	1.0148	0.5619	0.9429	0.8613	1.0161	3.9755	0.0630	0.0000	40
1.2807	0.9278	1.2436	0.9397	1.1661	0.5405	1.0143	0.5605	0.9410	0.8605	1.0165	3.9661	0.0643	0.0000	41
1.2841	0.9283	1.2477	0.9393	1.1684	0.5392	1.0142	0.5582	0.9393	0.8603	1.0163	3.9797	0.0637	0.0000	42
1.2868	0.9290	1.2498	0.9388	1.1701	0.5376	1.0138	0.5564	0.9369	0.8609	1.0162	3.9897	0.0635	0.0000	43
1.2900	0.9290	1.2544	0.9386	1.1725	0.5358	1.0140	0.5552	0.9343	0.8617	1.0162	3.9806	0.0633	0.0000	44
1.2924	0.9281	1.2560	0.9383	1.1725	0.5341	1.0136	0.5548	0.9333	0.8605	1.0161	3.9845	0.0631	0.0000	45
1.2935	0.9282	1.2583	0.9381	1.1760	0.5326	1.0130	0.5536	0.9309	0.8605	1.0161	4.0047	0.0635	0.0000	46
1.2972	0.9282	1.2618	0.9374	1.1765	0.5313	1.0132	0.5511	0.9293	0.8598	1.0161	3.9803	0.0631	0.0000	47
1.2985	0.9286	1.2655	0.9369	1.1788	0.5301	1.0133	0.5494	0.9275	0.8603	1.0161	3.9824	0.0629	0.0000	48
1.3009	0.9290	1.2670	0.9369	1.1800	0.5288	1.0138	0.5473	0.9255	0.8605	1.0161	3.9736	0.0631	0.0000	49

Elsevier Editorial System(tm) for Talanta
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: SBSE-TD-GC-MS optimization conditions for volatile organic compounds characterization emitted by municipal solid waste storage

Article Type: Full Length Article

Keywords: VOCs, MSW, Stir bar sorptive extraction, thermal desorption

Corresponding Author: DR. JESUS DIAZ,

Corresponding Author's Institution: UNIVERSIDAD DE HUELVA

First Author: I. GIRALDEZ, DR.

Order of Authors: I. GIRALDEZ, DR.; M. RUIZ-MONTOYA, DR.; M. DELGADO-RODRIGUEZ, ING.; JESUS DIAZ

Abstract: Stir bar sorptive extraction and thermal desorption procedure coupled to capillary gas chromatography-mass spectrometry (SBSE-TD-GC-MS) was evaluated and optimized for analyzing volatile organic compounds emitted by municipal solid waste storage. Desorption analytical conditions have been optimized using a Box-Behnken experimental design. The main compounds identified in the samples were terpenes, saturated fatty acid meat cooking, antioxidant compounds such as butylated hidroxytoluene (BHT) and organophosphate flame retardants from plastics. For the desorption step, the optimum analytical conditions were: desorption temperature 300 ºC, cryofocusing temperature −20 ºC, flow of helium 50 ml min−1, and desorption time 3 min.

Dr. J. M. Kauffmann
Faculty of Pharmacy
Université Libre de Bruxelles
Brussels (Belgium)

Manuel Jesús Díaz Blanco
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva
21071 Huelva. Spain

Huelva, 07, November, 2011

Dear Sir:

Please find enclosed a copy of paper **"SBSE-TD-GC-MS optimization conditions for volatile organic compounds characterization emitted by municipal solid waste storage"** to be submitted in **TALANTA.**

The goal of this manuscript was to identify several VOCs emitted by municipal solid waste storage. Moreover, optimize stir bar sorptive extraction and thermal desorption procedure coupled to capillary gas chromatography–mass spectrometry to obtain highest signal and, thereby, identifying minor hazardous components. We know chromatography–mass spectrometry are well established and are considered routine analytical methods. However, in municipal solid waste storage no study has been found in databases. In this sense, a substantial advantage could be established by using stir bar sorptive extraction. By it we considered your magazine as the most appropriate to send the study.

Sincerely

Manuel Jesús Díaz Blanco

***Novelty Statement**

The noveltly of this manuscript was to identify several VOCs emitted by municipal solid waste storage such as: terpenes, saturated fatty acid meat cooking, antioxidant compounds, etc. Moreover the stir bar sorptive extraction and thermal desorption procedure have been optimizated to obtain highest possible GC-MS signal.

***Highlights**

SBSE-TD-GC-MS was evaluated for volatile organic compounds emitted by MSW.

SBSE-TD-GC-MS was optimized for volatile organic compounds emitted by MSW.

The main compounds identified: terpenes, saturated fatty acid meat cooking, antioxidants

*Manuscript
Click here to view linked References

SBSE-TD-GC-MS optimization conditions for volatile organic compounds characterization emitted by municipal solid waste storage

Giraldez, I. [a], *Ruiz-Montoya, M.* [b], *Delgado-Rodríguez, M.* [b] *and Díaz, M J.* [b] *

[a] Departamento de Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeiA3. 21071. Huelva. Spain

[b] Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeiA3. 21071. Huelva. Spain

*Corresponding Author: Dr. M.J. Díaz. Phone: +34 959219990, Fax: +34 959219983, e-mail: dblanco@uhu.es

Abstract

Stir bar sorptive extraction and thermal desorption procedure coupled to capillary gas chromatography–mass spectrometry (SBSE-TD-GC-MS) was evaluated and optimized for analyzing volatile organic compounds emitted by municipal solid waste storage. Desorption analytical conditions have been optimized using a Box-Behnken experimental design. The main compounds identified in the samples were terpenes, saturated fatty acid meat cooking, antioxidant compounds such as butylated hidroxytoluene (BHT) and organophosphate flame retardants from plastics. For the desorption step, the optimum analytical conditions were: desorption temperature 300 ºC, cryofocusing temperature −20 ºC, flow of helium 50 ml min^{-1}, and desorption time 3 min.

KEYWORDS

VOCs, MSW, Stir bar sorptive extraction, thermal desorption.

Introduction

Collection and handling of Municipal Solid Waste (MSW) have caused odor problems for many years and many countries have regulations for the minimum distance between the treatment plant and dwelling areas. The odor causing substances usually arise as a result of biological activity in storage, handling or at the treatment plant. Ammonia and sulfide compounds are the principal inorganic gases [1]. Mercaptans, Terpenes, indoles and various other nitrogen-bearing organics are important organic substances [2].

Dynamic dilution olfactometry is the most common method of measuring volatile organic compounds (VOCs) odor concentrations [3]. However, olfactometry is costly, labor intensive, time consuming, subject to error, no identified individual compounds and incurs delays between sampling and measurement [4-6]. To avoid these problems, Gas chromatography (GC) in connection with various detectors, especially mass spectrometry (MS) has been applied to the characterization of the chemical composition of odorous gas samples [7]. In this sense, sorbent-based and canister-based sampling methods have been successfully used in the collection of VOCs [8, 9]. In sorbent-based methods, the air is pulled through metal or glass tubes filled with appropriate sorbents such as activated charcoal, Tenax TA, XAD-2, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve and Carboxen 569. These sorbents have variable selectivity towards different types of VOCs [7, 10], thus a good combination of different sorbents may allow the determination of a wide range of VOCs in air. In canister-based sampling methods, a whole air sample is pumped into a cleaned stainless steel canister. VOCs are then preconcentrated using either solid adsorbents, such as Tenax, followed by thermal desorption into the GC–MS, or solid-phase microextraction (SPME) with desorption in the GC injector itself.

In addition, sorption passive sampling has also some drawbacks. As analyte sorption is a dynamic equilibrium process, it is quite likely that compounds trapped by the sorbent when the analyte concentration in the surrounding medium is high could be released back into the environment when their concentration in the surroundings decreases. Martos and Pawliszyn [11] established that practically complete retention of solutes in PDMS can be obtained for analytes with coating/air partition coefficients greater than 1000. Therefore, air sampling with SPME present many advantages over conventional sampling methods [12, 13] due to its simplicity, reusability, very good sample recovery and hydrophobic property of SPME coatings. However, the enrichment

that can be achieved with SPME is low because of the unfavorable partition between the microlitre volumes of sorbent on the fibre and large sample volumes. To increase the sensitivity of analyses, Baltussen et al. [14] developed stir-bar-sorptive extraction (SBSE) in which the analytes are enriched in a sorptive sleeve of rubber on a magnetic follower or stir-bar. This technique can be applied to both liquid and gas samples. Due to the larger volume of the sorptive stationary phase used in this technique, the sensitivity of this method is higher than that of SPME.

The present paper describes the optimization of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption procedure coupled to capillary gas chromatography–mass spectrometry for the determination of volatile organic compounds odor in municipal solid waste storage emission. The parameters that affect to thermal desorption are investigated using a chemometric approach based on the use of an optimal set of experiments (experimental design) which allows the simultaneous variation of all experimental factors studied, and the distinguishing of interactions among them that are not detectable with the classical experimental methods. Desorption temperature, desorption time, helium flow, and cryofocusing temperature in the PTV injector were the evaluated parameters (factors). The effects have been estimated using a Box-Behnken design.

Materials and methods

Materials and methods

Compost from Municipal solid waste (MSW) was collected from Villarrasa‘s (Huelva-Spain) urban waste treatment plant. Some relevant characteristics of the studied compost are in Table 1. The obtained compost was placed on 200 L capacity acrylic barrels composting reactors. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. For each individual sample should be taken to assure that the spatial variability is accommodated.

The pH and EC were determined in a 1:5 ratio (in weight) compost: water extracts using a pH and EC electrodes respectively. Total organic matter was determined by the weight loss after dry combustion at 540°C, and organic carbon was estimated by multiplying organic matter by 0.58 [15]. Nitrogen was determined by steam distillation after Kjeldahl digestion. Organic matter and nitrogen determinations were done at the <5 mm size fraction. The analyses were carried out in triplicate.

Air sampling and analysis procedure

VOCs were collected from the MSW headspace during thermophilic or maturation phase, from the air flow stream exit from the reactor. The sampling was carried out with 10mm×0.5mm (length×film thickness) PDMS commercial stir bars (SBSE), supplied by Gerstel (Mülheim and Ruhr, Germany). PDMS stir bars was suspended during 30 min in the reactor headspace. After the sampling, the stir bar was gently dried with a paper tissue and introduced into a 2 mL vial. The SBSE were stored in darkness at -20 ºC and were analyzed within 48 h of collection.

Prior to use, SBSE was conditioned for 15 min at 300ºC in a helium flow of 50 mL min^{-1} and was kept in new 2ml vials until immediately.

SBSE were thermally desorbed using a commercial TDS thermal desorption unit (Gerstel) equipped with a MPS-2 auto-sampler connected to a programmed-temperature vaporization (PTV) injector CIS-4 (Gerstel) by a heated transfer line. The PTV was installed on an Agilent 6890 gas chromatograph with a 5973 mass selective detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Each SBSE were thermally desorbed by programming the TDU to the final desorption temperature during a time under helium flow. Desorbed compounds were cryofocused on quartz wool packed liner with the PTV system with liquid carbon dioxide. Finally, the PTV system was ramped to the final temperature for analysis by GC–MS. The inlet was operated in the solvent vent mode. The analyses were carried out using a HP-5 MS column (30 m X 0.25 mm I.D. 0.25 μm film thickness, 5% phenyl–95% polydimethylsiloxane). The column was kept at 40ºC for 5 min, ramped at 5ºC min^{-1} to 270ºC and held for 20 min. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1 mL min^{-1}. The transfer line, ion source and quadrupole analyzer temperatures were maintained at 280, 230 and 150ºC, respectively and a solvent delay of 3 min was selected. In the full-scan mode, electron ionization mass spectra in the range 35–550 Da were recorded at 70 eV electron energy with an ionization current of 34.6 mA. Mass spectra volatile compounds were compared with the Wiley 275 L and NIST 02 library reference spectral bank (Agilent Technologies). Data recording and instrument control were performed by the MSD ChemStation software (Agilent Technologies). The MS was tuned to *m*/*z* 69, 219 and 502 for EI corresponding to perfluorobutylamine (PFBA).

Experimental design and statistical analysis

In order to obtain optimized conditions for desorption step, a Box–Behnken experimental design (CSS Statistica, StatSoft Inc., Tulsa, OK) was used to evaluate the significance of the variables, as well as the interactions among them. The number of experiments (N) is defined by the equation $N=k^2+k+cp$, where k represents the number of factors (variables) involved in the study and cp is the number of replicates of the central point. Box–Behnken could be seen as a cube, consisting of a central point and the middle points of the edges. Desorption temperature (T_{DES}), desorption time (t), desorption Flow (F) and cryo-focusing temperature (T_{cis}) were the studied variables. All of them were evaluated at three levels, low (denoted as −1) center point or medium (denoted as 0) and high level (denoted as +1). Therefore, this design involved 27 experiments which were performed in random order. The levels of the experimental design are summarized in Table 2.

The data were analyzed by multiple regression analysis following polynomial equation was derived to represent VOCs peak area signal as a function of the independent variables tested. Where Y is the predicted VOCs peak area signal and X_1, X_2, X_3, and X_4 are the coded values for desorption temperature, desorption time, desorption flow and cryo-focusing temperature, respectively. Only the estimates of coefficients with significant levels higher than 95% ($p<0.05$) were included in the final models.

$$y = a+bx_1 +cx_2 +dx_3 +ex_4 +fx_1^2 +gx_2^2 +hx_3^2 +ix_4^2 +jx_1x_2 +kx_1x_3 +lx_1x_4 +m\ x_2x_3 +n\ x_2x_4 +o\ x_3x_4 \quad \text{(Eq. 1)}$$

Where:

a= constant;

b-e = main effect of each independent variable;

f-i= effect of square variables;

j-o= interaction effect between the variables;

x_i = independent variables

Results and discussion

Volatile Organic Compounds (VOCs) emitted in mature MSW compost

A great number of VOCs were detected and were identified on the bass of their mass spectra and the NIST Mass Spectral Database (NIST 02). Table 3 summarizes the chemical structures, molecular weights, base peaks, the most abundant ions (with their relative abundance) of the mass spectra, retention time and octanol/air partition

coefficients of the VOCs found in the municipal soil waste storage emission using SBSE-TD-GC-MS. Figure 1 shows a typical chromatogram found in this study. Terpenes, esters, saturated fatty acids and others such as organophosphate flame retardants and butylated hidroxytoluene (BHT) have been found in indoor air during municipal solid waste treatment emission [16]. Saturated fatty acids comprise more than 50% of the total emitted compounds. Thiébaut et al. [17] have identified carboxylic acids, fatty acid ester and BHT in magnetic tape using DVB/CAR/PDMS coating SPME fibre. Saturated fatty acid such as oleic, palmitic and stearic acids in emissions of fine particular matter by meat cooking operations have been detected by other authors [16,18-23]. In this sense, BHT has been used as an antioxidant since the 1950s [24] to preserve and stabilise the freshness, nutritive value, flavour and colour of food and animal feed products [25]. BHT can also improve the stability of pharmaceuticals, fat-soluble vitamins and cosmetics [26]. Additionally, the durability of rubber, elastomers and plastics is increased by the use of BHT [27]. Moreover, the presence of the terpenes as limonene were characterized in fruits, vegetables and pine species [28]. Furthermore, organophosphate flame retardants in indoor air have been previously detected [29-31]. These compounds are extensively employed as plasticizers and flame retardant additives in textiles, wallpapers, varnishes and polymeric materials [32, 33].

On the other hand, organic sulfur compounds as DMS or DMDS, which have been previously detected in MSW [34-36], were not detected by SBSE-TD-GC-MS. This can be due that this compound present octanol/air partition coefficients around 1000 and no retention of analyte in PDMS were obtained [11].

Optimal conditions for VOCs emitted by compost by SBSE-TD-GC-MS

Several parameters affect to desorption efficiency of VOCs by SBSE-TD-GC-MS were chosen: Desorption temperature, time and flow (helium flow) and cryofocusing temperature in the PTV injector. The optimization of the desorption step was performed using a Box-Behnken design. The number of experiments required to investigate the previously noted four parameters at three levels would be 64 (4^3). However, this was reduced to 27 using a Box-Behnken experimental design. The results from this limited number of experiments provided a statistical model, which was used to identify high yield trends for the desorption step. The peak area of three extracted ions (m/z) of each compound was selected as experimental response.

The estimations of the model coefficients are calculated using polynomial regression (Table 4) between the analytical response and the variables. These equations can be used to estimate the variation of dependent variables with changes in the independent variables over the ranges considered, on the constancy of the other two variables. According to the proposed methodology, only the terms with statistically significant coefficients are shown. The different results have to be discussed in order to assess the validity of the model. Concerning the response equation, for most of cases, a acceptable-to-low R^2 and F values have been found. In these cases, a rather important difference between the values obtained by the simulation and the ones given by the statistical model can be observed. One possible explanation is that the corresponding peak area was found around to background.

Table 4 shows that for each compound, regardless of extracting ions m/z, the independent variables that confirm its influence in obtained response are similar. These data could be used to verify the accuracy of the model used for optimization. After this first evaluation, the optimization of desorption step is performed only with high R^2 and F values (gray colour in Table 4). A positive value for the estimated effect shows an increase in the response if the variable increases to its highest level. A negative value indicates that a better response is obtained at low levels of the variable. For the interactions, a positive value indicates that the response will increase if both variables change to the same level, low or high. A negative value shows an increase in the response if the variables change in opposite directions (one variable increases to a high level and the other decreases to a low level).

In the selected equations, identifying the independent variables with the strongest and weakest influence on the dependent variables is not so easy since the former contains quadratic terms and the others involve interactions between two independent variables. In this form, a Pareto chart, also called a Pareto distribution diagram, are used for analyzing what independent variables ($p>0.05$) have the greatest cumulative effect of this study. Figure 2 shows a plot of each dependent variable (compound) and its Pareto chart of standardized effects (as percentages) based on independent variables.

According to the Figure 2, the fact which makes time the most influential variable on the maximum obtained area can be deduced. In this way, the T_{CIS} shows high influence on four of the six equations selected. The second variable that shows high statistical weight is T_{DES}. The desorption temperature influence was stronger in the

higher octanol-air partition coefficient such as octadecanoic acid. Nevertheless, a significant influence of this operational variable has been found in 3-carene and D-limonene that shows the lowers values in octanol-air partition coefficient.

In that form, each compound has a distinct response to the selected variables; 3-carene is more highly influenced by flow than by desorption temperature and time and no influence by the T_{CIS} has been found; limonene, naphthalene and butylated hydroxytoluene are mainly influenced by T_{CIS} than by the others variables; however, octadecanoic acid shows an influence by the desorption temperature and T_{CIS} and pentadecanoic acid is highly influenced by time.

The different models were analyzed in order to determine the range of the operational variables giving the optimum values of all dependent variables. Moreover, the response surface for all dependent variables were plotted (Figures 3-8) at three levels of the three levels of the most influential variable (in order to get a suitable visual observation of produced changes) in order to determine the range of the operational variables giving the optimum values of those dependent variables. A high negative influence (lower response) of flow and time are found in 3-Carene (Figure 3) obtained area during the experiences. In this form, decreasing signal was obtained by increasing both flow and time in twister, therefore, smaller amounts of this compound has been desorbed under high flow rates and high time. Lower variations with respect to T_{DES} have been found. In this sense, a low response has been obtained under medium T_{DES} values. Then, the highest area is obtained at low values of flow (50 mL min^{-1}), longer time (10 min) and high (300ºC) or low (200ºC) T_{DES} value.

As can be seen in Figure 4, T_{CIS} is the variable most strongly influencing the obtained area for D-Limonene, however, a negative influence of this parameter has been found and higher D-limonene area under low T_{CIS} values have been observed. Also, the area was less influenced by time than by T_{DES}, and a high negative influence has been found in this parameter, this influence is more evident under lower T_{CIS}. The relative influence of time was similar at different T_{CIS} while was slightly more marked under low T_{DES}. The highest area is obtained at low values of T_{CIS} (-20ºC) and time (3 min) and high T_{DES} values (300ºC).

As can be seen from Figure 5, the obtained area for Naphthalene was thus much more sensitive to changes in T_{CIS} than in the others independent variables. In this case, a low T_{CIS} value produces much higher value in the obtained area than those obtained by use medium or high T_{CIS} values. Moreover, a negative influence (high area) of almost

all the independent variables has been found. And then, to obtain the maximum area it is advisable to use a low T_{CIS} (-20ºC), low time (3 min) and low flow (50 mL min^{-1}) values.

As can be seen in Figure 6, at lower values of T_{CIS}, higher area values could be obtained. Then, the main parameter on Butylated Hydroxytoluene obtained area variation is pulping T_{CIS}. Moreover, the obtained areas are higher under high values of T_{CIS}. That is to say, by using lower T_{CIS} (-20ºC) values and medium flow (100 mL min^{-1}) values the maximum area must be obtained.

The obtained area for Pentadecanoic Acid (Figure 7) accuses a very important influence of time and lower influence of T_{DES}. Furthermore, time presents a positive influence on Pentadecanoic Acid area values. Subsequently, obtaining of a relatively high area is favored by long time (10 min) and low T_{DES} values (200ºC) in the twister.

As can be seen from Figure 8, the obtained area for Octadecanoic Acid was sensitive to changes in both T_{CIS} and T_{DES} and a negligible statistical influence on the others independent variables have been found. In addition, a positive influence of both parameters is observed. Subsequently, higher area for Octadecanoic Acid could be obtained operating under high values of T_{CIS} (20ºC) and T_{DES} (300ºC).

In order to establish a single condition that could be useful for the extraction of the samples aiming the determination of all the analytes, working values of T_{DES}, t, T_{CIS} and F must be fixed as 300ºC, 3 min, -20ºC and 50 ml min^{-1}, 8C, 90W and 9.0 min, respectively. It is important to remark that, under these conditions, a high response for the desorption process in the obtained compounds area, can be achieved with except to pentadecanoic and octadecanoic acid. In relation to Pentadecanoic Acid, the response area, is increased by 66% by operating under low T_{DES} and long time. However, the response of Octandecanoic acid increased to 54 % for high levels of T_{CIS} and F or high levels of T_{CIS}, F and t.

Conclusions

In the present study, the method of stir bar sorptive extraction and thermal desorption coupled to capillary gas chromatography- mass spectrometry (SBSE-TD-GC-MS) for the determination of Volatile Organic Compounds emitted in Municipal Solid Waste storage was described. The parameters affecting the thermal desorption of the analytes have been optimized by means of Box-Behnken experimental design. Among the volatile compounds emitted by Municipal Solid Waste, 15 components were

identified by SBSE-TD-GC-MS. The main compounds identified in the samples were terpenes, saturated fatty acid meat cooking, antioxidant compounds such as butylated hidroxytoluene (BHT) and organophosphate flame retardants from plastics. The optimum analytical conditions, to obtain maxima response area, for the desorption step were: desorption temperature 300 ºC, cryofocusing temperature −20 ºC, flow of helium 50 ml min^{-1}, and desorption time 3 min.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTM2007-62117/TECNO.

REFERENCES

[1] E. Pagans, X. Font, A. Sánchez, Emission of Volatile Organic Compounds from Composting of Different Solid Wastes: Abatement by Biofiltration. J. Hazard. Mater. 131 (2006) 179-186.

[2] D.P. Komili, R. Ham, J.K. Park, Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. Water Res. 38 (2004) 1707-1714.

[3] ASTM. Method E679-91. Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration series methods off limits; 1997 CEN. prEN 13725:2003. Air quality — determination of odour concentration by dynamic olfactometry; 2003; Taiwan EPA. Malodor olfactometry—Triangular Odor Bag Method NIEA A201.10A; 1994.

[4] P.J. Hobbs, T.H. Misselbrook, B. F. Pain, Assessment of odors from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography–mass spectrometry, J. Agric. Eng. Res. 60 (1995) 137–144.

[5] T. J. Schulz, A.P. van Harreveld, International moves towards standardisation of odour measurement using olfactometry, Water Sci. Technol. 34 (1996) 541–547.

[6] P.J. Bliss, T.J. Schulz, T. Senger, R.B. Kaye, Odour measurement factors affecting olfactometry panel performance. Water Sci. Technol. 34 (1996) 549–556.

[7] M. Harper, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, J. Chromatogr. A 885 (2000) 129-151.

[8] U.S. EPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Method TO-14, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. EPA, 1999.

[9] U.S. EPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Method TO-17, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. EPA, 1999.

[10] E. Woolfenden, Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines, J. Air Waste Manage. Assoc. 47 (1997) 20-36.

[11] P.A. Martos, J. Pawliszyn, Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants, Anal. Chem. 71 (1999) 1513–1520.

[12] J.A. Koziel, C. Lingshuan, T. N. Anh, L. Yi, X. Hongwei, Identification and prioritization of poultry manure odors using SPME multidimensional GC-MS-olfactometry system: Implications for odor control, Animal Agriculture and Processing: Managing Environmental Impacts 2005 (2005) 13-19.

[13] J.A. Koziel, J. Pawliszyn, Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction, Journal of the Air and Waste Management Association 51 (2001) 173-184.

[14] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, J. Microcolumn. Sep. 11 (1999) 737-747.

[15] Commission of the European Communities. Commission decision of 3 November 2006 establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers, Official Journal of the European Union L. 325 (2006) 28-34

[16] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1–C27 organic compounds from cooking with seed oils, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 567–575.

[17] B. Thiebaut, A. Lattuati-Derieux, M. Hocevar, L.B. Vilmont, Application of headspace SPME-GC-MS in characterisation of odorous volatile organic compounds emitted from magnetic tape coatings based on poly(urethane-ester) after natural and artificial ageing, Polymer Testing 26(2007) 243-256.

[18] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Gass, B.R.T. Simoneit, Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environ. Sci. Technol. 31(1997) 2731–2737.

[19] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Gass, B.R.T. Simoneit, Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, Oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 13–22.

[20] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1566–1577.

[21] C.G. Nolte, J.J. Schauer, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 4273–4281.

[22] Y. Cheng, S.M. Li, A. Leithead, P.C. Brickel, R. Leaitch, Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study, Atmospheric Environ. 38 (2004) 5789–5800.

[23] A. Otto, R. Gondokusumo, M.J. Simpson, Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada, Applied Geochem. 21 (2006) 166–183.

[24] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, vol. 40. Some naturally occurring and synthetic food components, furocoumarins and ultraviolet radiation, butylated hydroxytoluene (BHT). International Agency of Research on Cancer, Lyon, 1986. pp. 161–206.

[25] JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants in food. JECFA Series, vol. 35. Geneva, 1996, pp. 3–86.

[26] FDA (Food and Drug Administration). Number of brand name products in each product code, cosmetic product formulation data. In: Division of Cosmetics Technology 33–34. FDA, Washington, DC, 1981.

[27] Sherwin-Williams. BHT: the versatile antioxidant of today and tomorrow (Bull. A O*12). Cleveland, OH, 1992.

[28] B.F. Staley, F. Xu, S.J. Cowie, M.A. Barlaz, G.R. Hater, G.R., Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 5984–5991.

[29] H. Carlsson, U. Nilsson, C. O¨ stman, Video display units: an emission source of the contact allergenic flame retardant triphenyl phosphate in the indoor environment, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3885–3889.

[30] I. Saito, A. Onuki, H. Seto, H., Determination of organic phosphate triesters in indoor and outdoor air, Aerosol Research, Japan 16 (2001) 209–216.

[31] P. Hartmann, G. Burgi, W. Giger, Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. Chemosphere 57 (2004) 781–787.

[32] J.A. Andresen, A. Grundmann, K. Bester, Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters, Sci. Total Env. 332 (2004) 155-166.

[33] J. Björklund, S. Isetun, U. Nilsson, Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 18 (2004) 3079-3083

[34] C.J. Tsai, M.L. Chen, A.D. Ye, M.S. Chou, S.H. Shen, I.F. Mao, The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants, Atmospheric Environ. 42 (2008) 8246-8251.

[35] P. Bruno, M. Caselli, G. De Gennaro, M. Solito, M. Tutino, Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers, Waste Manag. 27 (2007) 539-544.

[36] Q. Liu, M. Li, R. Chen, Z. Li, G. Qian, T. An, J. Fu, G. Sheng, Biofiltration treatment of odors from municipal solid waste treatment plants, Waste Manag. 29 (2009) 2051-58.

Table(s)

Table 1. Properties of MSW composted wastes (dry basis and free of impurities)

		MSW compost
Organic Matter	g kg^{-1}	385.4 ± 6.5
N	g kg^{-1}	27.2 ± 0.6
C/N		7.9 ± 1.3
pH (1:5 extract)		8.2 ± 0.2
EC (1:5 extract)	ds m^{-1}	15.7 ± 0.8

Table 2. Experimental domain and Box-Behnken design matrix used in the study[a].

	T_{DES} (ºC)	t (min)	T_{CIS} (ºC)	F (mL min^{-1})
Low level (−1)	200	3	-20	50
High level (+1)	300	10	20	100
Centre (0)	250	6.5	0	75
Experiment				
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	0	0	0	0
10	-1	0	0	-1
11	1	0	0	-1
12	-1	0	0	1
13	1	0	0	1
14	0	-1	-1	0
15	0	1	-1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	1	0
18	0	0	0	0
19	-1	0	-1	0
20	1	0	-1	0
21	-1	0	1	0
22	1	0	1	0
23	0	-1	0	-1
24	0	1	0	-1
25	0	-1	0	1
26	0	1	0	1
27	0	0	0	0

[a] desorption temperature (T_{DES}), Desorption time (t), Crio-focusing Temperature (T_{CIS}) and desorption flow (F).

Table 3. VOCs emissions found in twisters, retention time, CAS number, formula, mass and average and Octanol-Air Partition Coefficients for the composted wastes.

Compounds	t_r (min)	CAS Number	Fórmula	Mass	Log K_{OA}
3-Carene	12. 62	005989-27-5	$C_{10}H_{16}$	68, 93, 136	4.26
D-Limonene	13. 80	005989-27-5	$C_{10}H_{16}$	68, 93, 136	4.26
Butanedioic Acid, Diethyl Ester	18.75	000123-25-1	$C_8H_{14}O_4$	129, 101	5.87
Octanoic Acid (caprylic acid)	19.06	000124-07-2	$C_8H_{16}O_2$	115, 101, 73, 60	7.59
N-Decanoic Acid (capric acid)	24.16	000334-48-5	$C_{10}H_{20}O_2$	129, 60, 71	8.35
Naphthalene	27.00	004630-07-3	$C_{15}H_{24}$	204, 106	4.85
Butylated Hydroxytoluene	27.45	000128-37-0	$C_{15}H_{24}O$	220, 205	8.87
Tetradecanoic Acid (Myristic acid)	33.17	000544-63-8	$C_{14}H_{28}O_2$	228, 185, 129	10.88
2-Propanol, 1-Chloro-, Phosphate (3:1)	33.95	013674-84-5	$C_9H_{18}CL_3O4P$	277, 157, 125	8.20
Bis(1-Chloro-2-Propyl)(3-Chloro-1-Propyl)Phosphate	34.27	137909-40-1	$C_9H_{18}CL_3O_4P$	277, 157, 139	--
Pentadecanoic Acid	35.19	001002-84-2	$C_{15}H_{30}O_2$	242, 199, 129	9.52
1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Bis(2-Methylpropyl) Ester (Diisobutyl phthalate)	35.27	000084-69-5	C16H22O4	149, 223	8.41
Hexadecanoic Acid (Palmitic acid)	37.15	000057-10-3	C16H32O2	256, 213, 129	10.26
Oleic Acid	40.39	000112-80-1	C18H34O2	264, 97, 83	10.38
Octadecanoic Acid (Stearic acid)	40.86	000057-11-4	C18H36O2	284, 241, 185	12.94

Log K_{OA} = Log Octanol-Air Partition Coefficient (25ºC, KOAWIN V1.10).

Table 4. Equations yielded for each compound and mass as a function of the independent variables[a].

Compound	Mass	Equation	R^2	P	F
3-Carene	67	Area=614523-543084·t-1520387 F + 614523 T_{DES}^2-788777·T·F	0.893	0.00002	22.384
	93	Area =2728034-431985·t-1193165·F+516474 T_{DES}^2-683065·t·F	0.688	0.00002	12.115
	136	Area =940761-143007t-402126F+174264 T_{DES}^2	0.652	0.00002	14.386
Limonene	67	Area =162619+32884 T_D-139057 T_{CIS}-45431 T_{DES} t-64328T_{DES} T_{CIS} +53311 t T_{CIS}	0.878	0.0000	29.332
	93	Area = 120971 + 24040 T_D -107706 T_{CIS}-31385 T_{DES} t-57564 T_{DES} T_{CIS}	0.856	0.0000	32.772
	136	Area = 47680.1+10748.7 T_{DES}-38428 T_{CIS}-11671.2 T_{DES} t-17051.0 T_{DES} T_{CIS}	0.892	0.0000	45.338
Butanedioic Acid, Diethyl Ester	129	Area = 520012-390009 T_{CIS}^2-39009 F^2	0.332	0.0094	5.699
	101	Area =726455-544841 T_{CIS}^2-544841 F^2	0.328	0.0085	5.845
Octanoic Acid	115	Area =193361 -367257 T_{CIS} + 420051 F^2	0.256	0.0288	4.128
	101	Area = 622161 -816154 T_{CIS} + 820507 F^2	0.196	0.0730	2.924
	73	Area = 1384042 -2175388 T_{CIS} + 2356741 F^2	0.224	0.0479	3.458
	60	Area = 1695919 -2766132 T_{CIS} + 3078674 F^2	0.231	0.0426	3.608
N-Decanoic Acid	129	Area = 1716974 +7909827 F^2 + 6878604 F T_{CIS}	0.315	0.0107	5.521
	60	Area = 2280129 +11311853F^2 + 8766242 FT_{CIS}	0.314	0.0109	5.487
	71	Area = 1071024 +11311853F^2+8766242FT_{CIS}	0.328	0.0084	5.871
Naphthalene	204	Area = 54290 -162140 T_{CIS} -35403 T -30121 F + 32593 T_D^2+130946 T_{CIS}^2	0.895	0.0000	32.413
	161	Area = 148993 -302117 T_{CIS} -59123 t -45163 F+ 233651 T_{CIS}^2 +77743 T_{DES} T_{CIS}	0.875	0.0000	29.372
Butylated Hydroxytoluene	220	Area = 1127436 -1366009 T_{CIS} + 665441 T_{CIS}^2 - 599881 F^2	0.824	0.0000	20.090
	205	Area = 4381773 -5321823 T_{CIS} + 2606120 T_{CIS}^2 -2339614 F^2	0.721	0.0000	19.791
Tetradecanoic Acid	228	Area = 170641 + 252939 T^2 -448773 T_{DES} t	0.295	0.0150	5.032
	185	Area = 244795 + 435704 T^2 -692541 T_{DES} t	0.312	0.0113	5.429
	129	Area = 363484+ 620145 T^2 -991069 T_{DES} t	0.308	0.0122	5.329
2-Propanol, 1-Chloro-, Phosphate (3:1)	277	Area = 3204714+ 591058 T_{DES} + 537851 t - 1133145 T_{DES} t + 1063218 T_{DES} T_{CIS}	0.235	0.1874	1.693
Bis(1-Chloro-2-Propyl)(3-Chloro-1-Propyl)Phosphate	157	Area = 1228061+ 235487 T_{DES} -463907 T_{DES} t + 444300 T_{DES} T_{CIS}	0.195	0.164	1.860
Pentadecanoic Acid	242	Area = 55407 +82601 t+ 117154 t^2 -243567T_{DES} t	0.834	0.0051	25.189
	199	Area = 54840 +70777 t+ 100311 t^2 -207176 T_{DES} t	0.766	0.0134	14.428
	129	Area = 80861 +152188 t+ 191495 t^2 -443574T_{DES} t	0.792	0.0062	24.947
1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Bis(2-Methylpropyl) Ester	223	Area = 514005 -82355 T_{CIS} -148132 T_D^2 +143348 T^2 + 239396 T_{DES} t + 395549 T_{CIS} t	0.506	0.0075	4.302
N-Hexadecanoic Acid	256	Area = 1587861+1662395 T^2 -3158174 T_{DES} t	0.302	0.0135	5.182
	213	Area = 1114672+1248842 T^2 -2262508 T_{DES} t	0.310	.01162	5.394
	129	Area = 1846596+1861616 T^2 -3552234 T_{DES} t	0.299	0.0142	5.110
	73	Area = 3407060+3739663 T^2 -6680533 T_{DES} t	0.298	0.0144	5.086
Oleic Acid	264	Area = 91232+ 60300t+67050T^2 -143144T_{DES}t	0.358	0.0155	4.269
	97	Area = 271104+ 178116 t+166365T^2 -429465T_D t	0.374	0.0117	4.580
	67	AREA = 295485+ 188178 t+152147 T^2 -369775T_{DES}t	0.346	0.0189	4.055
Octadecanoic Acid	284	Area = 457595+245765T_{DES}+139125T_{CIS}–241038 F^2	0.806	0.0067	25.249
	241	Area = 228945+123171T_{DES}+78733T_{CIS}-111840F^2	0.713	0.0059	12.391
	181	Area = 217644+107422T_{DES}+69353T_{CIS}-106624F^2	0.560	0.0150	4.307

[a]Desorption time (t), Desorption Temperature (T_{DES}), Cis Temperature (T_{CIS}) and Flow (F)

Figure 1. Total ion chromatogram of MSW headspace during thermophilic phase by SBSE-TD-GC-MS using the optimised conditions. 1: 3-Carene; 2: D-Limonene; 3: Butanedioic Acid, Diethyl Ester; 4: Caprylic Acid; 5: Capric Acid; 6: Naphthalene; 7: Butylated Hydroxytoluene; 8: Myristic Acid; 9: 2-Propanol, 1-Chloro-, Phosphate (3:1); 10: Bis(1-Chloro-2-Propyl)(3-Chloro-1-Propyl)Phosphate; 11: Pentadecanoic Acid; 12: Diisobutyl Phthalate; 13: Palmitic Acid; 14: Oleic Acid; 15: Stearic Acid

Figure 2. Pareto charts yielded for each selected compound as a function of each independent variable[a].

Figure 3. Obtained area for 3-carene variation as a function of time and T_{DES} at three flow levels.

Figure 4. Obtained area for D-limonene variation as a function of time and T_{DES} at three T_{CIS} levels.

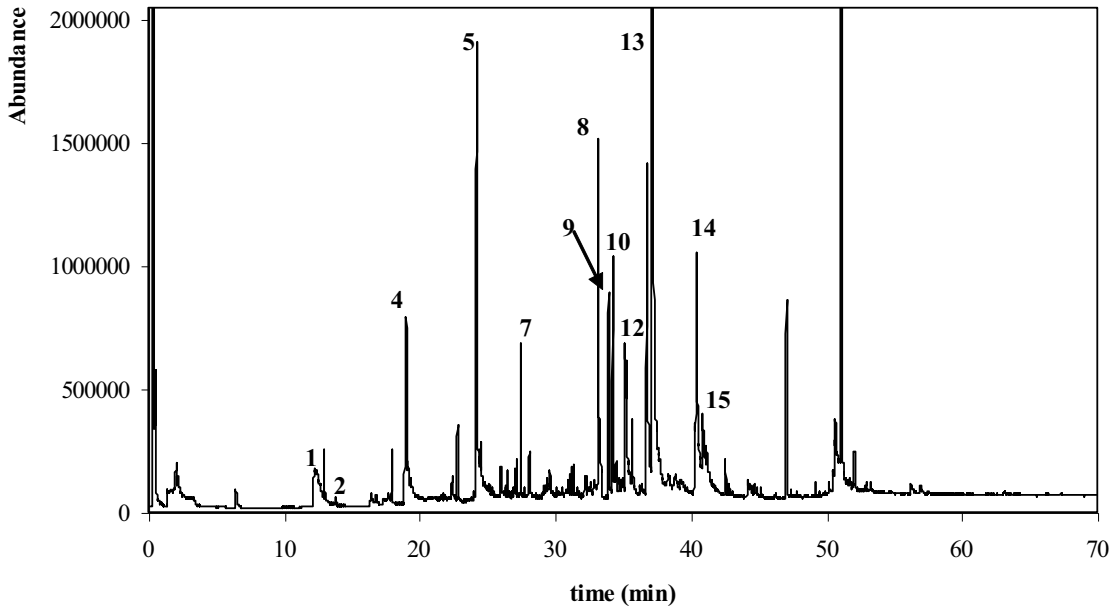
Figure 5. Obtained area for Naphthalene variation as a function of time and flow at three T_{CIS} levels.

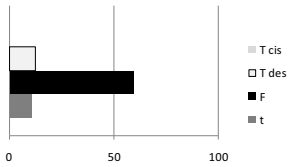
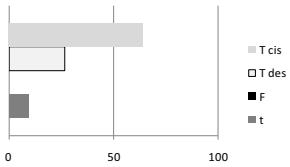
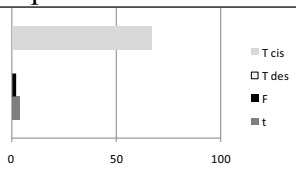
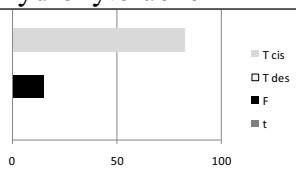
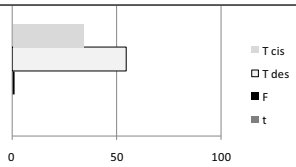
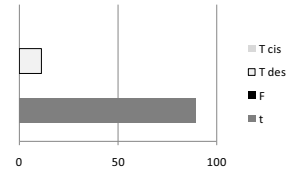
Figure 6. Obtained area for Butylated Hydroxytoluene variation as a function of T_{CIS} and flow.

Figure 7. Obtained area for Pentadecanoic Acid variation as a function of T_{DES} and time.

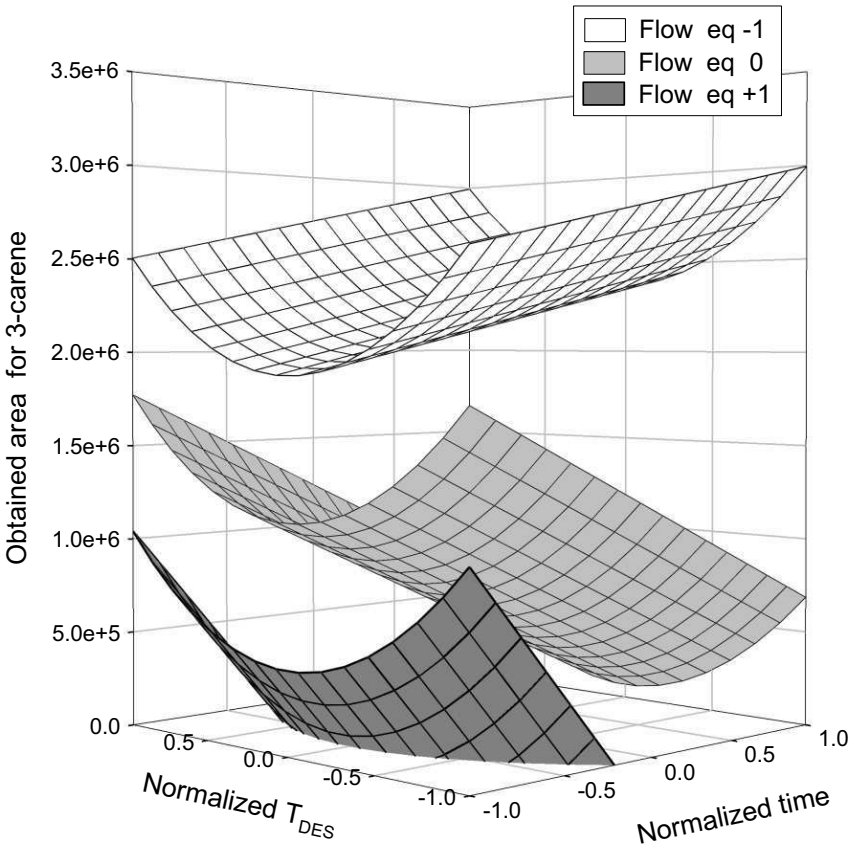
Figure 8. Obtained area for Octadecanoic Acid variation as a function of T_{CIS} and T_{DES}.

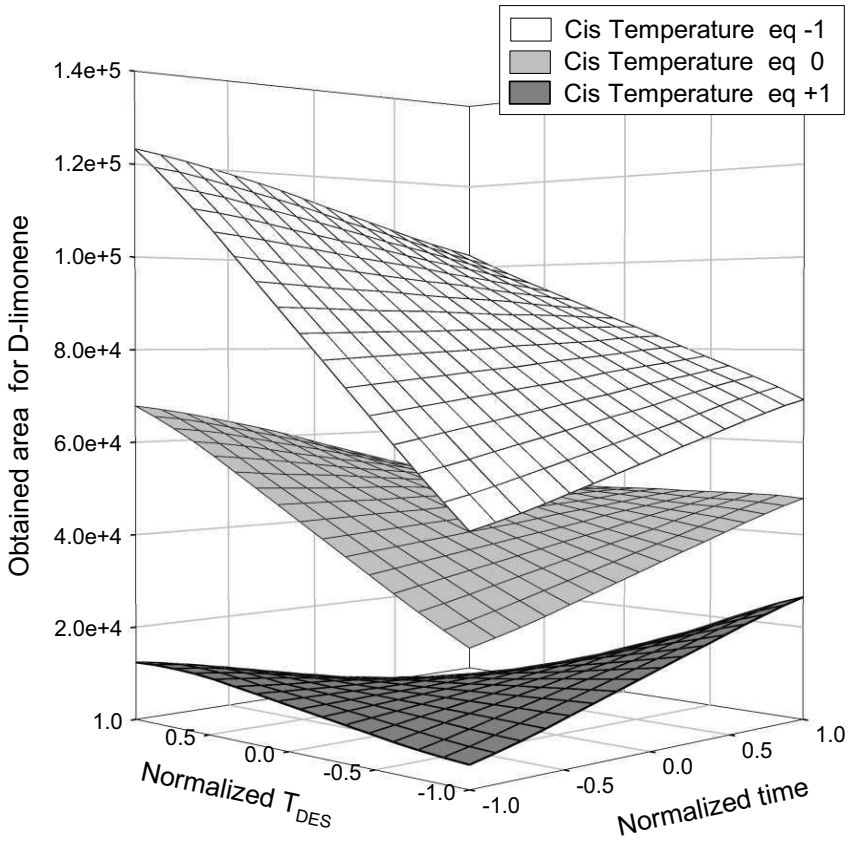
Figure(s)

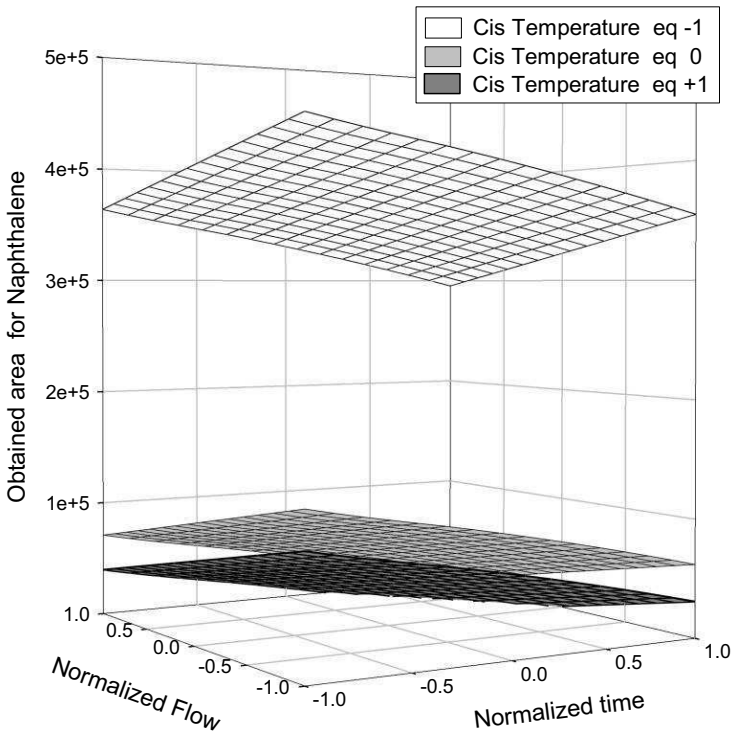

Abundance
2000000
1500000
1000000
500000
0
0
10
20
30
40
50
60
70
time (min)
1
2
4
5
7
8
9
10
12
13
14
15

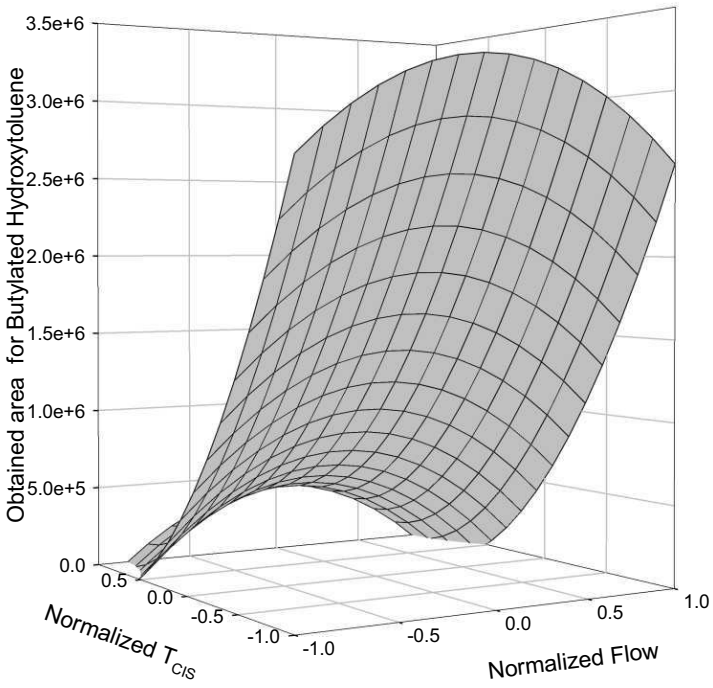
3-Carene	Limonene	Naphthalene
		
Butylated Hydroxytoluene	**Octadecanoic Acid**	**Pentadecanoic Acid**
		

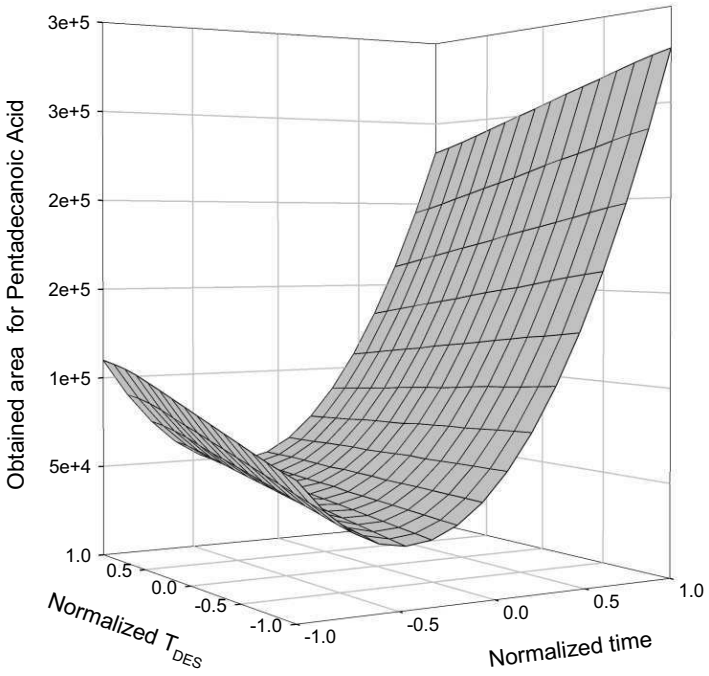
[a]Desorption time (t), Desorption Temperature (T_{des}), Cis Temperature (T_{cis}) and Flow (F)

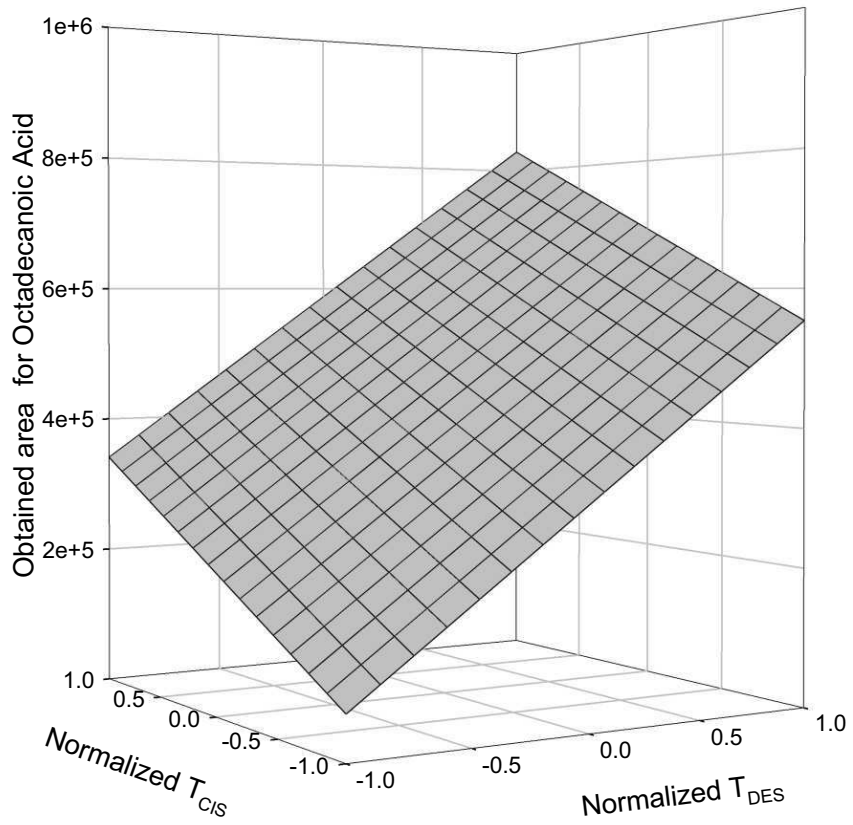

Flow eq -1
Flow eq 0
Flow eq +1
Obtained area for 3-carene
3.5e+6
3.0e+6
2.5e+6
2.0e+6
1.5e+6
1.0e+6
5.0e+5
0.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized T_{DES}
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized time


Cis Temperature eq -1
Cis Temperature eq 0
Cis Temperature eq +1
Obtained area for D-limonene
1.4e+5
1.2e+5
1.0e+5
8.0e+4
6.0e+4
4.0e+4
2.0e+4
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized T_{DES}
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized time


Cis Temperature eq -1
Cis Temperature eq 0
Cis Temperature eq +1
Obtained area for Naphthalene
5e+5
4e+5
3e+5
2e+5
1e+5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized Flow
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized time


Obtained area for Butylated Hydroxytoluene
3.5e+6
3.0e+6
2.5e+6
2.0e+6
1.5e+6
1.0e+6
5.0e+5
0.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized T_{CIS}
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized Flow


Obtained area for Pentadecanoic Acid
3e+5
3e+5
2e+5
2e+5
1e+5
5e+4
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized T_{DES}
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized time


1e+6
8e+5
6e+5
4e+5
2e+5
Obtained area for Octadecanoic Acid
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Normalized T_{CIS}
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Normalized T_{DES}

***Checklist**

- E-mail address YES
- Full postal address YES
- Telephone and fax numbers YES
- Keywords YES
- All figure captions YES
- All tables (including title, description, footnotes) YES
- Manuscript has been 'spell-checked' and 'grammar-checked' YES
- References are in the correct format for this journal YES
- All references mentioned in the Reference list are cited in the text, and vice versa YES
- Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Web) YES
- Color figures are clearly marked as being intended for color reproduction on the Web (free of charge) and in print, or to be reproduced in color on the Web (free of charge) and in black-and-white in print YES

List of Three Potential Reviewers

Gillett, James W.
Institute for Comparative & Environmental Toxicology at Cornell University
jwg3@cornell.edu
Conducts research in Environmental Toxicology

Alastair J. Ward
School of Chemistry, University of Wales – Bangor, Bangor, Gwynedd LL57 2UW, UK
alastair.ward@bbsrc.ac.uk
Optimisation of biological degradation processes.

Dimitrios P. Komilis
Laboratory of Solid and Hazardous Waste Management, Department of Environmental Engineering, Democritus University of Thrace, Vas. Sofias 12, Xanthi 671 00, Greece
dkomilis@env.duth.gr
Composting and biomass degradation.

Author Agreement

We the undersigned declare that this manuscript is original, has not been published before and is not currently being considered for publication elsewhere.

We would like to draw the attention of the Editor to the following publications of one or more of us that refer to aspects of the manuscript presently being submitted. Where relevant copies of such publications are attached

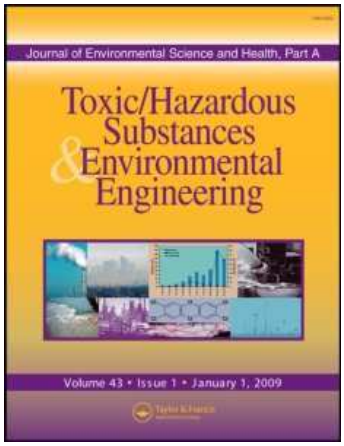
We confirm that the manuscript has been read and approved by all named authors and that there are no other persons who satisfied the criteria for authorship but are not listed. We further confirm that the order of authors listed in the manuscript has been approved by all of us.

We understand that the Corresponding Author is the sole contact for the Editorial process. He/she is responsible for communicating with the other authors about progress, submissions of revisions and final approval of proofs.

Signed by all authors as follows:

Giraldez, I, Ruiz-Montoya, M., Delgado-Rodríguez, M. and Díaz, M J

This article was downloaded by: *[Universidad de Sevilla]*
On: *27 May 2010*
Access details: *Access Details: [subscription number 908134069]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Environmental Science and Health, Part A
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597268

Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting

M. Delgado-Rodríguez[a]; M. Ruiz-Montoya[a]; I. Giraldez[b]; I. O. Cabeza[c]; R. López[c]; M. J. Díaz[a]
[a] Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica. Facultad de Ciencias Experimentales, Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, Huelva, Spain [b] Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Huelva, Spain [c] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Sevilla, Spain

Online publication date: 16 April 2010

To cite this Article Delgado-Rodríguez, M. , Ruiz-Montoya, M. , Giraldez, I. , Cabeza, I. O. , López, R. and Díaz, M. J.(2010) 'Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting', Journal of Environmental Science and Health, Part A, 45: 7, 855 — 862
To link to this Article: DOI: 10.1080/10934521003709057
URL: http://dx.doi.org/10.1080/10934521003709057

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Journal of Environmental Science and Health Part A (2010) **45**, 855–862
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1093-4529 (Print); 1532-4117 (Online)
DOI: 10.1080/10934521003709057

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting

M. DELGADO-RODRÍGUEZ[1], M. RUIZ-MONTOYA[1], I. GIRALDEZ[2], I.O. CABEZA[3], R. LÓPEZ[3] and M.J. DÍAZ [1]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica. Facultad de Ciencias Experimentales, Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, Huelva, Spain*
[2] *Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales, Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, Huelva, Spain*
[3] *Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC, Sevilla, Spain*

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

To investigate the effect of control parameters (moisture, aeration and C/N ratio) on the composting evolution (temperature, pH, O_2 and volatile compounds (VCs)) of municipal solid waste and pine trimmings, a central composite experimental design was used. The ANFIS modelling obtained shows that all the independent parameters were clearly influenced by the studied parameters. The relative influence of the other independent variables on temperature was C/N > moisture > aeration. However, for pH, O_2 and VCs followed the order C/N > aeration > moisture. Moreover, the results were concordant, with a positive relation between temperature and VCs. In this way, lower VCs contents in ambient atmosphere have been found by using medium-to-high aeration (<0.1 l_{air} kg^{-1} min^{-1}), medium-to-high C/N (60–77) and high moisture (>55%).

Keywords: Composting, municipal solid waste, volatile compounds, pine trimmings.

Introduction

Currently composting facilities, are "outdoor" and they are considered to be a great source of unpleasant odors. Moreover, they attracts additional traffic that results in additional noise, dust, and congestion.[1] Among them, odor control is a primary concern for any facility operator whose property is within range of residential or business areas.

Volatile organic compounds (VOCs), ammonia and hydrogen sulphide are responsible of part of the unpleasant odors and are found in greater concentrations in composting plants. During composting, significant fraction of easily biodegradable organic substances is degraded to CO_2 and H_2O although many organic compounds are decomposed to VOCs and emitted as gases. Moreover, VOCs emissions are no necessarily because of biodegradation, they could be emitted whether composted or not. Normally, exposed concentrations were of no toxicological relevance.[2]

Address correspondence to M.J. Díaz, Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica, Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain. E-mail: dblanco@uhu.es
Received November 16, 2009.

Bidlingmaier and Musken[3] classified the composting process into three odor ranges of aerobic biochemical odor formation according to the typical composting phases:

1. Acid starting phase: Aldehydes, alcohols, carboxylic acids, esters, ketones, sulphides, terpenes.
2. Thermophilic phase: Ketones, sulphide-organic compounds, terpenes, ammonia.
3. Cooling phase: Sulphides, terpenes, ammonia.

Most of the VOCs emitted in composting plants could have xenobiotic origins (e.g., aromatic hydrocarbons), owing to the presence of household hazardous wastes in the initial mixtures[4] (e.g., unsorted Municipal solid waste - MSW). In this case, the VOCs volatilize primarily during the first biological composting stages.[5] In addition, during the composting process of selected organic fractions (e.g., food wastes), VOCs are mostly of a biogenic origin and are produced predominantly during the high-rate composting phase.[6] In this case, sulphides, followed by acid/esters, ketones, alcohols, and terpenes, have been reported to be the typical VOCs produced during composting.[4]

A few studies conducted on the ammonia emissions derived from the composting process have concluded that initial ammonium content, temperature and pH are the most important parameters affecting the amount of

nitrogen emitted to atmosphere.[7] The main factors in the composting optimization include control of: (i) environmental parameters (pH, moisture content, aeration), (ii) substrate nature parameters[8] (C/N ratio, particle size, nutrient content). The pH control is not usually applied to full-scale composting operations. Control pH in compost in extremely hard due to buffering capacity of the feedstock.[9] The aeration, as moisture, is also defined[10] as "the most important factor in composting systems". The microorganisms involved in the composting process are primarily aerobic. They then require oxygen for maintain basic metabolism, growth, sweeping away the major products[11] (CO_2, H_2O). The C/N ratio (C/N) of the initial mixture is also an important parameter for composting.

Previous studies have demonstrated the effectiveness of adding supplementary waste materials as bulking agents, to improve the composting process.[12] Adding bulking agents may permit, besides, adequate gas exchange and prevent excessive compaction of the composting substrate by providing the structural support to create interparticle voids. These advantages combined with the option of adjusting initial C/N ratios, the reduction of the NH_3 emissions, and the aeration control make the addition of bulking agents a general practice.[13,14] The optimum rate for particle size is found in the range of 1.25–5 cm.[15]

As exposed, the volatile compounds (VCs, mainly VOCs plus ammonia) emitted or produced by a composting plant can vary depending of the composting process and environmental variables. The emissions could be any one or a combination of dust, aerosols or VCs and may or may not be odorous. A study for the particular process and its optimum variables for minimum VCs emitted could be very helpful in understanding and analyzing the composting process and its emissions. The dependence of odors on the composting system has been studied by Schlegelmilch et al.[16] However, low bibliographic data have been found on the influence of environmental parameters on the VCs emitted during composting process.

On the other hand, among dynamic modelization methods, the neural fuzzy modelling accuracy seems to be a suitable system with which to obtain an adequate mathematical model for biological applications.[17,18] Several appropriate models have been found for composting applications.[19,20] A successful composting plant design is based on the optimization of the cited parameters. Under this perspective, this work aims to elucidate the optimum values for aeration, moisture and C/N in order to minimize VCs emission.

Materials and methods

Composting feedstocks

Municipal Solid Waste (MSW) was collected from Villarrasa's (Huelva-Spain) urban waste treatment plant which was then diverted to composting. This plant processes unsorted MSW after source collection of recyclables such as plastics, glass, cardboard and paper. Centralized treatment prior to composting consists of screening (8 cm) through a bag-opener trommel, magnetic separation of ferrous metals and non-ferrous materials separation by Eddy current separator. Pine trimming residues (PT) were collected from the "José Celestino Mutis Botanic Garden" (Palos de la Frontera, (Huelva, Spain) and milled *in situ*. Lots of both raw materials were obtained on the same day that composting was initiated.

Table 1. Relevant characteristics of feedstocks (average ± standard deviation).

		MSW[1]	*PT*
pH (1:5 extract)		5.96	4.77
EC (1:5 extract)	dS m^{-1}	7.09	1.90
Organic Matter[2]	g kg^{-1}	500.7 ± 19.7	986.9 ± 6.8
Organic Carbon[2]	g kg^{-1}	290.4	572.4
N[2]	g kg^{-1}	14.22 ± 0.42	5.36 ± 0.28
C/N[2]		21.4	106.8
Compacted bulk density	g l^{-1}	373.4 ± 63.7	101.1 ± 28.0
Particle size			
>25 mm	%	26.3 ± 7.1	—
25–10 mm	%	30.6 ± 3.3	—
10–5 mm	%	17.9 ± 0.8	—
5–2 mm	%	14.7 ± 1.3	—
<2 mm	%	10.5 ± 3.4	—
Impurities >2 mm	%	41.0 ± 2.3	0.0

[1]MSW: Municipal solid waste; PT: Pine trimmings.
[2]Determined in MSW <5 mm and free of impurities.

Some relevant characteristics of MSW and PT are given in Table 1. MSW and PT were mixed in three different MSW:PT mass ratio: 1:0, 1:1 and 1:2 to obtain three different values for C/N ratio in the mixtures. The necessary water was also added to obtain one of three levels of moisture: 40, 55 or 70%. Due to the inherent heterogeneity in the MSW (impurities 41.0 %, (Table 1)) the materials were mixed. Each mixture was then transferred to the composting reactor following the experimental design indicated below, half filling the reactor (40 kg per reactor) in order to permit air exchange.

Composting reactors

The composting reactors were 200 l capacity acrylic barrels. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. Two temperature sensors (K thermocouples, TMC6-HA) were placed at the centre and on the top of the composting mass. An additional temperature sensor was placed outside the reactors to obtain the environmental temperature (Protimeter-MMS-Plus). Temperatures were recorded every 12 hours in each reactor by two data-loggers (HOBO, U12-006). Compressed air (at different rates following the experimental design 0.005–0.30 l_{air} kg^{-1} min^{-1})) was introduced into the

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

bottom of each reactor and evenly distributed to the composting mixture through a perforated plate. To ensure initial conditions, water loss was compensated by the addition of water during active composting.

Analytical methods

Feedstock MSW and PT samples were taken before the starting of the experiment. In MSW particle size distribution was determined by a sieve shaker, and impurities (glass, plastics, metals and stones) were hand separated and weighed. In the case of PT, the particle size determination was not possible due to its fibrous character. Compacted bulk density was determined according to the CEN EN 13040[21] standard. Total organic matter was determined by the weight loss after dry combustion at 540°C, and organic carbon was estimated multiplying organic matter by 0.58 (Commission of the European Communities).[22] Nitrogen was determined by steam distillation after Kjeldahl digestion. In the case of MSW, organic matter and nitrogen determinations were done in the <5 mm size fraction. The analyses were carried out in triplicate. Compost samples and air measurements were taken, according to the following: 0, 1, 3, 7, 9, 13, 15, 21, and 29 days from the starting of the experiment.

Moisture in compost samples was determined quickly by an Infrared Moisture Analyzer (COBOS IB110) in order to correct moisture loss in the reactors. The pH was determined in a 1:5 (in weight) compost: water extracts using a pH electrode. Oxygen concentration (O_2) and VCs were determined in the atmosphere inside the reactors. The O_2 was measured using an oxygen sensor (SEDA TR-20). The VCs were measured using a photoionization detector (ppbRAE 3000). The ppbRAE 3000 detector (calibrated for isobutylene) is equipped with a PID sensor with 10.6 eV lamp.

Among the main emitted compounds in composting, 2-butanethiol, isobutanol, 2-butanone, limonene, 3-carene, isopropanol, 2-methyl-1-methylthiopropane, α-pinene, β-pinene, Methylcyclopentane, 2-Methylbutanal, Methylthiobutane, 2-Methylfuran Methylthioethane, 2-Methylthiopropane, Methylthioisobutane, 2-Propanone N,N-dimetthylacetamide, cyclohexane, octene, dimethyl sulphide, dimethyl disulphide, pentane, dimethylcyclohexane, phenol, heptane, toluene, etc.,[2,4,5,23] and ammonia[7] are found. Since the most of them have an ionization potential lower than 10.6 eV, the ppbRAE 3000 measures reported corresponds to VOCs and ammonia. In this sense, it should be clarified that, in this study, no speciation was done and rather a generic reading was obtained.

Experimental design and statistical analysis by adaptative neural fuzzy inference system (ANFIS)

Independent variables (moisture content, aeration and C/N) were established following a three level 2^n central composite experimental design.[24] The moisture, aeration and C/N ratio (C/N) used in the factorial design (Table 2) were 21, 60, 77 for C/N[9], 40, 55 and 70% for moisture[10] and 0.05, 0.175 and 0.3 l_{air} kg^{-1} min^{-1} for aeration.[11] To modelling the composting evolution, the time was also considered as independently variable in the ANFIS model.

Table 2. Experimental design used in the study.

		C/N[a]	*Moisture (%)*	*Aeration (l_{air} kg^{-1} min^{-1})*
R1	(−1, 1, −1)	21	70	0.05
R2	(1, 1, −1)	77	70	0.05
R3	(0, 1, 0)	60	70	0.175
R4	(1, 1, 1)	77	70	0.30
R5	(−1, 1, 1)	21	70	0.30
R6	(1, 0, 0)	77	55	0.175
R7	(0, 0, 0)	60	55	0.175
R8	(0, 0, 1)	60	55	0.30
R9	(0, 0, −1)	60	55	0.05
R10	(−1, 0, 0)	21	55	0.175
R11	(−1, −1, −1)	21	40	0.05
R12	(1, −1, −1)	77	40	0.05
R13	(0, −1, 0)	60	40	0.175
R14	(1, −1, 1)	77	40	0.30
R15	(−1, −1, 1)	21	40	0.30

[a]MSW and PT were mixed in three different MSW:PT mass ratio: 1:0, 1:1 and 1:2 to obtain 3 different values for C/N ratio in the mixtures.

Temperature, pH, O_2 and VCs were considered as dependent variables. On the other hand, fuzzy modeling, based on the pioneering idea of Zadeh,[25] is a powerful tool to describe the behavior of non-linear complex systems. Since the 1980s, fuzzy theory has been successfully applied to the simulation and control of several biological processes.[26]

Another powerful tool for modeling these complex systems is neural networks (NNs), which was developed from the analogies to the properties of biological neurons. The most important feature of neural network is its ability to achieve accurate nonlinear mapping from input-output pairs of data without knowing their functional relationship. The integration of fuzzy systems and neural networks can combine the merits of both systems and offer a more powerful tool for modeling. A neural fuzzy system is such an integrated modeling system. It uses NNs as a tool in fuzzy systems.

In that form, the adaptive network based fuzzy inference system (ANFIS), proposed by Jang and Sun,[27] based on the first order Sugeno-fuzzy model. The NN paradigm used is a multilayer Feed-Forward/Back propagation network. We constructed an adaptive network that is functionally equivalent to a Sugeno fuzzy model. The network can tune the fuzzy system with a back-propagation algorithm based on the collection of input-output data. This provides the fuzzy system with the ability to learn. The detailed architecture and learning procedure for ANFIS can be found in related literature.[27] The mathematical equation which

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

responds to different rules is:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^{m} y_l \cdot R_l}{\sum_{l=1}^{m} R_l} \quad (1)$$

y_e = estimate value of output variable,
m = number of rules,
y_l = defuzzifier,
R_l is the product of the selected membership functions.

The parameters and constants in the previous equation were estimated by using the ANFIS tool in the Matlab (Fuzzy Logic Toolbox Version 2.2.2 and Neural Network Toolbox Version 4.0.6) software suite.

Results and discussion

To assess the relative influence of the selected independent variables on each dependent variable, the mathematical models were obtained by substituting the values of the measured independent variables (moisture, aeration and C/N) for each dependent variable into the fuzzy models used (Table 3). Each value used to obtain the equations is the average of two measurements. The differences between the experimental values and those that were estimated using the previous equations never exceeded 10% of the former.

Identifying the independent variables with the strongest/weakest influence on the dependent variables in equations is not so easy because the former contains quadratic terms and the others involve interactions between two independent variables. Following Díaz et al.[28] method for analyzing the relative influence of the studied parameters, Figure 1 shows the plots of estimated values of each dependent variable (vertical axis) against estimated values of each independent one (horizontal axis),using normalized values from −1 to +1 for the independent variables. Figure 1 also shows (in brackets) the relative influence, as percentage, of each independent variable on the variation of each dependent variable. In Figure 1, the time influence has been deleted due the high influence of time on the composting evolution and it could minimize the relative impact of the other independent variables (C/N, aeration, and moisture).

The relative influence of the other independent variables on temperature was C/N > moisture > aeration. However, for pH, O_2 and VCs followed the order C/N > aeration > moisture. The calculated values of the independent variables (response surface) from the equations, giving the temperature, pH, O_2 and VC, were plotted for the 3 levels of the independent variable C/N (Figs. 2–5).

In Figure 2, the response surfaces temperature-moisture-time is plotted for the three C/N ratios. The three typical phases of composting were observed in this figure. (i) A short initial mesophilic phase lasting approximately 2–4 days for all reactors. (ii) A thermophilic phase (T>55°C), reaching a maximum temperature of 70°C after 12 days of composting for medium C/N (60) and low C/N (21) reactors. And (iii) a maturation phase, when the temperature decreased slowly to mesophilic values reaching ambient temperatures after 25–30 days of composting in all reactors.

The values of temperature found in the thermophilic phase have been highest for medium C/N ratio reactors, intermediate for low C/N (21) reactors, and lowest for high C/N (77) reactors. The last ones only reached temperatures greater than 50°C during 2 days. It is known that

Table 3. Simplification of equation 1 for the dependent variables analyzed and membership function for temperature, pH, O_2 and VCs.

Number of fuzzy rules		*Equation 1 simplified to:*[a]
48[b]		$y_e = \frac{\sum_{l=1}^{48} c_l \left[\prod_{i=1}^{2\ to\ 4} x_i\right]}{\sum_{l=1}^{48} \left[\prod_{i=1}^{2\ to\ 4} x_i\right]}$
Membership function for variable (time) with four levels (L is the width of the Gaussian membership function)	Low	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{low}}{L})^2)$
	Medium-Low	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium-low}}{L})^2)$
	Medium-High	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium-high}}{L})^2)$
	High	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{high}}{L})^2)$
Membership function for variable (C/N), with three levels (L is the width of the Gaussian membership function)	Low	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{low}}{L})^2)$
	Medium	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{medium}}{L})^2)$
	High	$x_i = \exp(-0.5 \cdot (\frac{x - x_{high}}{L})^2)$
Membership function for variable (aeration and moisture), with two levels	Low	$x_i = 1 - \frac{1}{x_{high} - x_{low}}(x - x_{low})$
	High	$x_i = \frac{1}{x_{high} - x_{low}}(x - x_{low})$

[a] c_i is a linear defuzzifier function (a t + b C/N + c A + d M +e). Where a, b, c, d and e are constants and t, C/N, A and M are the x values for time, C/N ratio, aeration and moisture as independent variables, respectively.
[b] Four levels for one independent variable (day) and three or two levels for the others.

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

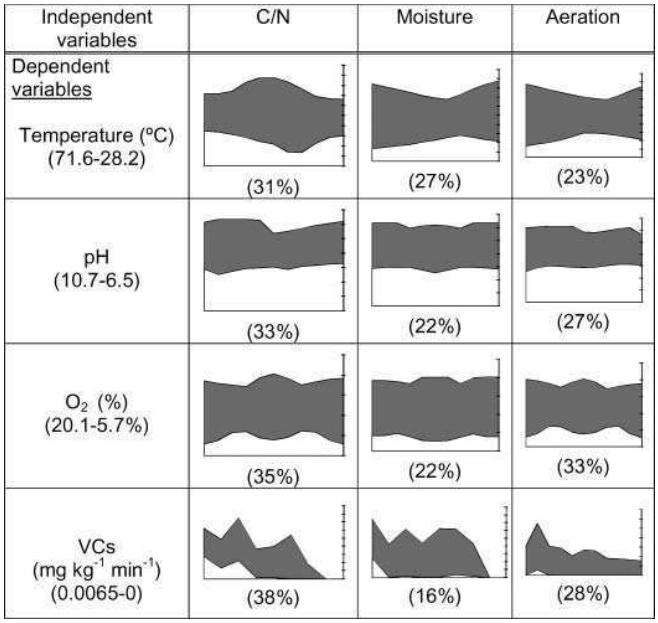


Fig. 1. Variation of dependent variables as a function of normalized independent variables.

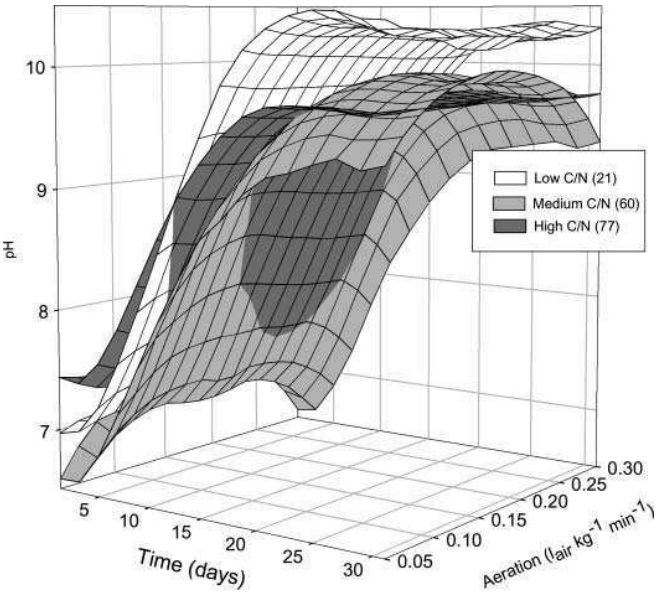


Fig. 3. pH variation as a function of time and moisture at three C/N levels.

the course of decomposition of organic matter is affected by the presence of an adequate C/N ratio[29,30] because biological activity depends on adequate nutrient supplies[31] and the high C/N ratio of these mixtures indicated the low potential for suitable nutrient contribution. For each C/N curve in Figure 2, moisture content also affected temperature. For the low and intermediate C/N, temperature was higher when moisture content was lower (40–50%).

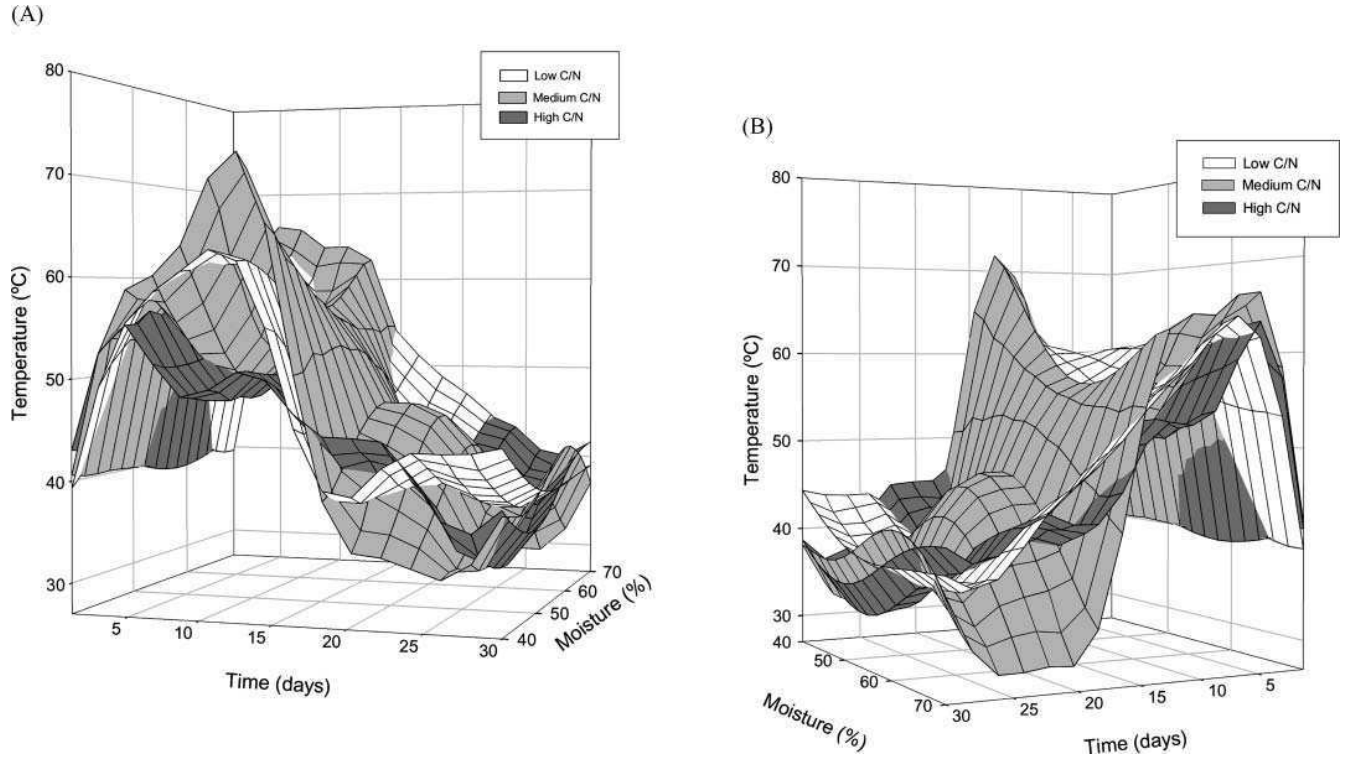


Fig. 2. Temperature variation as a function of time and moisture at three C/N levels.

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

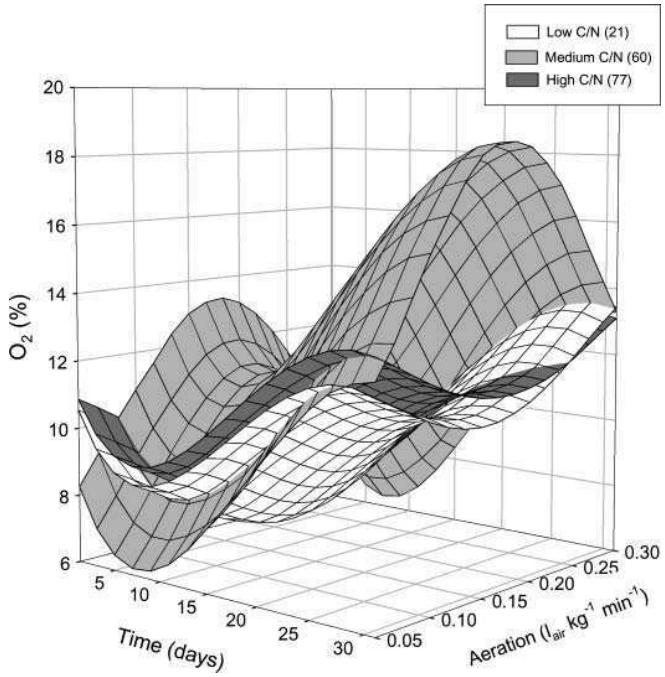


Fig. 4. O_2 variation as a function of time and moisture at three C/N levels.

On the other hand, with respect to the temperature evolution among the different moistures, the obtained results are in agreement with the results showed by Lu et al.[32] and Luo et al.[33] that indicated that optimum temperature evolution has been found for each raw material in the range (50–60% moisture).

Similar to temperature, the pH evolution (Fig. 3) is a useful parameter for evaluating the composting process.[34] Compost microorganisms operate best in the range of 6.5 to 8.[34] The evolution of pH was governed mainly by the volatilization of NH_3, the temperature, and the C/N ratio.[8] The pH was more affected by C/N ratio and aeration ratio than by moisture. Moisture content, though in a lesser magnitude, also affected pH values during the composting process. Values of pH increased during the first 15 days of composting (initial mesophilic and thermophilic stages). The pH reached values of around 10 for low C/N ratio reactors and 9.5 for medium and high C/N ratio reactors.

All reactors finished off at a pH higher than 9. This is surprising, as compost, at the end of the thermophilic stage, generally has a pH ranging between 7 and 8. During the thermophilic and mesophilic stages, the pH values found for low C/N ratio reactors are higher than those found for medium and high C/N ratio reactors. This was in agreement with the conclusion offered by Ogunwande et al.[35] in chicken litter composting and Satisha and Devarajan[36] for sugar industry residues. In these studies, the pH evolution was attributed to the metabolic degradation of organic acids or loss by volatilization and/or intensive proteolysis of liberating ammonia compounds due to protein degradation. Other studies on composting showed that nitrogen losses by ammonification depend on parameters such as C/N ratio, pH and temperature.[37] In our case, the optimum values for a suitable final pH were medium-to-low moisture (40–55%), and medium-to-high C/N (60–77%). The recommended aeration could be medium-to-low (0.05–0.175 l_{air} kg^{-1} min^{-1} due to the scant influence of this independent variable on pH evolution.

At the beginning of the process a rise in temperature (Fig. 2) and a decrease in oxygen (Fig. 4) could be detected, which indicates that the microorganism are degrading the organic matter from the waste. As can be seen in Figure 4, the O_2 concentration was less influenced by the moisture, in the studied range, than by the aeration and C/N. Oxygen levels generally stayed above 9% guaranteeing aerobic conditions throughout the experiment. In addition, two phases of composting were observed in O_2 evolution. The O_2 concentration dropped off to 12–14% among 5-8 days of composting (thermophilic phase). As expected, during the thermophilic phase, the medium C/N ratio reactors reached higher O_2 concentration (lower temperatures) than that reached for high and low C/N ratio reactors. After the thermophilic phase, an increment in O_2 concentration was found for all the reactors, indicative of non-intense degradation. Similar values in O_2 were found after 30 days of composting for all the reactors.

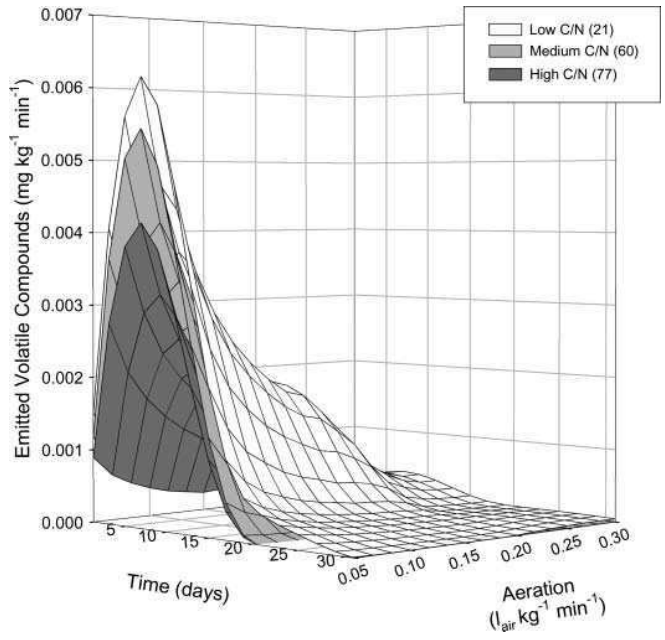


Fig. 5. VCs variation as a function of time and aeration at three C/N levels.

To compare VCs concentration emitted by the different reactors, and due to the different ventilation rate, following the experimental design, the data obtained refers to litres

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

of air. The emitted VCs evolution (Fig. 5) was much more sensitive to changes in C/N and aeration than to moisture. Similar to data shown by Kissel et al.[38]and Smet et al.,[39] higher VC emissions have been found under thermophilic temperatures (Fig. 2) and low values for all the reactors have been found under mesophilic temperatures. Figure 5 also shows that the higher VCs were obtained at low C/N ratio (21) and moderate to low aeration levels <0.1 l_{air} kg^{-1} min^{-1}. This behavior is in agreement with that found for Smyth and Rynk,[40] in this study, VCs emissions were inversely correlated with C/N ratio. However, Rajamäki et al.[41]found that high temperature and adequate aeration contributes to the increase of the volatilization of the volatile compounds produced during composting.

The maximum and minimum values reached during the composting process were 45 and 0.1 ppm respectively. It is significant that the low and medium C/N ratio reactors could have produced higher VC emission for the reason that its degradation process (higher temperatures) could have higher than the low C/N ratio reactors. Pagans et al.[42]and Turan et al.[43]also present a similar evolution on the VCs emission thorough the temperature during composting. The VCs concentrations obtained in those studies are located within the range of those presented in this paper. In addition, Wild[44] develop a inverse mathematical correlation between VCs emissions and moisture contents in several materials, nevertheless, a scarce negative influence for moisture have been found under the studied conditions.

Conclusions

In municipal solid waste and pine trimmings composting, among the studied conditions (aeration (0.05–0.3 l_{air} kg^{-1} min^{-1}), moisture (40–70%) and C/N ratio (21–77)), appropriate parameters evolution (temperature, pH, O_2, VCs) have been found by most the reactors.

The relative influence of the other independent variables on temperature was C/N > moisture > aeration. However, for pH, O_2 and VCs followed the order C/N > aeration > moisture. Temperature plays a direct important role in the VCs emission during the composting process. During the thermophilic and mesophilic stages, the pH values found for low C/N ratio reactors (21) are higher than those found for medium and high C/N ratio reactors. The higher VCs were obtained at low C/N ratio (21) and moderate to low aeration levels <0.1 l_{air} kg^{-1} min^{-1}. To produce composts with low VC emissions, it is advisable to use a medium-to-high aeration (<0.1 l_{air} kg^{-1} min-$^{-1}$), medium-to-high C/N (60-77) and high moisture (>55%).

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science, Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTM2007-62117/TECNO.

References

[1] De Bertoldi-Schnappinger U. Design of composting plants. In *Waste Management Series Volume 8 (Compost Science and Technology)*; Diaz, L.F.; De Bertoldi, M.; Bidlingmaier, W.; Stentiford, E., Eds.; Elsevier: London, **2007**; 89–117.

[2] Müller, T.; Thissen, R.; Braun, S.; Dott, W.; Fischer, G. (M)VOC and composting facilities. Part 2: (M)VOC dispersal in the environment. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. **2004**, *11*(3), 152–157.

[3] Bidlingmaier, W.; Müsken, J. Odor emissions from composting plants Chapter 11. In *Waste Management Series Volume 8 (Compost Science and Technology)*; Diaz, L.F.; De Bertoldi, M., Bidlingmaier, W., Stentiford, E., Eds.; Elsevier: London **2007**; 215–324.

[4] Komilis, D.P.; Ham, R.K.; Park, J.K. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. Water Res. **2004**, *38*, 1707–1714.

[5] Perucci, P.; Corazzi, E.; Pardo Martinez, M.; Adani, F.; Carati, C.; Rubino, F.M.; Colombi, A.; Calcaterra, E., Benfenati, E. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. Chemosphere **2005**, *59*, 423–430.

[6] Sironi, S.; Capelli, L.; Céntola, P.; Del Rosso, R.; Grande, M. Continuous monitoring of odors from a composting plant using electronic noses, Waste Manag. **2007**, *27* (3), 389–397.

[7] Pagans, E.; Barrena, R.; Font, X.; Sánchez, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. Chemosphere **2006**, *62*, 1534–1542.

[8] Bueno, P., Tapias, R.; López, F.; Díaz, M.J. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting, Bioresour. Technol. **2008**, *99*(11), 5069–5077.

[9] Nakasaki, K.; Yaguchi, H.; Sasaki, Y.; Kubota, H. Effects of pH control on composting of garbage, Waste Manag. Res. **1993**, *11(2)*, 117–125.

[10] Madejón, E.; Díaz, M.J.; López, R.; Cabrera, F. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials, Bioresour. Technol. **2002**, *85 (1)*, 73–78.

[11] Kulcu, R.; Yaldiz, O. Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. Bioresour. Technol. **2004**, *93 (1)*, 49–57.

[12] Hernández, T.; Masciandaro, G.; Moreno, J.I.; García, C. Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges. Waste Manag. **2006**, *26 (12)*, 1370–1376.

[13] Kotaro, K.; Nobuaki, M. Effect of matured compost as a bulking and inoculating agent on the microbial community and maturity of cattle manure compost. Bioresour. Technol. **2008**, *99 (9)*, 3372–3380.

[14] Adhikari, B.K.; Barrington, S.; Martinez, J.; King, S. Characterization of food waste and bulking agents for composting. Waste Manag. **2008**, *28 (5)*, 795–804.

[15] Yamada, Y.; Kawase, Y. Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. Waste Manag. **2006**, *26*, 49–61.

[16] Schlegelmilch, M.; Streese, J.; Biedermann, W.; Herold, T.; Stegmann, R. Odor control at biowaste composting facilities. Waste Manag. **2005**, *25 (9)*, 917–927.

[17] Tay, J.H.; Zhang, X.M. Neural fuzzy modeling of anaerobic biological wastewater treatment systems. J. Env. Eng. **1999**, *125 (12)*;1149–1159.

[18] Horiuchi, J.I. Fuzzy modeling and control of biological processes. J. Biosci. Bioeng. **2002**, *94 (6)*, 574–578.

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

[19] Qin, X.; Huang, G.; Zeng, G.; Chakma, A.; Xi, B. A fuzzy composting process model. J. Air Waste Manag. Assoc. **2007**, *57(5)*, 535–550.
[20] Jingwen, T.; Meyuan, G.; Yujuan, X. The Study of Compost Quality Evaluation Modeling Method Based on Fuzzy Neural Network for Sewage Treatment. Eighth ACIS International Conference on Software Engineering, Artificial Intelligence, Networking, and Parallel/Distributed Computing (SNPD 2007) 2007, Vol. 2, 558–563.
[21] CEN EN 13040, Soil Improvers and Growing Media-Sample Preparation for Chemical and Physical Tests, Determination of Dry Matter Content, Moisture Content and Laboratory Compacted Bulk Density, European Committee for Standardization Brussels 1999.
[22] Commission of the European Communities, Commission decision of 3 November 2006 establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers. Official J. Euro. Union L. **2006**, *325*, 28–34.
[23] Bruno, P.; Caselli, M.; de Gennaro, G.; Solito, M., Tutino, M. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. Waste Manag. **2007**, *27*, 539–544.
[24] Akhnazarova, S.; Kafarov, V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering, Mir Publisher: Moscow, 1982.
[25] Zadeh, L.A. Fuzzy sets. Informat. Control **1965**, *8*, 338–353.
[26] Polit, M.; Estaben, M.; Labat, P. A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results. Eng. Appl. Artif. Intel. **2002**, *15 (5)*, 385–390.
[27] Jang, J.S.R.; Sun, C.T. Neuro-fuzzy modeling and control. Proc. IEEE. **1995**, *83 (3)*, 378–406.
[28] Díaz, M.J.; Alfaro, A.; García, M.M.; Eugenio, M.E.; Ariza, J.; López, F. Ethanol pulping from tagasaste (Chamaecytisus proliferus L.F. ssp. palmensis). A new promising source for cellulose pulp. Ind. Eng. Chem. Res. **2004**, *43 (8)*, 1875–1881.
[29] Poincelot, R.P. A Scientific Examination of the Principles and Practice of Composting. Compost Sci. **1974**, *15*, 24–31.
[30] Wu, Q.T.; Wong, J.W.C.; Huang, G.F.; Nagar, B.B. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. Waste Manag. **2004**, *8*, 805–813.
[31] McGregor, S.T.; Miller, F.C.; Psarianos, K.M.; Finstein, S. Composting process control based on interaction between microbial heat output and temperature. Appl. Environ. Microbiol. **1981**, *41 (6)*, 1321–1330.
[32] Lu, L.A.; Kumar, M.; Tsai, J.C.; Lin, J.G. High-rate composting of barley dregs with sewage sludge in a pilot scale bioreactor. Bioresour. Technol. **2008**, *99*, 2210–2217.
[33] Luo, W.; Chen, T.B.; Zheng, G.D.; Gao, D.; Zhang, Y.A.; Gao, W. Effect of moisture adjustments on vertical temperature distribution during forced-aeration static-pile composting of sewage sludge. Res. Conserv. Recycl. **2008**, *52*, 635–642.
[34] Haug, R.T. The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis Publishers: Boca Raton, FL; 1993.
[35] Ogunwande, G.A.; Osunade, J.A.; Adekalu, K.O.; Ogunjimi, L.A.O. Nitrogen loss in chicken litter compost as affected by carbon to nitrogen ratio and turning frequency. Bioresour. Technol. **2008**, *99 (16)*, 7495–7503.
[36] Satisha, G.C.; Devarajan, L. Effect of amendments on windrow composting of sugar industry pressmud. Waste Manag. *2007*, *27 (9)*, 1083–1091.
[37] Thambirajah, J.J.; Zulkali, M.D.; Hashim, M.A. Microbiological and biochemical changes during the composting of oil palm empty-fruit-bunches. Effect of nitrogen supplementation on the substrate. Bioresour. Technol. **1995**, *52 (2)*, 133–144.
[38] Kissel, J.C.; Henry, C.L.; Harrison, R.B. Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. Biomass Bioenergy. **1992**, *3 (3–4)*, 181–194.
[39] Smet, E.; Van Langenhove, H.; De Bo, I. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. Atm. Environ. **1998**, *33 (8)*, 1295–1303.
[40] Smyth, B.; Rynk, R. Can composting BMPs reduce air emissions? BioCycle **2004**, *45(3)*, 46–50.
[41] Rajamäki, T.; Arnold, M.; Venelampi, O.; Vikman, M.; Räsänen, J.; Itävaara, M. An electronic nose and indicator volatiles for monitoring of the composting process. Water Air Soil Pollut. **2005**, *162 (1–4)*, 71–87.
[42] Pagans, E.; Font, X.; Sánchez, A. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. J. Haz. Mat. **2006**, *131(1-3)*, 179–186.
[43] Turan, N.G.; Akdemir, A.; Ergun, O.N. Emission of Volatile Organic Compounds during Composting of Poultry Litter. Water Air Soil Pollut. **2007**, *184 (1–4)*, 177–182.
[44] Wild, M.P. A mechanistic study of VOC and moisture emissions from small softwood pieces. Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia; 2000.

Downloaded By: [Universidad de Sevilla] At: 10:25 27 May 2010

JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY

ARTICLE

pubs.acs.org/JAFC

Influence of Control Parameters in VOCs Evolution during MSW Trimming Residues Composting

Margarita Delgado-Rodríguez,[†] Mercedes Ruiz-Montoya,[†] Inmaculada Giraldez,[‡] R. López,[§] Engracia Madejón,[§] and M. J. Díaz*[,†]

[†]Departamento de Ingeniería Química and [‡]Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, 21071, Huelva, Spain

[§]Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC, Avda. Reina Mercedes 10, 41012, Sevilla, Spain

ABSTRACT: The influence of control parameters (aeration, moisture, and C/N ratio) during composting of a municipal solid waste (MSW)—legume-trimming residue (LTR) mixture was studied at a pilot plant scale. Factors measured included the composition of the main volatile organic carbons (VOCs) emitted including limonene, β-pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, and dimethyl disulfide. Polynomial models were found to reproduce the experimental results with errors at less than 10%. The relative influence of the independent variables on temperature and selected VOCs followed the order: aeration > moisture > C/N. A high aeration rate results in higher (strong negative effect) values on selected VOCs emissions (41−71% on emitted VOCs variation). Moisture had a positive and negative effect depending on the selected VOCs. A high C/N ratio caused lower production of VOCs except for undecane and 2-butanone. Providing an aerobic environment (0.05 Lair kg^{-1} min^{-1}), high C/N ratios (>50), and medium moisture (55%) minimize emitted VOCs during MSW composting, ultimately resulting in less odors in the surrounding environment.

KEYWORDS: VOCs, MSW, composting, limonene, 2-butanone

INTRODUCTION

There is an ever increasing interest in the use of composting technology to provide an ecologically sound and cost-effective solution to the management of municipal solid waste (MSW).[1] Composting is the biological decomposition of organic matter under controlled aerobic conditions. The objectives of composting are to reduce pathogens to below detectable levels, degrade volatile solids, and produce a usable product.

Currently, composting facilities are considered to be a great source of unpleasant odors. Moreover, they attract additional traffic that results in additional noise, dust, and congestion.[2] Odors have also always been considered an uncomfortable nuisance for the workers of the composting facilities. Compost production has traditionally been carried out in remote areas that rarely affected the human population. In recent years, the increase in urbanization of cities has brought many composting plants closer to urban cores. Odor is becoming a serious point of conflict between composters and their neighbors. Odor control is often the most significant problem that composting facilities have to face, and it is often the biggest hurdle toward gaining public acceptance of a facility. Finding a solution is vital to the economy, since waste disposal is an essential service that affects both business and the environment.[3]

Volatile organic compounds (VOCs) produced during composting are responsible for part of the unpleasant odors. They can have xenobiotic origins (e.g., aromatic hydrocarbons), due to the presence of hazardous household wastes in the composted mixtures.[4]

According to previous studies, hundreds of VOCs are emitted during the biodegradation process of municipal waste organic fraction in composting plants.[5] These VOCs can be arranged in common chemical classes: aromatics, ketones, hydrocarbons, terpenes, alcohols, and volatile fatty acids. Many techniques for quantifying the most significant components, and compounds of compost odors are being developed.[4,6] Malodorous components generally contain nitrogen (mainly NH_3) or sulfur (mainly SH_2), amines, phenolic compounds, aldehydes, thiols, ketones, and alcohols.[7] Each of these components is primarily formed through the activity of microorganisms that degrade the complex organic compounds present in the organic matter. Mao et al.[8] and Tsai et al.[9] identified six critical odorant compounds in MSW degradation.

Odor problems can be reduced by preventing the generation of these compounds, diluting them, or treating the air to reduce their offensiveness. Before addressing techniques for reducing atmospheric emission, the factors that have the greatest impact on VOCs generation must be investigated, and then, through proper management, odors can be prevented and minimized. The dependence of odors or VOCs on the composting system and certain composting parameters has been studied;[10,11] however, minimal bibliographic data have been found on the influence of composting parameters on the evolution of certain VOCs emitted in the composting process.

A successful composting plant design is based on the optimization of the composting parameters (aeration, particle size, C/N, moisture, initial pH, etc.) and minimization of VOCs emission. The aim of this study was to elucidate the optimum values, at pilot plant scale, for aeration, moisture, and C/N ratios in MSW composting to minimize VOC emissions.

Received: September 6, 2011
Accepted: November 7, 2011
Revised: November 6, 2011

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

dx.doi.org/10.1021/jf2036017 | *J. Agric. Food Chem.* XXXX, XXX, 000–000

Table 1. Relevant Characteristics of Feedstocks[a] Used in Composting Reactors to Determine the Effect of Various Control Parameters

		MSW	LTR
pH (1:5 extract)		5.95 ± 0.2	6.93 ± 0.1
EC (1:5 extract)	dS m^{-1}	8.29 ± 0.1	2.12 ± 0.1
organic matter	g kg^{-1}	690.6 ± 8.3	790.3 ± 5.6
Kjeldahl-N[2]	g kg^{-1}	21.29 ± 1.0	3.24 ± 0.2
C/N		17.1 ± 3.1	128.4 ± 10.8
bulk density	g L^{-1}	290.6 ± 33.5	92.4 ± 13.2
	particle size		
>25 mm	%	47.55 ± 6.0	
25−10 mm	%	28.38 ± 2.9	
10−5 mm	%	13.13 ± 2.2	
5−2 mm	%	7.04 ± 0.8	
<2 mm	%	3.90 ± 0.1	
impurities >2 mm	%	31.56 ± 3.6	

[a] Average ± standard deviation over three samples (dw).

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. MSW was collected from a Córdobás (Spain) urban waste treatment plant. This plant processes the organic fraction of selectively collected urban waste. Pruning waste (legume-trimming residues, LTR) was collected on Campus La Rábida (Huelva University, Palos de la Frontera, Spain) and was mixed to get uniform feed material and chipped (2−3 cm) in situ. Relevant characteristics of MSW and LTR are given in Table 1.

Composting Reactors. A total of 16 composting reactors have been required to perform the study. Each one of the composting reactors (PE) was airtight, with a small gas exit hole, 0.5 cm in diameter, and acrylic barrels with a capacity of 200 L. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. To ensure the initial moisture conditions in reactors, water losses, after opening the top cover, were compensated by adding water during active composting.

Two temperature sensors (K thermocouples, TMC6-HA) were placed at the center and the top of the composting mass. An additional temperature sensor was placed outside the reactors to obtain the environmental temperature (Protimeter-MMS-Plus). Temperatures were recorded every 12 h in each reactor by two data loggers (HOBO, U12-006). Compressed air (at different rates following the experimental design 0.005−0.300 L_{air} kg^{-1} min^{-1}: dry weight basis) was introduced into the bottom of each reactor and was evenly distributed to the composting mixture through a perforated plate.

Chemical Analytical Methods. Feedstock MSW and LTR samples were obtained before the start of the experiment. In MSW, particle size distribution was determined by a sieve shaker, and impurities (glass, plastics, metals, and stones) were hand separated and weighed. In the case of LTR, the particle size determination was not possible due to its fibrous character. The total organic matter was determined by the weight loss after dry combustion at 540 °C, and organic carbon was estimated by multiplying organic matter by 0.58.[12] Nitrogen (N) was determined by steam distillation after Kjeldahl digestion.[13] In the case of MSW, organic matter and nitrogen determinations were done in the <5 mm size fraction. The analyses were carried out in triplicate.

The moisture in the compost samples was quickly determined by an Infrared Moisture Analyzer (COBOS IB110) to correct moisture loss in the reactors by adding water to get the moisture content to the starting point in the experimental design (section 2.5). The pH was determined in a 1:5 ratio (in weight) compost:water extracts using a pH electrode.

Air samples for each reactor (two randomized points and mixed) were taken according to the rate of the composting process at 0, 2, 6, 14, 21, and 36 days from the start of the experiment. The gas mass flow rate (in and out) has been directly measured by a primary standard gas flow meter in each reactor.

Air Sampling and Analysis Procedure. Air samples for the VOC compounds determination were collected in every reactor (duplicate samples were taken at each sampling time) in Tedlar bags (Supelco, Bellefonte, PA) with a vacuum pump (KNF Micro Diaphragm Pump) and were transported to the laboratory for analysis. The samples were taken from the headspace of the reactor with no alteration in the air flow of the composting reactor. Waste air headspace (0.35 m) was left for the purpose of air sampling in reactors during the original setup. The sample flow rate and volume were 31 mL s^{-1} and 1−2 L, respectively. The flow rate vacuum pump was checked occasionally using a primary standard (soap-blue meter). Air samples were preserved at 4 °C, protected from light exposure, and analyzed within 24 h.

VOC compounds were concentrated using a solid-phase microextraction (SPME) method. A SPME fiber, coated with 75 μm carboxenpolydimethylsiloxane (Supelco), was employed to maximize the efficiency in VOCs capture[14−16] compounds in Tedlar bags. The SPME fiber was manually inserted into the bag for 30 min. The SPME fiber coating containing volatile compounds was inserted into the GC injection port at 230 °C where it remained for 3 min for the analysis of volatile compounds. After each sample injection, fibers were kept inside the SPME needle to prevent possible contamination and were conditioned with helium at 250 °C for 10 min before reuse.

The desorption of volatile compounds was performed using an Agilent 6890 gas chromatograph system, coupled to a quadrupole Agilent 5973 electron ionization (70 eV) mass spectrometric detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) equipped with an Agilent HP-5MS fused silica capillary column (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness). The GC was equipped with a split/splitless injection port operating in splitless mode. The oven temperature was programmed from 40 (5 min) to 270 °C (20 min) by increasing the temperature at 5 °C min^{-1}. The transfer line was heated at 280 °C. The carrier gas was helium with a constant flow of 1 mL min^{-1} (mean velocity 36 cm s^{-1}). The mass spectrometer was operated in scan mode (35−550 amu). Identification of volatile compounds was achieved by comparing the GC retention times and mass spectra with those, when available, of the pure standard compounds. All mass spectra were also compared with the data system library (NIST 98). Quantification of samples was conducted by the external standard method following the same sampling procedure as that for on-site samples. After sample quantification, depending on the total mass in the reactor and the outflow, its equivalence to mg kg^{-1} $days^{-1}$ has been calculated.

Experimental Design and Statistical Analysis. To be able to relate the dependent (temperature and VOCs) and independent variables (moisture, aeration, and C/N) with the minimum possible number of experiments, an orthogonal main effect design consisted of a central one point (central experiment, in the center of a cube, duplicated), and 14 additional points (additional experiments lying at the cube vertices) were used (Box−Wilson Central Composite Design[17]). This experimental design (Table 2) enabled the construction of first-order polynomials in the independent variables, and the identification of statistical significance in the variables was used. The polynomial model used was of the following type:

$$Z = a_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i X_{ni} + \sum_{i=1;j=1}^{n} d_i X_{ni} X_{nj} \quad (i < j) \qquad (1)$$

where Z and X_{ni} denote dependent and normalized independent variables, respectively, and a_0, b_i, c_i, and d_{ij} are unknown constants obtained from

Table 2. Treatments Associated with Various Reactors for Development of Factorial Design for Determination of Effects of Control Parameters

reactor	MSW:LTR (w:w) ratio	C/N	aeration L_{air} kg^{-1} min^{-1}	moisture %	C/N, A, M[a]
1	1:2	77	0.300	70	+1, +1, +1
2	1:0	21	0.300	70	−1, +1, +1
3	1:2	77	0.300	40	+1, +1, −1
4	1:0	21	0.300	40	−1, +1, −1
5	1:2	77	0.050	70	+1, −1, +1
6	1:0	21	0.050	70	−1, −1, +1
7	1:2	77	0.050	40	+1, −1, −1
8	1:0	21	0.050	40	−1, −1, −1
9	1:1	60	0.300	55	0, +1, 0
10	1:1	60	0. 050	55	0, −1, 0
11	1:1	60	0.175	70	0, 0, +1
12	1:1	60	0.175	40	0, 0, −1
13	1:2	77	0.175	55	+1, 0, 0
14	1:0	21	0.175	55	−1, 0, 0
15	1:1	60	0.175	55	0, 0, 0
16	1:1	60	0.175	55	0, 0, 0

[a] Normalized values for C/N (C/N), aeration (A), and moisture (M), respectively.

experimental data. Independent variables were normalized (X_n) by using the following equation:

$$X_n = (X - X_{med})/[(X_{max} - X_{min})/2] \quad (2)$$

where X is the absolute value of the independent variable concerned, X_{med} is the average value of the variable, and X_{max} and X_{min} are their maximum and minimum values, respectively.

The independent variables used in the equations relating to both types of variables were those having a statistically significant coefficient (viz. those not exceeding a significance level of 0.05 in Student's t test and having a 95% confidence interval excluding zero).

At this point, the C/N ratio used (assuming that the entire N is biodegradable) is, approximately, a chemical C/N, and a fraction of the carbon may be unavailable for microorganisms. The moisture, aeration, and C/N used in the factorial design (Table 2) were 40, 55, and 70% for moisture,[18] 0.05, 0.175, and 0.300 L_{air} kg^{-1} min^{-1} (dry matter basis) for aeration,[19] and 21, 60, and 77 for C/N.[20] Thus, the extreme values for each independent variable shall be defined as low (−1) and high levels (+1). The central combination for the experimental design (0, 0, 0; duplicated) was as follows: aeration, 0.175 L_{air} kg^{-1} min^{-1}; moisture, 55%; and C/N, 60. The composting time was considered as an independent variable in the model. Temperature and VOCs were considered as dependent variables.

Following the experimental design proposed, MSW and LTR were mixed in three different MSW:LTR dry mass ratios: 1 (MSW):0 (LTR), 1:1, and 1:2 to obtain three different values for the C/N (21, 60, 77) ratio in the mixtures. Water was added to obtain one of three levels of moisture: 40, 55, or 70%. Each mixture was then transferred to the composting reactor following the experimental design indicated below, half filling the reactor (40 kg per reactor) to permit air exchange. The experiment and experimental design were set up at the same time. The MATLAB (Release 2006a) statistical package was used for all analyses.

Main VOCS Emitted in MSW Composting Plants. Mainly, H_3N, H_2S, and VOCs emitted are responsible for odor problems common to composting operations. High NH_3 emissions for wastes with high initial N content are reported.[3,21] The NH_3 evolution during composting depends on the temperature, oxygenation rate, and C/N ratio.[21,22] For H_2S, anaerobic conditions favor the formation of volatile sulfur compounds. Consequently, a high aeration strongly reduced its production.[23] According to previous studies, hundreds of VOCs are emitted during the biodegradation process of municipal waste organic fraction in composting plants.[24] Moreover, Mao et al.[8] and Tsai et al.[9] found six critical odorants in MSW degradation (ethylbenzene, dimethylsulfide, trimethylamine, cymene, ammonia, and acetic acid). Most of the common compounds emitted during the MSW composting process[4,9,25] have been detected in the present experiment, although some of these critical compounds have not been observed (Table 3). In this sense, most of the compounds that have not been found are mainly attributed to the low presence of polymer components such as plastics (benzene derivates), rubber (styrene), and other liquid oils (linear hydrocarbons, naphthalene). Among the compounds found, seven VOCs were targeted for further quantification in this study. These VOCs were selected because of their availability and high concentration in our conditions. They are also representatives of the most important classes of compounds with high odor impact.[30] The selected VOCs were as follows: limonene (CAS no. 95327-98-3), β-pinene (CAS no. 80-56-8), 2-butanone (CAS no. 78-93-3), undecane (CAS no. 61193-21-3), phenol (CAS no. 8002-07-1), toluene (CAS no. 50646-98-5), and dimethyl disulfide (CAS no. 68920-64-9). The presence of terpenes in MSW can be explained as products of vegetable matter biodegradation. Alkanes and aromatics were detected in unseeded mixed paper with food wastes.[4] Sulfides could be a result of anaerobic biological decomposition. These compounds were modeled to evaluate the relative influence of variables on the evolution of these compounds in the composting process.

Table 3. Common VOC Compounds Previously Identified in MSW Composting along with the Detection in This Study

VOC	refs	found in this study
acetic acid	7, 9, 25	yes
acetone	8, 9, 25, 26	no
benzene	8, 9 14, 26, 27, 29	yes
butanol	25, 28, 29	no
butanone	8, 9, 25, 26, 28−30	yes
carene	8, 25, 26	yes
decane	14, 27 , 29, 31	yes
dodecane	14, 29, 31	yes
ethyl acetate	25, 28, 29	no
ethylbenzene	4, 8, 9, 14, 26, 27, 29, 31	yes
hexenes	8, 9, 27	no
isopropyl-benzene	4, 26, 29	no
limonene	7−9, 14, 25, 26, 28−31	yes
methyl-sulfides	7, 9, 30	yes
methyl-benzenes	14, 26, 27, 31	no
naphthalene	4, 14, 26, 27	no
octane	14, 27, 29, 31	yes
pentenes	4, 9, 27	no
pinenes (α, β)	8, 9, 14, 25, 27−31	yes
propyl-benzenes	4, 14, 26, 27	no
styrene	4, 89, 26, 29	no
tetrachloroethene	14, 26, 27, 30, 31	no
toluene	7, 9, 14, 25−27, 29, 31	yes
undecane	14, 29, 31	yes
xylenes	4, 8, 9, 14, 25−27, 29, 31	yes

dx.doi.org/10.1021/jf2036017 |J. Agric. Food Chem. XXXX, XXX, 000–000

Table 4. Equations Yielded for Each Dependent[a] Variable (°C for Temperature and mg kg^{-1} days^{-1} for VOCs)[b]

compds	r^{2c}	F^c	df^c
$T = 39.01 - 18.18t + 5.34t^2 - 2.81cn^2 - 4.41ta - 2.09tm - 2.85am$	0.75	7.7	14.5
$LI = 0.00559 - 0.006133t + 0.00186t^2 - 0.000906m^2 + 0.00085tm - 0.00063am$	0.92	49.5	14.5
$BP = 0.000870 - 0.00589t + 0.005871t^2 + 0.0009883tm$	0.82	19.2	14.5
$2B = -0.00023 - 0.00503t - 0.00044cn + 0.00625t^2 + 0.00065m^2 + 0.00176tcn + 0.00098ta + 0.000519ca + 0.00088am$	0.94	68.2	14.6
$UN = 0.00070 - 000.020t + 0.00032t^2 + 0.00004tm - 0.000028am$	0.77	8.5	14.5
$PH = 0.00049 - 0.00031t + 0.00006cn - 0.00006m + 0.00027t^2 + 0.00008ta + 0.00009tm - 0.00012am$	0.78	16.4	14.5
$TO = 0.00194 - 0.00071t + 0.00037a + 0.00024m - 0.00113t^2 + 0.00051m^2$	0.78	9.7	14.5
$DDS = 0.00088 - 0.005511t - 0.00036a + 0.00044m^2$	0.76	8.9	14.6

[a] Each value is the average of three samples on a dry weight basis. Percentages with respect to organic matter content. [b] Where *t*, *a*, *m*, and cn denote the normalized value of the operation time, aeration, moisture, and C/N ratio, respectively, as independent variables. In addition, *T* = temperature, LI = limonene, BP = β-pinene, 2B = 2-butanone, UN = undecane, PH = phenol, TO = toluene, and DDS = dimethyl-disulfide as dependent variables. [c] r^2, *F*, and df denote the coefficient of determination, Fisher−Snedecor distribution, and degrees of freedom, respectively. The differences between the experimental values and those estimated by using the previous equations never exceeded 10−15% of the former.

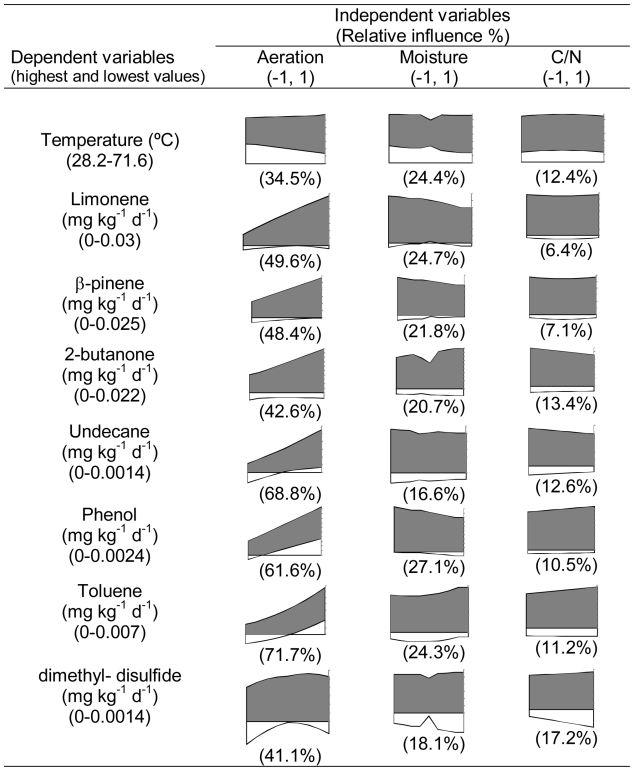


Figure 1. Variation of dependent variables as a function of normalized independent variables.

RESULTS AND DISCUSSION

Most of the common compounds emitted during MSW composting[30−32] were detected in this study, although some of previously identified compounds were not detected. This could be mainly attributed to the low levels of polymer components such as plastics, rubber, and other liquid oils present in the MSW used in this study. Among the compounds identified, seven VOCs were targeted for further statistical analysis due to their availability and high concentration in samples.

Relative Influence of the Selected Composting Parameters. To assess the relative influence of the selected independent variables (time, moisture, aeration, and C/N) on each dependent variable (compounds and temperature), the polynomial mathematical models were obtained (Table 4) by substituting the values of the measured independent variables for each dependent variable and applying a polynomial model analysis. Each value used to obtain the equations is the average of three measurements. The differences between the experimental values and those that were estimated using the previous equations never exceeded 10% of the former. Identifying the independent variables with the strongest/weakest influence on the dependent variables in equations was not easy because the former contains quadratic terms and the latter involves interactions between two independent variables.

Following the Díaz et al.[33] method for analyzing the relative influence of the studied parameters, Figure 1 shows the plots of estimated values of each dependent variable (vertical axis) against estimated values of each independent one (horizontal axis), using normalized values from −1 to +1 for the independent variables. Figure 1 also shows (in brackets) the relative influence of each independent variable on the variation of each dependent variable.

As can be seen in Figure 1, the high impact of time on composting could minimize the relative impact of the other independent variables (C/N, aeration, and moisture). The relative influence of the independent variables on temperature and selected VOCs followed the order C/N < moisture < aeration. The results indicated that aeration had the strongest negative effect (higher values) on selected VOC emissions including the VOC that were affected. A general tendency of VOC emission to increase with the aeration and to diminish with the moisture and C/N ratio was observed. These data agree with those found by Kuroda et al.[34] in swine manure composting. In addition, these data are also corroborated by those described by Smyth and Rynk[35] in yard wastes composting where VOC emissions were inversely correlated with C/N ratio.

The calculated values of the independent variables (response surface) from the equations (Table 3), giving the limonene, β-pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl-disulfide, and dimethylsulfide emissions, were plotted for the three levels of the independent variable C/N (Figures 2−6).

In a similar experiment with MSW−pine-trimming residues, both VOCs and NH_3[11] were measured. In that study, the relative influence of the independent variables on both VOCs and NH_3 followed the order: moisture < aeration < C/N. Clearly, similar experiments provide slightly different results. This may be due to

the great influence of the NH_3 (which has not been evaluated in this study) on the exhaust gases[10] and the high dependence of NH_3 content on the temperature, oxygenation rate, and C/N ratio.[36]

Temperature Evolution. The three typical phases of composting (short initial mesophilic, thermophilic, and the second mesophilic) have been obtained in the models from data acquired during the experiment (Figure 2). Higher temperatures were observed for 60 C/N ratio reactors during the experiment with respect to 77 and 21 C/N ratio reactors. The 60 C/N ratio reactors reached a maximum temperature of 65 °C after 13 days of composting. The 77 C/N and 21 C/N ratio reactors reached temperatures over 50 °C in the same period. It is known that the course of decomposition of organic matter is affected by the presence of an optimum C/N ratio[37] due to biological activity, which depends on balanced nutrient supplies and values of C/N ratio. In this study, for high C/N (77) and low C/N (21) ratio reactors, similar statistical trends have been found. In this instance, with respect to aeration, a positive effect (higher temperatures) during the thermophilic phase and a negative effect (lower temperatures) during the second mesophilic phase were observed regardless of C/N ratio.

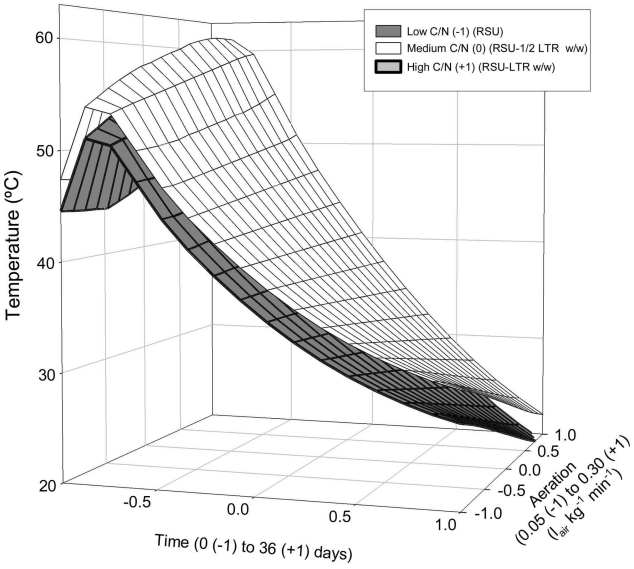


Figure 2. Temperature evolution as a function of time and aeration at three C/N ratio levels.

Evolution of Selected VOCs. Previous experiences have demonstrated the effectiveness of adding supplementary waste materials as bulking agents to improve the composting process and to minimize VOCs emissions from MSW.[35] No significant statistical differences were observed among the different emitted VOCs in the selected experimental composting conditions.

Terpenes are the prevalent VOCs emitted in MSW composting facilities.[26] Limonene (Figure 3A) and β-pinene (Figure 3B) are often released from wood chips and plant materials that are present or added to biowaste, and both were found to be at relatively high concentrations with respect to other VOCs. Moreover, high values for both compounds have been detected for high and medium C/N ratios reactors as compared to low C/N ratio reactors. As previously reported by other authors, these compounds were also determined to be released from raw material during the composting process.[32] In addition, a progressive decrease in the emissions of these compounds during composting has been observed for all of the reactors. This decrease has been found to be larger for β-pinene than for limonene. In fact, after 15 days of composting, low β-pinene concentrations were detected. With respect to aeration, a positive effect has been observed (high VOCs concentration) on both compounds for all C/N ratio reactors evaluated.

In general, the highest emissions are located in the early stages (thermophilic phase) of the processes and in the incoming materials as they are shredded. However, Eitzer[26] found that the group of ketones reaches higher values in the mesoplilic phase. Among emitted ketones in composting, 2-butanone (Figure 4A) could be the most important component,[38] and it has been classified as one of the most significant odor-causing VOCs in composting processes.[5] Moreover, high undecane concentrations have been detected in MSW raw material.[15] Komilis et al.[4] found relatively high undecane concentrations in seeded mixed papers. With respect to 2-butanone and undecane (Figure 4B), a similar behavior to that shown for limonene has been found, and the initial values of 2-butanone and undecane

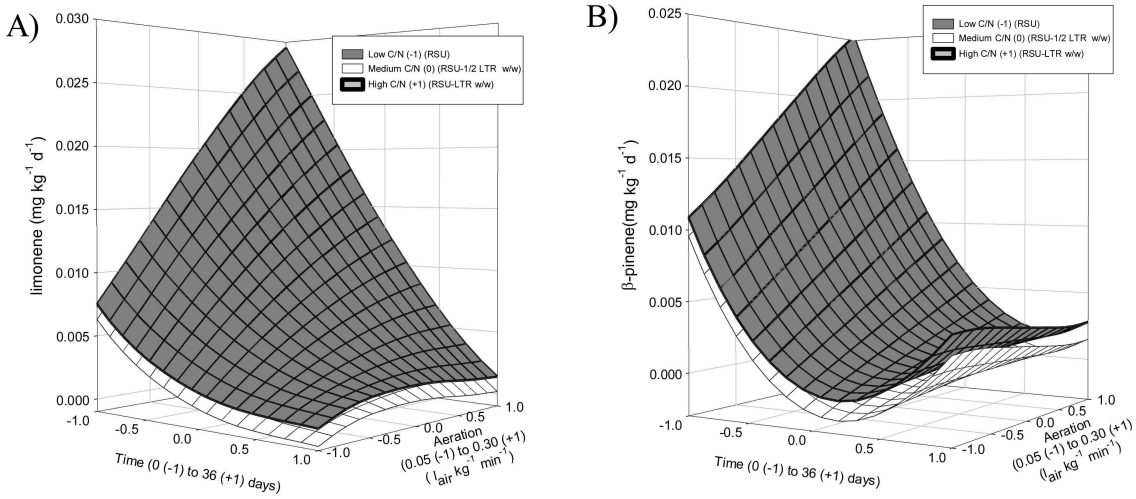


Figure 3. Limonene (A) and β-pinene (B) variation as a function of time and aeration at three C/N ratio levels.

dx.doi.org/10.1021/jf2036017 |J. Agric. Food Chem. XXXX, XXX, 000–000

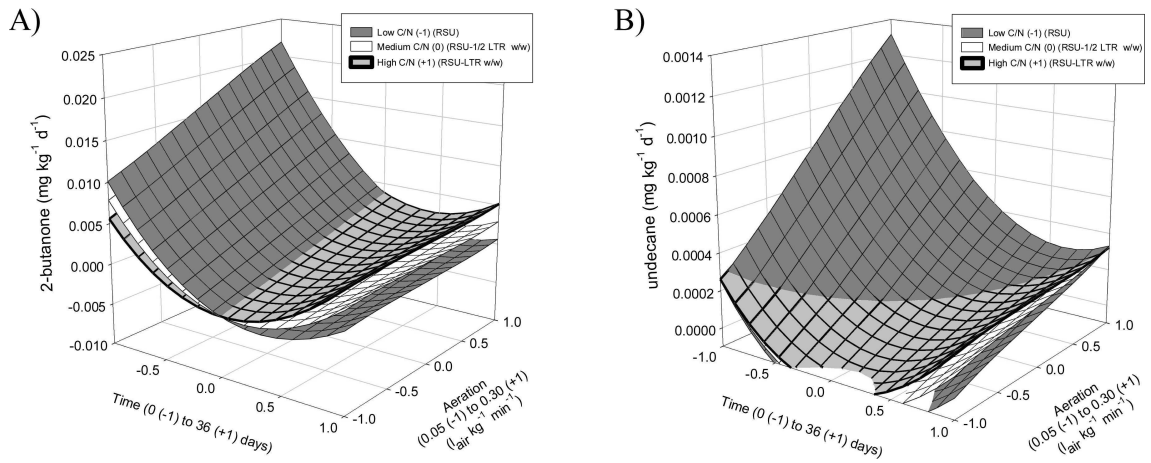


Figure 4. 2-Butanone (A) and undecane (B) variation as a function of time and aeration at three C/N ratio levels.

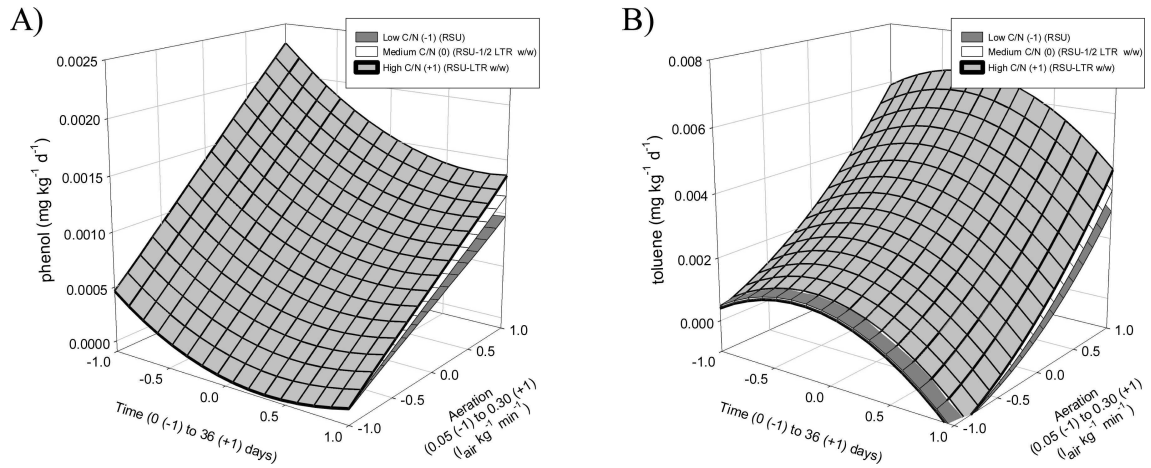


Figure 5. Phenol (A) and toluene (B) variation as a function of time and aeration at three C/N ratio levels.

decreased during the first 15 days of composting (initial mesophilic and thermophilic stages) and reached undetectable levels at 15 days of composting. The initial values measured for both compounds were higher for low C/N ratio reactors (only MSW) and lower for high C/N ratio reactors. The decrease in 2-butanone and undecane emissions was more rapid for low C/N ratio reactors. With respect to aeration, high values in 2-butanone and undecane were observed for high aeration reactors with respect to the medium and low aeration reactors in all of the C/N ratios evaluated. Negligible values for both compounds were found at 36 days of composting in all tested conditions.

As occurred with other studied compounds, high values of phenol and toluene are detected in relatively high concentrations in composting processes.[30] The evolution of emitted phenol and toluene under the selected composting conditions is shown in Figure 5A,B, respectively. In this regard, high concentrations of both compounds have been found at the initial stages of composting. As it occurred for the rest of the studied compounds, high values of phenol and toluene were detected under high aeration levels. In this case, the highest levels were detected for high C/N ratio reactors for both compounds. After that, the data analysis demonstrated a decrease in the concentrations of emitted phenol under higher aeration levels, but low levels continued to be observed under high aeration levels. With respect to toluene, under thermophilic conditions, an increase has been identified. This could be due to the fact that toluene, a biomass degradation product,[4] experienced an emission increase when more degradation occurred in the system; a progressive decrease was detected in the mesophilic phase. Similar to those found for phenol, higher values under higher aeration rates were observed.

The modeled evolution of emitted dimethyl disulfide under the selected composting conditions is shown in Figure 6. At the beginning of the process, an increase in dimetyl disulfide was detected, which could be attributed to the rise in temperature (Figure 2), indicating that microorganisms were degrading the organic natter from the waste with a corresponding decrease in oxygen. Under these conditions, higher values under medium aeration levels have been found. VOCs such as alcohols, carbonyl compounds, esters, and ethers are primarily released during the initial composting stages, while the volatile organic sulfur compounds (mainly dimethyl disulfide) are released during the thermophilic stage when oxygen becomes limited.[36] In this study, after the thermophilic stage, a progressive decrease in dimethyl disulfide levels was observed and was negligible at the end of composting.

In conclusion, in general, a wide variety of volatiles are emitted from refuse waste material. The highest emissions of VOCs were

dx.doi.org/10.1021/jf2036017 |J. Agric. Food Chem. XXXX, XXX, 000–000

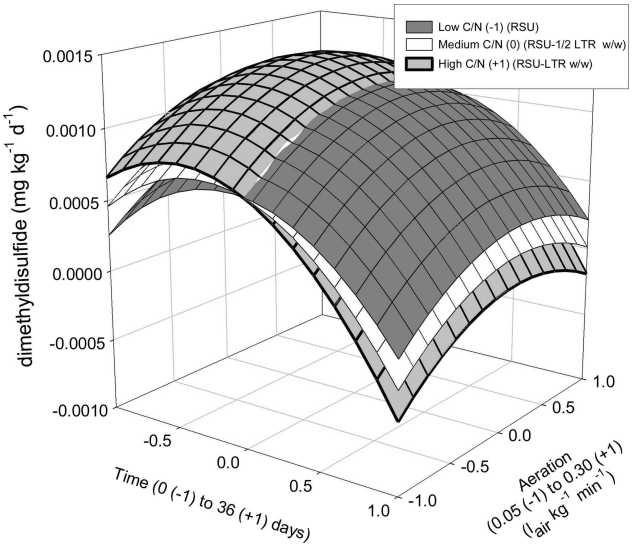


Figure 6. Dimethyldisufide variation as a function of time and aeration at three C/N ratio levels.

in the early stages of the processes (initial and thermophilic phase). Overall, results of this study have shown the relative influence of the independent variables on temperature and VOCs followed the order aeration > moisture > C/N. In this respect, the aeration rate had a strong negative effect (high values) on VOCs emissions (41−71% on emitted VOCs variation). Moisture had a positive and negative effect depending on the selected compound. The C/N ratio has a positive effect (low values) on VOC emissions in almost all of the evaluated compounds with the exception of undecane and 2-butanone. Consequently, to minimize emitted VOC and odors during MSW composting, low aeration (remain aerobic; 0.05 L_{air} kg^{-1} min^{-1}), high C/N ratio (>50), and medium moisture (55%) may be a suitable selection.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel: +34 959219990. Fax: +34 959219983. E-mail: dblanco@uhu.es.

Funding Sources

We acknowledge financial support from the CICYT (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTM2007-62117/TECNO.

ACKNOWLEDGMENT

Special thanks to Juan Revilla (SADECO) for his collaboration.

REFERENCES

(1) Walker, L.; Charles, W.; Cord-Ruwisch, R. Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combinations of the two processes. *Bioresour. Technol.* **2009**, *10*, 3799–3807.

(2) Domingo, J. L.; Nadal, M. Domestic waste composting facilities: A review of human health risks. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 382–389.

(3) NSWMA (National Solid Wastes Management Association). Managing Solid Waste Facilities to Prevent Odor, 2008; http://www.cornerstoneeg.com/Managing Solid Waste Facilities.pdf.

(4) Komilis, D. P.; Ham, R.; Park, J. K. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* **2004**, *38*, 1707–1714.

(5) Tolvanen, O.; Nykänen, J.; Nivukoski, U.; Himanen, M.; Veijanen, A.; Hänninen, K. Occupational hygiene in a Finnish drum composting plant. *Waste Manage.* **2005**, *25*, 427–433.

(6) Sironi, S.; Capelli, L.; Céntola, P.; Del Rosso, R.; Grande, M. Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. *Waste Manage.* **2007**, *27*, 389–397.

(7) Kissel, J. C.; Henry, C. L.; Harrison, R. B. Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. *Biomass Bioenergy* **1992**, *3*, 181–194.

(8) Mao, I. F.; Tsai, C. J.; Shen, S. H.; Lin, T. F.; Chen, W. K.; Chen, M. L. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. *Sci. Total Environ.* **2006**, *370*, 323–329.

(9) Tsai, C. J.; Chen, M. L.; Ye, A..D.; Chou, M. S.; Shen, S. H.; Mao, I. F. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 8246–8251.

(10) Cadena, E.; Colón, J.; Sánchez, A.; Font, X.; Artola, A. A methodology to determine gaseous emissions in a composting plant. *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2799–2807.

(11) Delgado-Rodríguez, M.; Ruiz-Montoya, M.; Giraldez, I.; Cabeza, I. O.; López, R.; Díaz, M. J. Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting. *J. Environ. Sci. Health, Part A* **2010**, *45*, 855–862.

(12) Commission of the European Communities. Commission decision of 3 November 2006 establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers. *Off. J. Eur. Union L.* **2006**, *325*, 28−34.

(13) Bremnen, J. M. Nitrogen-Total. In *Methods of Soil Analysis*; Sparks, D. L., Ed.; SSSA: Madison, WI, 1996; Vol. 3, pp 1085−1121.

(14) Pierucci, P.; Porazzi, E.; Pardo Martinez, M.; Adani, F.; Carati, C.; Rubino, F. M.; Colombi, A.; Calcaterra, E.; Benfenati, E. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere* **2005**, *59*, 423–430.

(15) Cai, L.; Koziel, J. A.; Lo, Y. C.; Steven, J.; Hoff, S. J. Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid-phase microextraction and gas chromatography−mass spectrometry−olfactometry. *J. Chromatogr., A* **2006**, *1102*, 60–72.

(16) Hachem, C.; Fazio, P.; Rao, J.; Bartlett, K.; Chaubey, Y. P. Identification and Transport Investigation of Microbial Volatile Organic Compounds in Full Scale Stud Cavities. *Build. Environ.* **2009**, *44*, 1691–1698.

(17) Akhnazarova, S.; Kafarov, V. In *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*; Mir Publisher: Moscow, 1982.

(18) Madejon, E.; Díaz, M. J.; Lopez, R.; Cabrera, F. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresour. Technol.* **2002**, *85*, 73–78.

(19) Kulcu, R.; Yaldiz, O. Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. *Bioresour. Technol.* **2004**, *93*, 49–57.

(20) Haug, R. T. In *The Practical Handbook of Compost Engineering*; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 1993.

(21) Pagans, E.; Barrena, R.; Font, X.; Sánchez, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. *Chemosphere* **2006a**, *62*, 1534–1542.

(22) Saidi, N.; Chérif, M.; Jedidi, N.; Mahrouk, M.; Fumio, M.; Boudabous, A.; Hassen, A. Evolution of Biochemical Parameters during Composting of Various Wastes Compost. *Am. J. Environ. Sci.* **2008**, *4*, 332–341.

(23) Derikx, P. J. L.; Simons, F. H. M.; Op den Camp, H. J. M.; Van der Drift, C.; Van Griensven, L. J. L. D.; Vogels, G. D. Evolution of Volatile Sulfur Compounds during Laboratory-Scale Incubations and Indoor Preparation of Compost Used as a Substrate in Mushroom Cultivation. *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, *57*, 563–567.

503 (24) Müller, T.; Thissen, R.; Braun, S.; Dott, W.; Fischer, G.
504 (M)VOC and composting facilities. Part 1: (M)VOC emissions from
505 municipal biowaste and plant refuse. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2004**, *11*,
506 91–7.
507 (25) Schlegelmilch, M.; Streese, J.; Biedermann, W.; Herold, T.;
508 Stegmann, R. Odour control at biowaste composting facilities. *Waste*
509 *Manage.* **2005**, *25*, 917–927.
510 (26) Eitzer, B. D. Emissions of volatile organic chemicals from
511 municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* **1995**,
512 *29*, 896–902.
513 (27) Liu, Q.; Li, M.; Chen, R.; Li, Z.; Qian, G.; An, T.; Fu, J.; Sheng,
514 G. Biofiltration treatment of odors from municipal solid waste treatment
515 plants. *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2051–58.
516 (28) Hamacher, T.; Niess, J.; Schulze Lammers, P.; Diekmann, B.;
517 Boeker, P. Online measurement of odorous gases close to the odour
518 threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentra-
519 tion unit. *Sens. Actuators, B* **2003**, *95*, 39–45.
520 (29) Staley, B. F.; Xu, F.; Cowie, S. J.; Barlaz, M. A. Hater GR.. Release
521 of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid
522 waste components. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5984–5991.
523 (30) Bruno, P.; Caselli, M.; De Gennaro, G.; Solito, M.; Tutino, M.
524 Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment
525 plants with diffusive samplers. *Waste Manage.* **2007**, *27*, 539–544.
526 (31) Chiriac, R.; Carre, J.; Perrodin, Y.; Fine, L.; Letoffe, J. M.
527 Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal
528 solid waste. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 249–63.
529 (32) Defoer, N.; De Bo, I.; Van Langenhove, H.; Dewulf, J.; Van Elst,
530 T. Gas chromatography−mass spectrometry as a tool for estimating
531 odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and
532 rendering plants. *J. Chromatogr., A* **2002**, *970*, 259–273.
533 (33) Díaz, M. J.; Alfaro, A.; García, M. M.; Eugenio, M. E.; Ariza, J.;
534 López, F. Ethanol pulping from tagasaste (Chamaecytisus proliferus L.F.
535 ssp. palmensis). A new promising source for cellulose pulp. *Ind. Eng.*
536 *Chem. Res.* **2004**, *43*, 1875–1881.
537 (34) Kuroda, K.; Osada, T.; Yonaga, M.; Kanematu, A.; Nitta, T.;
538 Mouri, S.; Kojima, T. Emissions of malodorous compounds and green-
539 house gases from composting swine feces. *Bioresour. Technol.* **1996**,
540 *56*, 265–271.
541 (35) Smyth, B.; Rynk, R. Can Composting BMPs Reduce Air
542 Emissions?. *BioCycle* **2004**, *45*, 46–50.
543 (36) Pagans, E.; Font, X.; Sanchez, A. Emission of Volatile Organic
544 Compounds from Composting of Different Solid Wastes: Abatement by
545 Biofiltration. *J. Hazard. Mater.* **2006b**, *131*, 179–186.
546 (37) Huang, G. F.; Wong, J. W.; Wu, Q. T.; Nagar, B. B. Effect of C/N
547 on composting of pig manure with sawdust. *Waste Manage.* **2004**, *24*,
548 805–813.
549 (38) Fricke, K.; Santen, H.; Wallmann, R. Comparison of selected
550 aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. *Waste Manage.*
551 **2005**, *25*, 799–810.

Elsevier Editorial System(tm) for Biomass and Bioenergy
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Effect of aeration rate and moisture content on selected VOCs emitted in Municipal Solid Waste Composting

Article Type: Research Paper

Keywords: Composting, Limonene, 2-butanone, Undecane, Toluene, Dimethyl sulfide, Dimethyl disulfide

Corresponding Author: DR. M.J. Diaz,

Corresponding Author's Institution: Huelva University

First Author: M. Delgado-Rodríguez, Ing.

Order of Authors: M. Delgado-Rodríguez, Ing.; M. Ruiz-Montoya, Dr.; I. Giraldez, Dr.; R. Lopez, Dr.; E. Madejon, Dr.; M.J. Diaz

Abstract: The influence of the control composting conditions (aeration and moisture) of Municipal Solid Waste (MSW) on the composition of the selected compound emitted (limonene, pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide) was studied. The highest emissions of VOCs were in the early stages of the processes. At the end of the process low concentration of emitted compounds were found. Aeration rate had a strong effect on emissions. High aeration rate (0.300 Lair kg-1 min-1) caused normally high emissions of all selected compounds whereas low aeration rates (0.05 Lair kg-1 min-1) could cause anaerobiosis problems and generation of organic sulphur compounds. The effect of the moisture is more dependent on the studied compound.

Suggested Reviewers: Dimitrios P. Komilis Dr.
Department of Environmental Engineering, Democritus University of Thrace
dkomilis@env.duth.gr
Composting and biomass degradation.

James W. Gillett Dr.
Institute for Comparative & Environmental Toxicology, Cornell University
jwg3@cornell.edu
Conducts research in Environmental Toxicology

Alastair J. Ward Dr.
School of Chemistry, University of Wales – Bangor
alastair.ward@bbsrc.ac.uk
Optimisation of biological degradation processes

Opposed Reviewers:

Dr. C.P. Mitchell
College of Physical Sciences.
University of Aberdeen.
Meston Walk, Aberdeen.
AB24 3UE.
UK.

Manuel Jesús Díaz Blanco
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva
21071 Huelva. Spain

Huelva, January, 27, 2011

Dear Sir:

Please find enclosed a copy of paper **"Effect of aeration rate and moisture content on selected VOCs emitted in Municipal Solid Waste Composting"** to be submitted in **Biomass & Bioenergy.**

The goal of this manuscript was to describe and modelling the evolution of the main VOCs emitted (limonene, □-pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide) present in MSW composting to determine the best process conditions to minimize the VOC emitted in that biological process. By it we considered your magazine as the most appropriate to send the study.

Sincerely

Manuel Jesús Díaz Blanco

***Highlights**

Highlights

> The influence of the control composting parameters (aeration and moisture) on composting volatile compounds were studied

> Raw material was Municipal Solid Waste (MSW)

> Limonene, pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide were studied

> The minima emissions of VOCs were under medium aeration rate (0.175 L_{air} kg^{-1} min^{-1})

>High aeration rate (0.300 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) caused high emissions

>Low aeration rates (0.05 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) caused anaerobiosis problems.

*Manuscript
Click here to view linked References

Effect of aeration rate and moisture content on selected VOCs emitted in Municipal Solid Waste Composting

M. Delgado-Rodríguez[a], *M. Ruiz-Montoya*[a], *I. Giraldez*[b], *R. López*[c], *E. Madejón*[*c], *M J. Díaz**[a]

[a] Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. Spain
[b] Departamento de Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. Spain
[c] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, 41012, Sevilla. Spain

* Corresponding Author: Prof. M.J. Díaz. Departamento de Ingeniería Química. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071 Huelva. Spain.
Phone: +34 959219990, Fax: +34 959219983, e-mail: dblanco@uhu.es

Abstract

The influence of the control composting conditions (aeration and moisture) of Municipal Solid Waste (MSW) on the composition of the selected compound emitted (limonene, β-pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide) was studied. The highest emissions of VOCs were in the early stages of the processes. At the end of the process low concentration of emitted compounds were found. Aeration rate had a strong effect on emissions. High aeration rate (0.300 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) caused normally high emissions of all selected compounds whereas low aeration rates (0.05 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) could cause anaerobiosis problems and generation of organic sulphur compounds. The effect of the moisture is more dependent on the studied compound.

Keywords:

Composting, Limonene, 2-butanone, Undecane, Toluene, Dimethyl sulfide, Dimethyl disulfide.

1. Introduction

Food waste is divided from the municipal solid waste (MSW) upon collection and treatment because of its high water content, which might otherwise result in a burden on landfill and incinerators. The current official policy prefers recycling, such as composting, as a method of food waste management, because quality compost is valuable for agriculture. However, the malodour problem from the food waste composting plants presents another environmental issue, especially in countries with high population density. Malodour is probably the most demanding environmental challenge for the emerging environmental policy. Volatile Organic Compounds (VOCs) produced during composting are responsible of part of the unpleasant odours. They can have xenobiotic origins (e.g. aromatic hydrocarbons), owing to the presence of household hazardous wastes in the composted mixtures (e.g. unsorted Municipal Solid Waste -MSW) [1]. In this case, the VOCs volatilize primarily during the first biological composting stages [2]. In contrast, during the composting of selected organic fractions (e.g. food wastes) VOCs are mostly of a biogenic origin and are produced predominantly during the high-rate composting phase [3]. In this case, sulphides followed by acid/esters, ketones, alcohols and terpenes, have been reported to be the typical VOCs produced during composting [1]. Among the composting emitted VOCs, more than 110 odorous compounds have been identified in composting facilities and in the air around these areas [1, 4, 5].

Malodorous components generally contain nitrogen or sulfur, amines, phenolic compounds, aldehydes, thiols, ketones and alcohols [6]. Each of these components is primarily microbial produced, i.e. formed through the activity of microorganisms that degrade the complex organic compounds present in the organic matter.

Odor problems can be reduced by preventing generation of these compounds, diluting them or treating the air to reduce their offensiveness. However, before addressing techniques for reducing the atmospheric emission, we must first consider which factor has the greatest impact on VOCs generation and then through proper management odors can be prevented and minimized. The dependence of odours or VOCs on the composting system and certain composting parameters has been studied [7-10], however, little bibliographic data has been found for the influence of composting parameters on the VOCs emitted during the composting process.

A successful composting plant design is based on the optimization of the composting parameters and VOCs emission minimization. Moisture and aeration are the two main and easily operational parameter susceptible to change to reach optimal both process efficiency and quality of the final product [11]. From this perspective, this work aims to elucidate the optimum values for aeration and moisture content in order to minimize the main compounds emitted during MSW composting process.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Municipal Solid Waste (MSW) was collected from Córdoba´s (Spain) urban waste treatment plant. This plant processes from the organic fraction of selectively-collected urban waste. Centralized treatment prior to composting consists of screening (8 cm) through a bag-opener trommel, electromagnetic separation of ferrous metals and manual separation of non-ferrous materials. Some relevant characteristics of MSW are in Table 1. Following the experimental design proposed (Paragraph 2.5). The necessary amount of water was also added to obtain one of three levels of moisture: 40, 55 or 70%. Each mixture was then transferred to the composting reactor following the experimental

design indicated below, half filling the reactor (40 kg per reactor) in order to permit air exchange. The experiment was carried out by duplicated.

2.2. Composting reactors

The composting reactors were 200 L capacity acrylic barrels. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. To ensure initial conditions, water loss was compensated for by the addition of water during active composting.

Two temperature sensors (K thermocouples, TMC6-HA) were placed at the centre and the top of the composting mass. An additional temperature sensor was placed outside the reactors to obtain the environmental temperature (Protimeter-MMS-Plus). Temperatures were recorded every 12 hours in each reactor by two data-loggers (HOBO, U12-006). Compressed air (at different rates following the experimental design 0.005-0.30 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) was introduced into the bottom of each reactor and was evenly distributed to the composting mixture through a perforated plate.

2.3. Chemical Analytical Methods

Feedstock MSW samples were taken before the starting of the experiment. Particle size distribution was determined by a sieve-shaker, and impurities (glass, plastics, metals and stones) were hand separated and weighed. Total organic matter was determined by the weight loss after dry combustion at 540°C, and organic carbon was estimated by multiplying organic matter by 0.58 [12] (Commission of the European Communities, 2006). Nitrogen was determined by steam distillation after Kjeldahl digestion. Organic matter and nitrogen determinations were done in the <5 mm size fraction. The analyses were carried out in triplicate.

Moisture in compost samples was quickly determined by an Infrared Moisture Analyzer (COBOS IB110) in order to correct moisture loss in the reactors. The pH was determined in a 1:5 ratio (in weight) compost: water extracts using a pH electrode.

Compost samples and air measurements were taken according to the rate of the composting process; at 0, 2, 6, 14, 21 and 36 days from the start of the experiment.

2.4. Air Sampling and analysis procedure

Air samples for the VOC compounds determination were collected in Tedlar bags (Supelco, Bellefonte, PA) with a vacuum pump and were transported to the laboratory. Sample flow rate and volume were 31 mL/s and 1- 2 L, respectively. The flow rate vacuum pump was checked occasionally using a primary standard (soap-blue meter). Air samples were preserved at 4 ºC, protected from light exposure and analyzed within 24 h.

VOC compounds were pre-concentrated using the solid-phase micro-extraction (SPME) method. A SPME fibre, coated with 75 μm carboxenpolydimethylsiloxane (Supelco, Bellefonte, PA), was employed to capture VOC compounds in Tedlar bags. The SPME fibre was manually inserted into the bag for 30 min. The SPME fibre coating containing volatile compounds was inserted into the GC injection port at 230ºC and remained for 3 min for desorption. After each sample injection, fibres were kept inside the SPME needle to prevent possible contamination and were conditioned with helium at 250 ºC for 10 min before reuse.

The desorption of volatile compounds was performed using an Agilent 6890 gas chromatograph system, coupled to a quadrupole Agilent 5973 electron ionisation (70 eV) mass spectrometric detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipped with an Agilent HP-5MS fused silica capillary column (30m×0.25mm i.d., 0.25 μm film

thickness). The GC was equipped with a split/splitless injection port operating in Splitless mode. The oven temperature was programmed from 40 ºC (5 min) to 270 ºC (20 min) by increasing the temperature at 5 ºCmin^{-1}. The transfer line was heated at 280 ºC. The carrier gas was helium with a constant flow of 1 mLmin−1 (mean velocity 36 cm/s). The mass spectrometer was operated in scan mode (35–550 amu). Identification of volatile compounds was achieved comparing the GC retention times and mass spectra with those, when available, of the pure standard compounds. All mass spectra were also compared with the data system library (NIST 98). Quantification of samples was conducted by the external standard method following the same sampling procedure as that for on-site samples.

2.5. Experimental design and statistical analysis

Independent variables (moisture content and aeration) were established following a three level 2^n central composite experimental design [13]. The moisture and aeration used in the factorial design were 40, 55 and 70% for moisture, 0.05, 0.175 and 0.3 L_{air} kg^{-1} min^{-1} for aeration (Table 2). The central combination for the experimental design was as follows: Aeration 0.15 L_{air} kg^{-1} min^{-1} and moisture 55%. Composting time was considered as independently variable in the model. Temperature and VOCs were considered as dependent variables.

3. Results and discussion

3.1. VOCs emitted in composting plants

The composting process is an aerobic, solid-state biological process consisting of a high-rate composting phase and a compost curing phase. The first phase is characterized by an intense microbial activity leading to the decomposition of the most biodegradable

material, until the biological stability is reached. During this phase most of the compounds responsible of the odour are produced. The second phase is characterized by a slow degradation process and by the transformation of the more recalcitrant molecules into humic substances [14] and it is characterized by lower compounds emissions.

During the biodegradation process of municipal waste organic fraction in composting plants many VOCs are emitted [5, 15]. These VOCs can be arranged in common chemical classes: aromatics, ketones, hydrocarbons, terpenes, alcohols and volatile fat acids [16].

Several techniques for quantifying the most important compounds responsible of compost odours are being developed [3, 17]. To identify and quantify the volatile compounds produced in composting process, gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) technique is most frequently used [5, 8, 15]. Using them, several critical odorants have been found [15, 18] in MSW degradation. Most of the commons compounds emitted during the MSW composting process (Table 3) have been measured in the present experiment although some of these critical compounds have not been detected because the low presence of polymer components such as plastics (benzene derivates), rubber (styrene) and other liquid oils (linear hydrocarbons, naphthalene). Eight VOCs were selected because of their availability and high concentration in our conditions. Moreover, they are representative of some important classes of compounds with high odour impact [5]. The selected VOCs were: 2-butanone, toluene, limonene, β-pinene, undecane, phenol, dimethylsulfide and dimethyldisulfide.

3.2. Selected VOCs evolution

The presence of terpenes in MSW can be explained as products of vegetable matter biodegradation. Alkanes and aromatics were detected in unseeded mixed paper with food wastes [1]. Sulfides could be a result of anaerobic biological decomposition. These

compounds were modelled to evaluate the relative influence of variables on the evolution of these compounds in the composting process. Terpenes were the most prevalent VOCs emitted in MSW composting facilities [4, 19]. Limonene (Figure 1a) and β-pinene (Figure 1b) were found to be at relatively high concentrations respect to other VOCs. A progressive decrease of both compounds has been observed has been observed for the different mixtures. The decrease was in general faster in the case of β-pinene (Figure 1b). At the initial composting stages, high content, for both compounds, have been observed under low moisture contents. Nevertheless after 15 days of composting, concentration of both compounds was very low. Emissions of both compounds were more dependent on aerations than on moisture content.

Among emitted ketones in composting, 2-butanone (Figure 2a) could be the most important component [20] and it has been classified as one of the most significant odour-causing VOCs in composting processes [18, 19]. In general 2-butanone decreased with time for all the mixtures and after 15 days of composting levels of this 2-butanone were almost negligible. When aeration was low, moisture content had not any effect on 2-butanone emissions whereas at high aeration rate, emissions were higher at high moisture contents. Therefore, the decrease rate for this compound was greater at high than at medium-low moisture contents.

Undecane (Figure 2b) was a degradation product found in composting process [21]. This compound increased during the termophilic phase and then decreased to very low values at 30 days of composting in all the range of moistures and aeration tested. Higher values were found at high moisture and aeration rate. At low aeration rates, moisture content had not relative effect on the emissions of this compound, however at high aeration rate, moisture had great influence.

Phenol and toluene are often detected in relatively high concentrations in composting processes [22, 23]. The evolution of emitted phenol and toluene under the selected composting conditions is shown in Figure 3 a and b respectively.

Toluene emissions were higher at the most active phase of the composting process. As it occurred for other compounds, emissions were higher at high aeration rates and high moisture contents. Particularly, the aeration had a great influence in the emissions, because at high aeration rates, the values of the emission were still noticeable at the end of the experiment. However values close to zero were found at low aeration rate.

Values of phenol emissions decreased with composting time. Although emissions were lower for high moisture contents in the mixtures, the main factor regulating these emissions was the aeration; higher values were found at high aeration rates. At the end of the process similar values were found for all the mixtures, depending on the aeration rates.

The evolution of emitted organic sulphur compounds (dimethyl disulfide and dimethyl sulphide) is shown in Figure 4a and b. At the beginning of the process an increment in emitted dimethyl disulfide (Figure 4a) has been measured that could be attributed to the rise in temperature which indicates that the micro-organisms were degrading the organic matter from the waste and a decrease in oxygen could be deduced. Under these conditions and higher values under medium aeration levels have been found. The volatile organic sulphur compounds produced from anaerobic conditions in composting piles due to either incomplete or insufficient aeration are mainly emitted during the thermophilic stage [17, 24, 25]. After the thermophilic stage, a progressive descent was found and negligible values (negative values in the modeling) were detected at the end of composting.

In the case of the dimethyl sulphide the maximum values were detected at the beginning of the process and after that a decrease was found.

In general both compounds were more dependent on the aeration than on the moisture contents of the mixtures.

4. Conclusions

The highest emissions of VOCs were in the early stages of the processes (initial and thermophilic phase). At the end of the process under all the conditions tested lead to very low concentration of emitted compounds.

Among the independent variables, aeration rate had a strong effect on VOCs emissions. High aeration rate (0.300 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) caused normally high emissions of all selected compounds whereas low aeration rates (0.05 L_{air} kg^{-1} min^{-1}) could cause anaerobiosis problems and generation of organic sulphur compounds. Suitable aeration rates could be 0.175 L_{air} kg^{-1} min^{-1}. The effect of the moisture is more dependent on the studied compound. In any case values of 55% of moisture content could be the most favourable to control compound emissions.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTM2007-62117/TECNO. Special thanks to Juan Revilla (SADECO) for his collaboration.

6. REFERENCES

[1] Komilis DP, Ham RK, Park JK. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. Water Res 2004; 38: 1707-14.

[2] Pierucci P, Porazzi E, Martinez MP, Adani F, Carati C, Rubino FM, et al. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. Chemosphere 2005; 59: 423-30.

[3] Sironi S, Capelli L, Céntola P, Del Rosso R, Il Grande M. Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. Waste Manage 2007; 27: 389-97.

[4] Eitzer BD. Emissions of Volatile Organic Chemicals from Municipal Solid Waste Composting Facilities. Environ Sci Technol 1995; 29: 896-902.

[5] Bruno P, Caselli M, De Gennaro G, Solito M, Tutino M. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. Waste Manage 2007; 27: 539-44.

[6] Koe LCC, Ng WJ. Identification of odorous gases originating from refuse waste. Water Air Soil Pollut 1987; 33: 199-204.

[7] Müller Thomas, Thißen, Ralf Braun, Silvia Dott, Wolfgang Fischer, Guido. (M)VOC and composting facilities part 2: (M)VOC dispersal in the environment. Env Sci Pollut Res 2004; 11: 152-7.

[8] Schlegelmilch M, Streese J, Biedermann W, Herold T, Stegmann R. Odour control at biowaste composting facilities. Waste Manage 2005; 25: 917-27.

[9] Bueno P, Tapias R, López F, Díaz MJ. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. Bioresour Technol 2008; 99: 5069-77.

[10] Cadena E, Colón J, Sánchez A, Font X, Artola A. A methodology to determine gaseous emissions in a composting plant. Waste Manage 2009; 29: 2799-807.

[11] Haug RT. The Practical Handbook of Compost Engineering. Lewis Publishers: Boca Raton, Florida, USA; 1993

[12] Commission of the European Communities. Commission decision of 3 November 2006 establishing revised ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to soil improvers, Official Journal of the European Union L. 2006, 325, 28.

[13] Akhnazarova S, Kafarov V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. Moscú: MIR Publ; 1982.

[14] Lhadi EK, Tazi H, Aylaj M, Genevini PL, Adani F. Organic matter evolution during co-composting of the organic fraction of municipal waste and poultry manure. Bioresour Technol 2006; 97: 2117-23.

[15] Tsai C, Chen M, Ye A, Chou M, Shen S, Mao I-. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. Atmos Environ 2008; 42: 8246-51.

[16] Smet E, Van Langenhove H, De Bo I. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. Atmos Environ 1999; 33: 1295-303.

[17] Hamacher T, Niess J, Schulze Lammers P, Diekmann B, Boeker P. Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit. Sensors Actuators B: Chem 2003; 95: 39-45.

[18] Mao I, Tsai C, Shen S, Lin T, Chen W, Chen M. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Sci Total Environ 2006; 370: 323-9.

[19] Defoer N, De Bo I, Van Langenhove H, Dewulf J, Van Elst T. Gas chromatography–mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants. Journal of Chromatography A 2002; 970: 259-73.

[20] Fricke K, Santen H, Wallmann R. Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. Waste Manage 2005; 25: 799-810.

[21] Pierucci P, Porazzi E, Martinez MP, Adani F, Carati C, Rubino FM, et al. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. Chemosphere 2005; 59: 423-30.

[22] Chiriac R, Carre J, Perrodin Y, Fine L, Letoffe J. Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. J Hazard Mater 2007; 149: 249-63.

[23] Deipser A. The Origin and Fate of Volatile Trace Components in Municipal Solid Waste Landfills. Waste Manag Res 1994; 12: 129-39.

[24] Pagans E, Barrena R, Font X, Sánchez A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. Chemosphere 2006; 62: 1534-42.

[25] Kissel JC, Henry CL, Harrison RB. Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. Biomass Bioenergy 1992; 3: 181-94.

Tables

Table 1. Relevant characteristics of Municipal Solid Waste used in this study (average ± standard deviation).

		MSW[1]
pH (1:5 extract)		5.95 ± 0.2
EC (1:5 extract)	dS m^{-1}	8.29 ± 0.1
Organic Matter	g kg^{-1}	690.6 ± 8.3
N	g kg^{-1}	21.29 ± 1.03
C/N		17.1
Bulk density	g L^{-1}	290.6 ± 33.5
Particle size		
>25 mm	%	47.55 ± 6.0
25-10 mm	%	28.38 ± 2.9
10-5 mm	%	13.13 ± 2.2
5-2 mm	%	7.04 ± 0.8
<2 mm	%	3.90 ± 0.1
Impurities >2 mm	%	31.56 ± 3.6

[1]Determined in MSW <5 mm and free of impurities

Table 2. Factorial design used in composting experiments. Levels of independent variables.

Reactor	Aeration, Moisture level	Aeration (L_{air} kg^{-1} min^{-1})	Moisture (%)
1	-1, +1	0.050	70
2	+1, -1	0.300	40
3	+1, +1	0.300	70
4	-1, 0	0.050	55
5	+1, 0	0.300	55
6	0, -1	0.175	40
7	0, +1	0.175	70
8	0, 0	0.175	55

Table 3. Frequent VOC compounds (4≤ references) emitted in MSW composting.

VOC	Reference
Acetic acid	Koe and Ng, 1987, Kissel et al., 1992, Schlegelmilch et al., 2005, Tsai et al., 2008
Acetone	Eitzer, 1995, Smet et al., 1999, Schlegelmilch et al., 2005, Mao et al., 2006, Tsai et al., 2008
Benzenes	Koe and Ng, 1987, Eitzer, 1995, Biasoli el al 2004, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Pierucci et al., 2005, Tsai et al., 2008, Nadal et al., 2009,Liu et al., 2009
Butanol	Smet et al., 1999, Hamacher et al., 2003, Schlegelmilch et al., 2005, Staley et al., 2006
Butanone	Eitzer, 1995, Smet et al., 1999, Hamacher et al., 2003, Biasoli el al 2004, Schlegelmilch et al., 2005, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008
Decane	Pierucci et al., 2005, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Liu et al., 2009
Ethyl acetate	Smet et al., 1999, Hamacher et al., 2003, Biasoli el al 2004, Schlegelmilch et al., 2005, Staley et al., 2006
Ethylben-zene	Koe and Ng, 1987, Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Pierucci et al., 2005, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Tsai et al., 2008, Nadal et al., 2009, Liu et al., 2009
Heptane	Koe and Ng, 1987, Smet et al., 1999, Chiriac et al., 2007, Liu et al., 2009
Isopropyl benzene	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004,Staley et al., 2006, Nadal et al., 2009
Limonene	Koe and Ng, 1987, Smet et al., 1999, Eitzer, 1995, Kissel et al., 1992, Hamacher et al., 2003, Biasoli el al 2004, Pierucci et al., 2005, Schlegelmilch et al., 2005, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008, Mao et al., 2006
Methyl-sulfides	Koe and Ng, 1987, Hentz et al., 1996, Smet et al., 1999, Kissel et al., 1992, Biasoli el al 2004, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008, Liu et al., 2009
Methyl-benzenes	Eitzer, 1995, Pierucci et al., 2005, Chiriac et al., 2007, Liu et al., 2009
Naphtha-lene	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Biasoli el al 2004, Pierucci et al., 2005, Nadal et al., 2009, Liu et al., 2009
Phenol	Koe and Ng, 1987, Kissel et al., 1992, Biasoli el al 2004, Komilis et al., 2004, Bruno et al., 2007
Pinenes (□□□□)	Smet et al., 1999, Pierucci et al., 2005, Hamacher et al., 2003, Schlegelmilch et al., 2005, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008, Liu et al., 2009
Propyl benzenes	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Pierucci et al., 2005, Liu et al., 2009
Styrene	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Tsai et al., 2008, Nadal et al., 2009
Tetrachloroet hene	Eitzer, 1995, Pierucci et al., 2005, Chiriac et al., 2007, Bruno et al., 2007, Nadal et al., 2009, Liu et al., 2009
Toluene	Eitzer, 1995, Kissel et al., 1992, Biasoli el al 2004, Pierucci et al., 2005, Schlegelmilch et al., 2005, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Tsai et al., 2008., Nadal et al., 2009, Liu et al., 2009
Undecane	Defoer et al., 2002, Komilis et at 2004, Biasoli el al 2004, Pierucci et al., 2005, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007
Xylenes	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Biasoli el al 2004, Pierucci et al., 2005, Schlegelmilch et al., 2005, Mao et al., 2006, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Tsai et al., 2008, Nadal et al., 2009, Liu et al., 2009

Caption of Figures

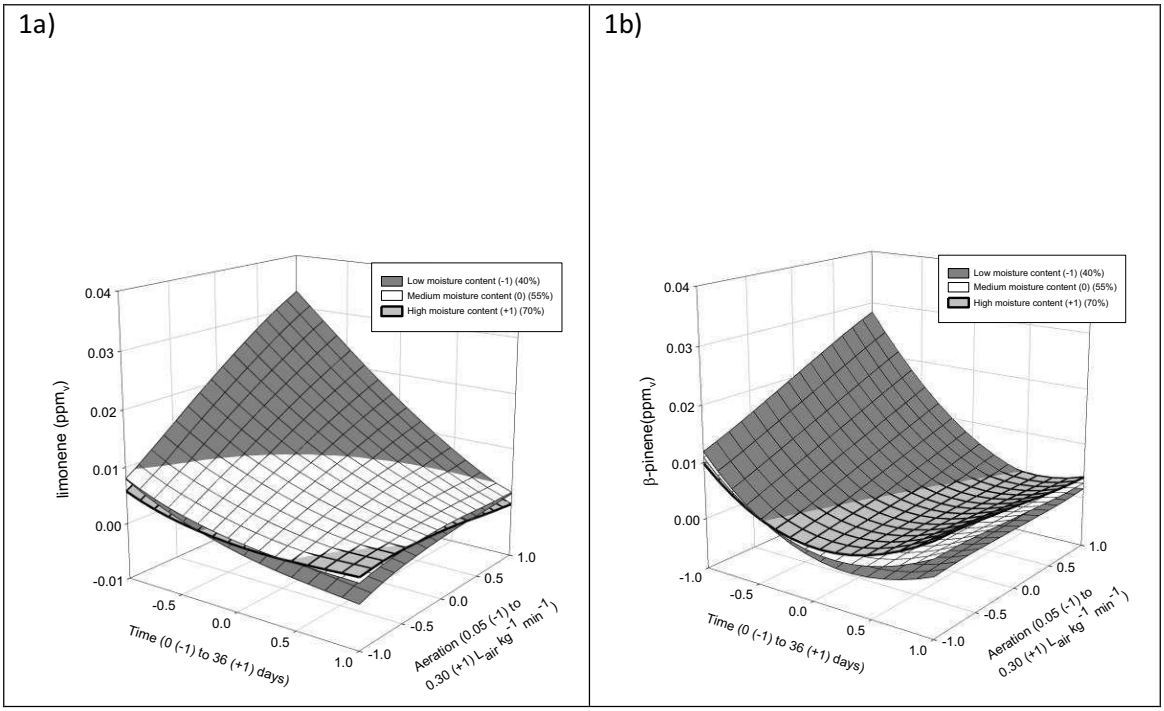
Figure 1. Limonene (A) and β-pinene (B) variation as a function of time and aeration at three moisture contents.

Figure 2. 2-butanone (A) and undecane (B) variation as a function of time and aeration at three moisture contents.

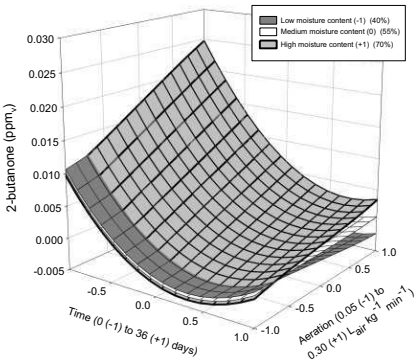
Figure 3. Phenol (A) and toluene (B) variation as a function of time and aeration at three moisture content.

Figure 4. Dimethyldisufide (A) and dimetilsulfide (B) variation as a function of time and aeration at three moisture contents.

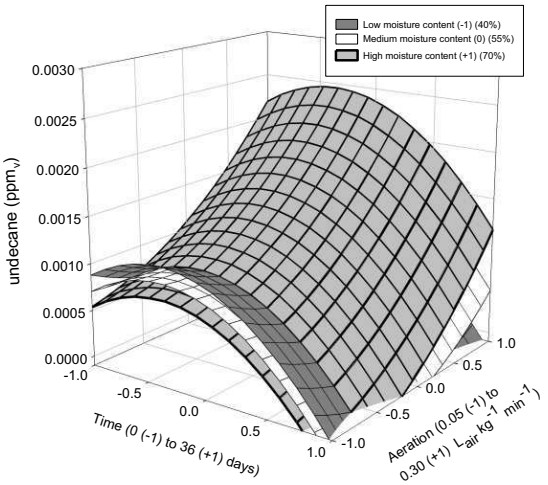
Figures


1a)
Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
limonene (ppm$_v$)
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1b)
Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
β-pinene(ppm$_v$)
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0

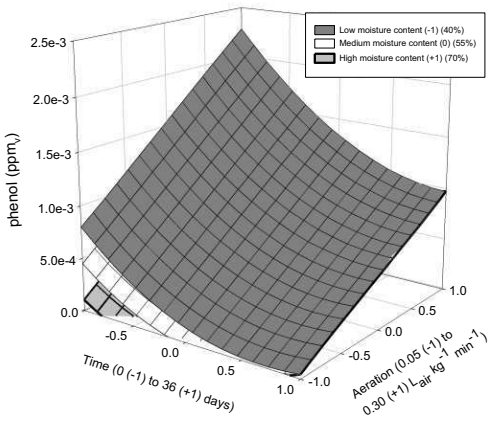
2a)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
2-butanone (ppm$_v$)
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
-0.005
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})

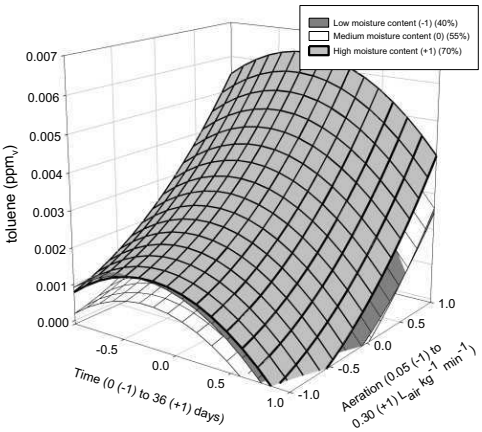
2b)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
undecane (ppm$_v$)
0.0030
0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})

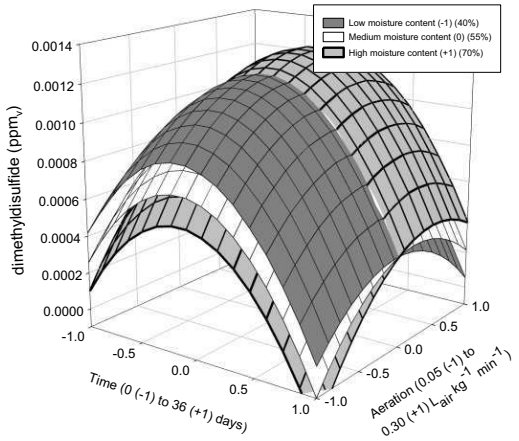
3a)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
phenol (ppm$_v$)
2.5e-3
2.0e-3
1.5e-3
1.0e-3
5.0e-4
0.0
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0

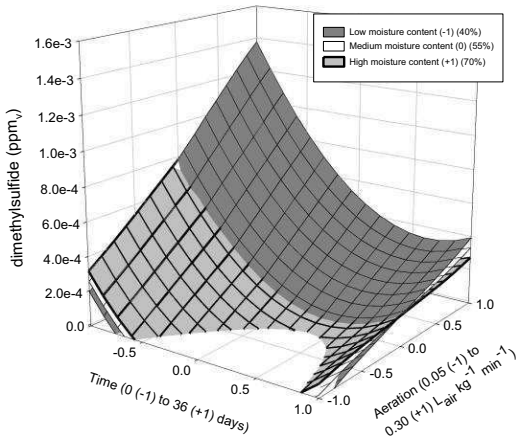
3b)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
toluene (ppm$_v$)
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
-0.5
0.0
0.5
1.0
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0

4a)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
dimethyldisulfide (ppm$_v$)
0.0014
0.0012
0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})

4b)


Low moisture content (-1) (40%)
Medium moisture content (0) (55%)
High moisture content (+1) (70%)
dimethylsulfide (ppm$_v$)
1.6e-3
1.4e-3
1.2e-3
1.0e-3
8.0e-4
6.0e-4
4.0e-4
2.0e-4
0.0
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Time (0 (-1) to 36 (+1) days)
Aeration (0.05 (-1) to 0.30 (+1) L$_{air}$ kg^{-1} min^{-1})

Elsevier Editorial System(tm) for Atmospheric Environment
Manuscript Draft

Manuscript Number: ATMENV-D-11-01226R1

Title: Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC

Article Type: Research Paper

Keywords: MSW, composting gases, VOC, e-nose, GC-MS

Corresponding Author: Dr. JESUS DIAZ,

Corresponding Author's Institution: HUELVA UNIVERSITY

First Author: M. Delgado-Rodríguez, ING

Order of Authors: M. Delgado-Rodríguez, ING; M. Ruiz-Montoya, DR.; I. Giraldez, DR.; R. López, DR.; E. Madejón, DR.; JESUS DIAZ

Abstract: The aim of this study was to evaluate the use of an electronic nose (e-nose) as on-line, rapid method to quantify the MSW composting gases. Changes in selected VOCs (limonene, a-pinene, 2-butanone, undecane, toluene and dimethyl disulfide) during composting were studied and quantified by means of two different analytical methods (GC-MS and e-nose). The results of this study indicate that it is possible to differentiate and quantify the main gases emitted during Municipal Solid Waste-Legume Trimming Residues composting using an electronic nose equipped with 10 Metal Oxide Sensors. The electronic nose was able to detect a clear difference in volatile compounds profile of emitted gases in composting, using Principal Component Analysis (PCA) analysis. PCA successfully reduced the data sets from the sensors to two principal components, which accounted for 74.5%, 68.8% and 62.8% of the total variance by using patterns for initial, thermophilic and mesophilic composting phases respectively.

Dr. M. Raychaudhuri
UK Editorial Office
Atmospheric Environment

Manuel Jesús Díaz Blanco
Chemical Engineering Dept.
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva
Avda. de las Fuerzas Armadas s/n
Campus del Carmen
21007 HUELVA (SPAIN)

Huelva, 02/12/2011

Manuscript ID: ATMENV-D-11-01226

Dear Sir:

Please find enclosed the new version of the paper "Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC" and separated answers to the reviewers.

In the new version, we have taken into account the comments the reviews suggestions.

We think that after this revision, attending to your comments and suggestions, many points in the paper were clarified and the whole paper improved. We would like to thank the Editor and the reviewers for your help and to express our readiness to take into account any further observations you may consider necessary.

With best regards,

Sincerely yours,

Dr. Díaz, M.J.

Response to Reviewers

Journal: Atmospheric Environment
Manuscript ID: ATMENV-D-11-01226

Dear Sir:

Please find enclosed the new version of the paper “Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC”

GENERAL COMMENTS
- All marked items have been changed.
- Tables have been improved.
- References have been checked.
- English grammar have been checked and improved.
- Manuscripts are to be double-spaced and line-numbered.
- US spellings (odors instead of odours, fibers instead of fibres, center and not centre, behaviour instead of behaviour) have been used
.

Minor criticisms have also taken account in the new MS.

ANSWERS TO REVIEWERS' COMMENTS
Reviewer 1

ISSUE 1: "The paper should be rewritten given consistency between objectives and conclusions, experimental procedure and results."

RE: The paper has been rewritten in the introduction, abstract, objectives and more coherent conclusions.

ISSUE 2: New Title: Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC.

DELETED: Electronic nose and GC-MS correlation to diagnose and monitoring VOCs emitted in MSW composting

INCLUDED: Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC

ISSUE 3: Keywords: MSW, composting gases, VOC, e-nose, GC-MS.

DELETED: MSW, composting gases, VOC, limonene, pinene, 2-butanone

INCLUDED: MSW, composting gases, VOC, e-nose, GC-MS.

ISSUE 4: "the objectives of the paper, the main procedure and the conclusions lack of clarity"

RE: The objective of the paper has been rewritten.

ISSUE 5: "The title is ambiguous: in fact, the correlation between the two analytical techniques is not presented. The term "diagnose" that appears in the title is not clear in the context that it is used. The title refers to VOCs in generic while the work presents only the evolution of six compounds".

RE: According to the instructions of the reviewer, the title has been changed.

ISSUE 6: "There is a sentence in the abstract which is also confusing "A central composite experimental design was used to obtain a large range of the emitted composting gases".

RE: According to the instructions of the reviewer, the sentence in abstract has been deleted.

The experimental design was performed to evaluate a wide range of possible emissions depend on factors that influence the composting process.

ISSUE 7:"The last sentence in this chapter does not reflect the results obtained: after analyzing the presence of six different VOCs authors cannot extend the results obtained summarizing "e-nose may be successfully applied (with except to undecane) for on-line quantification of the composting gases".

RE: According to the instructions of the reviewer, the sentence has been deleted.

ISSUE 8: "In general terms and also stated in the objectives of the paper, the e-nose is presented as an "on-line, rapid and non-destructive method to quantify composting gases" that seems a good alternative to GC-MS. However, the e-nose has to be "trained" before its use in basis of GC-MS results and a number of measurements.**"**

RE: Indeed, the electronic nose is not an alternative (it cannot replace) to GC-MS since e-nose needs CG-MS data for quantification. But e-nose it's a quick way to get the main results quickly. Chromatographic calibration is always necessary for a suitable use of the e-nose.

ISSUE 9: "Does the analysis of different compounds also require an extra training period? On the other hand, data from the e-nose analysis seem not to have an easy interpretation or

at least conclusions on gases emitted are not straightforward."

RE: All the compounds are training in the same period. The multivariate response of an array of chemical gas sensors with broad and partially overlapping selectivities can be utilized as an "electronic fingerprint" to characterize a wide range of odours or volatile compound by pattern-recognition means. This process can be split into four sequential stages: signal preprocessing, dimensionality reduction, prediction, and validation.

The process of data analysis starts after the sensor signals have been acquired and stored into the computer. The first computational stage, called signal preprocessing, serves various purposes; including compensating for sensor drift, extracting descriptive parameters from the sensor array response and preparing the feature vector for further processing. A dimensionality reduction stage projects this initial feature vector onto a lower dimensional space in order to avoid problems associated with high-dimensional, sparse datasets. The resulting low-dimensional feature vector is then used to solve a given prediction problem, typically classification, regression, or clustering. Classification tasks address the problem of identifying an unknown sample as one from a set of previously learned odorants. In regression tasks, the goal is to predict a set of properties (e.g., concentration, quality) for an analyte, typically a complex mixture. Finally, in clustering tasks the goal is to learn the structural relationships among different VOCs. A final step, sometimes overlooked, is the selection of models and parameter settings and the estimation of the true error rates for a trained model by means of validation techniques such as CG-MS.

ISSUE 10: The advantages of being a non-destructive method in gaseous emissions determination are not clear.

RE: According to the reviewer, the word "non-destructive" has been deleted.

ISSUE 11: "The aim of the study is stated to be "to compare VOCs produced in composting of under several conditions by means of two different analytical methods". In addition to the missed words in the sentence which make it difficult to understand, and although the analytical methods are compared, no reference to the composting conditions is made in the conclusions, nor in the Results and Discussion chapter.

RE: According to the reviewer, the objective of the paper has been rewritten. Moreover, as described above, the experimental design was performed to evaluate a wide range of possible emissions depend on factors that influence the composting process. The process conditions do not affect the analysis method. The emitted amounts (see figures) are affected by the process conditions. Therefore, different patterns (depending on the composting phase) must be used. One pattern is not be able to assess accurately the main gases emitted during the composting process.

ISSUE 12: "The selection of different composting conditions by means of the experimental design technique is presented but the differences observed in the results are not stated. The influence of the factors (moisture content, C/N ratio and aeration) selected in the composting gases generation is not reported."

RE: According to the objectives of this work and to the journal requirements "manuscripts should be less than 20 pages", the mathematical modelling of the

independent variables (composting factors) on dependent variables (selected compounds) cannot be included.

ISSUE 13: "The experimental procedure and set-up is not clearly reported: how many composting reactors have the authors used? If the capacity of the reactors is 200L, why do the authors state that 30 kg of raw material were used? Was this amount enough to fill one reactor? In which conditions has been stored the material used in the different experiments?"

DELETED: To carry out the 15 x 2 reactors at the different operational conditions required by the experimental design, 30 kg of the ready raw material was placed in the cylindrical reactor. The composting reactors were acrylic barrels with a capacity to 200 L. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. To ensure optimal conditions, water losses were compensated by adding water during active composting."

INCLUDED: A total of 30 (15 x 2) composting reactors have been required to perform the study. 30 kg of the raw material was placed in the cylindrical reactor. This amounted 3/4 of the total volume of the reactor. The raw material was introduced the same day that was transported from the recycling plant. Each one of the composting reactors (PE) were air-tight, with a small gas exit hole, 0.5 cm in diameter, acrylic barrels with a capacity of 200 L. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. To ensure the initial moisture conditions in reactors, water losses, after opening the top cover, were compensated by adding water during active composting.

ISSUE 14: "Also describing the experimental design authors state that they assume that N is biodegradable. What about C? Have they considered that all the organic carbon in the wastes treated is also biodegradable during the composting period?"

RE: According to the reviewer, not all C could be biodegradable; in fact the formula of Van Soest (1996) may be used to calculate an overall biodegradable carbon content. However, the limiting factor in MSW composting is N, so it, to calculate C/N ratio N biodegradable was assumed.

Reviewer 2

ISSUE 1: " Pag 4 line 4. C/N ratio. Please explain better the influence of the C/N ratio on the VOC emission. The suggestion of same C/N literature data could be useful to understand better the experimental plain applied."

RE: In the mentioned work Delgado-Rodríguez et al., (2010), VCs were obtained at low C/N ratio (21) and moderate to low aeration levels <0.1 l_{air} kg^{-1} min^{-1}. This behaviour is in agreement with that found for Smyth and Rynk (2004), in this study, VC emissions were inversely correlated with C/N ratio.

INCLUDED: higher VOCs were obtained at low C/N ratio.

ISSUE 2: "Pag 4 line 9-11. Explain better the significance of this sentence."

RE: According to the reviewer,the sentence is not clear.

DELETED: with low molecular weight (typically 17-152 g/mol) and high volatilities

ISSUE 3: " Pag 4 line 14. Add a space before :"..odor."

RE: Included

ISSUE 4: " Pag 7 line 7. Why the authors make assumptions on the N characteristics and not when C was considered?"

RE: According to the reviewer, not all C could be biodegradable; in fact the formula of Van Soest (1996) may be used to calculate an overall biodegradable carbon content. However, the limiting factor in MSW composting is N, so it, to calculate C/N ratio N biodegradable was assumed.

ISSUE 5: "Pag 7 line 10. There was not correspondence between this text (ratios reported) and those reported in the table 2. Please check."

RE: According to the reviewer: Replaced C/N (23, 50, 73); aeration (A): 0.05, 0.175, 0.3 L_{air} $(kg\ min)^{-1}$

ISSUE 6: " Pag 7 line 11. C/N ratios C/N range is very large. C/N = 60 and 73 ratio are very high and they did not correspond to the optimal values required to carry out composting process. similar C/N ratio can be found when MSW containing plastic and paper were analysed. On the other hand, in this article the composition of the waste is different..please give some explanation."

RE: According to the reviewer, the C/N ratio is very large. However, the experimental design was performed to evaluate a wide range of possible emissions depend on factors that influence the composting process. The process conditions do not affect the analysis method. The emitted amounts (see figures) are affected by the process conditions.

ISSUE 7: " Pag 7 l 13. Add the unit measure (w.w.) to the moisture values.

RE: Added

ISSUE 8: The flux values applied seems to be low. Did you refered to the w.w. or d.m. kg of waste? Did you have some process parameters (i.e., oxygen content, temperature, characteristics of the final product) to verify the correct carrying out of the composting process? The check of the composting process condition is related to both qualitative and quantitative VOC characteristics.

RE: According to the reviewer, the values applied are low. However, the rate of aeration at which a composting mass remains aerobic (i.e., satisfies the microbial oxygen demand) is a function of the nature and structure of the components of the waste and of the aeration method. Unless interstitial air and surface air now devoid of oxygen are replaced by fresh air with its oxygen content intact, anaerobic conditions soon prevail. In that form, anaerobic compounds (i.e., dimethyl disulfide) at very low concentration is found and no anaerobic conditions have been found.

ISSUE 9: "Pag 8 l. 16 organic matter and N content were determined in the < 5mm fraction. How many this fraction is of the total MSW? Otherwise, the results are not representative of the total MSW.

DELETED: "determined in the < 5mm fraction"

ISSUE 10: " Pag 10. l. 9. give more specification with respect to the external standard.

RE: According to the reviewer, external standard could be ambiguous

DELETED : external standard

INCLUDED: standard additions

The method of standard addition is used in instrumental analysis to determine concentration of a substance (analyte) in an unknown sample by comparison to a set of samples of known concentration, similar to using a calibration curve. Standard addition can be applied to most analytical techniques and is used instead of a calibration curve to solve the matrix effect problem.

ISSUE 11: "Pag. 13 l. 1. add the reference to the Table 3."

RE: Added

ISSUE 12: "Pag 13. l. the authors chose six voc by comparing with electronic nose data. 1) the authors did not give enough explanation regarding their chosen. odour threshold of the different molecules should be considered. in addition, the authors did not considered the N compounds classes, that usually, at the first time pf the composting are produced. These molecules, ad the sulphur molecules, have very high odour impact.

RE: We have chosen higher GC-MS signal organic compounds and these could be identified and separated by our electronic nose. For nitrogen compounds, the used GC-MS column is not adequate. Moreover, the composting process is a time dependent process and the samples must be analyzed quickly because they could be oxidized. Then, these analysis have not been considered in this study.

ISSUE 13: " Finally, why the Authors did not choose a molecule to represent any sensor?"

RE: The e-nose consists of a sensor set, when in contact with volatile compounds, the sensors react, which means they experience a change of electrical properties.

Each sensor is sensitive to all volatile molecules but each in their specific way. The adsorption of volatile compounds on the sensor surface causes a physical change of the sensor. A specific response is recorded by the electronic interface transforming the signal into a digital value. Therefore, it is not possible to assign each signal to a specific compound; a linear combination of fingerprints could be statistically separated after training.

http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-n01-nose.htm

ISSUE 14: " Pag. 14 I suggest doing a singular PCA considering all samples (Figure 1, 2, 3): air sample, and all composting samples.

RE: A only graph to represent all the samples is not possible due to the different mathematical response, for the samples in each pattern, under PCA method: Then, a overlapping is possible if the pattern are mixed.

ISSUE 15: "Pag. 15 the authors can try to find a multiple regression among electronic nose data and all molecules selected."

RE: Multiple regression has been found for each compound (dependent variable) as a function of composting process parameters (independent variables). However, the description, justification and the obtained graphs exceed the objectives of this study and the limits imposed by the selected journal (6500 words).

***Highlights**

Highlights

> We compared two analytical methods in MSW composting (GC-MS and e-nose).

> The higher emissions of VOCs happened at the early stages of the composting.

> Using an e-nose it is possible to differentiate and quantify the main gases emitted.

Manuscript
Click here to download Manuscript: 1 Electronic nose and GC-MS correlation (TEXT F 3).doc Click here to view linked References

Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC

M. Delgado-Rodríguez[a], M. Ruiz-Montoya[a], I. Giraldez[b], R. López[c], E. Madejón[c] and M J. Díaz[a*]

[a]Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. Spain
[b]Departamento de Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. Spain
[c]Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, 41012, Sevilla. Spain

* Corresponding Author: Prof. Díaz. M.J. Departamento de Ingeniería Química. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071 Huelva. Spain. Phone: +34959219990, Fax: +34959219983, E-Mail: dblanco@uhu.es

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the use of an electronic nose (e-nose) as on-line, rapid method to quantify the MSW composting gases. Changes in selected VOCs (limonene, β-pinene, 2-butanone, undecane, toluene and dimethyl disulfide) during composting were studied and quantified by means of two different analytical methods (GC-MS and e-nose). The results of this study indicate that it is possible to differentiate and quantify the main gases emitted during Municipal Solid Waste- Legume Trimming Residues composting using an electronic nose equipped with 10 Metal Oxide Sensors. The electronic nose was able to detect a clear difference in volatile compounds profile of emitted gases in composting, using Principal Component Analysis (PCA) analysis. PCA successfully reduced the data sets from the sensors to two principal components, which accounted for 74.5%, 68.8% and 62.8% of the total variance by using patterns for initial, thermophilic and mesophilic composting phases respectively.

KEYWORDS

MSW, composting gases, VOC, e-nose, GC-MS.

INTRODUCTION

Municipal Solid Waste (MSW) is one of the most significant and growing worldwide problems. Composting has proven to be one of the most efficient and effective ways to manage these wastes (Haug, 1993, EC, 2008, López et al., 2010). Though composting can be considered eco-friendly, it is associated with odor and volatile organic compounds (VOCs) emissions. Even though good management guidelines exist, odor emissions can be unavoidable due to practical constraints such as inadequate odor control measures, non-ideal feedstocks or facility downtime (Gage, 2003). In fact, odor emission is perhaps the biggest and most difficult problem the composting industry has to face off. Although the odor itself is not considered to be harmful (Sironi et al., 2003), it can be a nuisance for the neighborhood and it can create public opposition against a composting site.

These odors can be produced during different stages of the process: reception, conveying, mixing processing, composting, curing, or storage. Although, emissions odors and VOCs gases from MSW facilities arise primarily from two main sources: reception building and aerobic biological treatment zone (composting). In composting zone, high odor emissions normally occur during the high active phase of composting (Hanajima et al., 2010).

The odors emitted from the materials are dependent on its components, degree of decomposition and the composting completion (Bidlingmaier and Müsken, 2007). In this sense, it is generally recognized that operating conditions are critical to composting odor generation, emission and control (Gage, 2003). Moreover, the composition of the exhaust air is indicative of the composting process and of the quality of the compost (Lasaridi and Stentiford, 1998). Odor

problems can be reduced by an adequate control of composting process parameters (MacLeod et al., 2008); a sufficient aeration avoids anaerobic degradation (Haug, 1993) and; volatile organic compounds emissions were inversely correlated with C/N ratio (Delgado-Rodriguez, et al., 2010), higher VOCs were obtained at low C/N ratio. In this sense, Mao et al. (2006) and Tsai et al. (2008), found six critical odorants in MSW degradation (ethylbenzene, dimethylsulfide, trimethylamine, p-cymene, ammonia and acetic acid).

In composting process, odorant VOCs are generated as intermediate or end products (Yuwono et al., 2004). Odor emissions consist of a mixture of numerous odorous compounds and generally contain nitrogen, sulfur of phenolic compounds, as well as, aldehydes, thiols, ketones and alcohols (Kissel et al., 1992). Several techniques for quantifying the constituents of composting odor are being developed (Sironi et al., 2007). Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) is the most frequently used technique (Schegelmilch et al., 2005, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008). However, this method is time consuming and costly, particularly when used for routine analysis purposes. Within the framework of quality control schemes for MSW facilities management, real-time analysis is required. Also, a method which could provide a rapid, objective and automated way of characterizing odors or VOCs from the raw material, throughout the processing and to the final product would contribute greatly at this level. In that sense, electronic nose (e-nose) technology fulfills these requirements, ensures that reproducible results can be achieved and can complement traditional methods for quality control purposes in composting (Craven et al., 1996; Harper, 2001).

An electronic nose (e-nose) is an instrument that is designed to detect and discriminate among complex odor mixtures using a sensor array. A volatile organic compound stimulus generates a characteristic fingerprint (or smell-print) from the sensor array that could be used to construct a database so that unknown odor compounds can subsequently be classified and identified (Laothawornkitkul et al., 2008, Peris, 2009).

Examples of relevant and successful applications of e-nose in environmental contamination cases (Baby et al., 2000, Dewettinck et al., 2001, Barisci et al., 2002, Ampuero and Bosset, 2003, Fernandes and Gomes, 2008, Wilson and Baietto, 2009, Romain et al., 2009) and in composting processes or MSW treatment facilities (Romain et al., 2005, Nicolas et al., 2006, Micone et al., 2008, D'Imporzano et al., 2008, Vivola et al., 2008) have been developed in recent years. In MSW facilities, the e-noses have been used to classify the produced odor. In such cases, a very good sensitivity to the odor was observed (Sironi et al., 2005, Sironi et al., 2006).

The dependence of volatile organic compounds produced on the composting systems has been previously studied (Cadena et al., 2009, Delgado-Rodriguez, et al., 2010). However, little bibliographic data has been found for the influence of composting parameters on the main organic compounds emitted during the composting process using the e-nose technology.

In this sense, this study attempt to evaluate the use of an electronic nose, using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) as reference, to identify and quantify the Municipal Solid Waste – Legume Trimming Residues composting gases produced.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. MATERIALS

Municipal Solid Waste (MSW) was collected from Córdoba´s (Spain) urban waste treatment plant. This plant processes the organic fraction of selectively-collected urban waste. Centralized treatment prior to composting consists of screening (8 cm) through a bag-opener trommel, electromagnetic separation of ferrous metals and manual separation of non-ferrous materials.

Pruning waste (legume trimming residues -LTR), was collected in Campus La Rábida (Huelva University, Palos de la Frontera, Spain), chipped to 2-3 cm and mixed to get uniform feed material.

Some relevant characteristics of MSW and LTR are given in Table 1.

2.2 EXPERIMENTAL DESIGN AND COMPOSTING REACTORS

In order to have different conditions during the composting, a three -level, three-factor full factorial experimental design was used (Box-Wilson Central Composite Design) (Akhnazarova, and Kafarov, 1982). Independent variables (moisture content, aeration and C/N ratio) were established following a central composite experimental design (Table 2). At this point, the C/N ratio (C/N) used assumes that the entire N is biodegradable and it is really based on chemical contents. Following the experimental design proposed, MSW and LTR were mixed in three different MSW:LTR mass ratios: 1:0, 1: 0.5 and 1:1 to obtain three different values for C/N (23, 50, 73). The values of the independent variables were changed, attending to different references, as following: (Moisture (M): 40, 55, 70% (w/w) (Madejón et al 2002); aeration (A): 0.05,

0.175, 0.3 L_{air} (kg min)$^{-1}$ (Bueno et al. 2008); and C/N ratio (C/N) 23-73 (Haug 1993).

The central combination for the experimental design was selected among the most common operational conditions: A=0.175 L_{air} (kg min)$^{-1}$, M=55% and C/N=55. All conditions included in the experimental design were assayed in duplicate. A total of 30 (15 x 2) composting reactors have been required to perform the study. 30 kg of the raw material was placed in the cylindrical reactor. This amounted 3/4 of the total volume of the reactor. The raw material was introduced the same day that was transported from the recycling plant. Each one of the composting reactors (PE) were air-tight, with a small gas exit hole, 0.5 cm in diameter, acrylic barrels with a capacity of 200 L. To minimize the conductive heat loss along the reactor wall, they were insulated with polyurethane foam. To ensure the initial moisture conditions in reactors, water losses, after opening the top cover, were compensated by adding water during active composting.

Moisture in compost samples was quickly determined by an Infrared Moisture Analyzer (COBOS IB110) in order to correct moisture loss in the reactors.

Compressed air, at rates 0.005-0.30 L_{air} kg^{-1} min^{-1}, was introduced into the bottom of each reactor and was evenly distributed to the composting mixture through a perforated plate.

2.3. CHEMICAL DETERMINATIONS ON FEEDSTOCK

MSW and LTR samples were taken before the starting of the experiment. In MSW, particle size distribution was determined by a sieve-shaker, and impurities (glass, plastics, metals and stones) were hand separated and

weighed. In the case of LTR, the particle size determination was not done due to its fibrous character. Bulk density was determined according to the CEN EN 13040 standard.

Total organic matter was determined by the weight loss after dry combustion at 540°C. Nitrogen was determined by steam distillation after Kjeldahl digestion (Bremner, 1996). In the case of MSW, organic matter and nitrogen determinations were done in the <5 mm size fraction. pH was determined in a 1:5 extract using a pH electrode. These analyses were carried out in triplicate.

Mineral nutrients and heavy metals were determined by ICP-OES according to U.S. EPA Method 6010 (EPA, 1986), after digesting the samples with a mixture of conc. HNO_3 and HCl (1:3 v/v) in a microwave digester. During the composting process compost samples and air measurements were taken according to the rate of the process, at 0 (initial day), 2, 6, 14, and 36 days from the start of the experiment.

2.4. AIR SAMPLING

Air samples for VOCs determination were collected in 2 L Tedlar bags (Supelco, Bellefonte, PA) with a vacuum pump (KNF Micro Diaphragm Pump) directly connected to the head space of the reactor and operating at a flow rate of 31 mL s^{-1}. The pump flow rate was checked using a primary standard (soap-blue meter). Air samples were preserved at 4 ºC, protected from light exposure and analyzed within 24 h. Each sample was taken and analysed in triplicate.

2.5. GC-MS ANALYSIS PROCEDURE

Volatile compounds were pre-concentrated using the solid-phase micro-extraction (SPME) method. A SPME fibre, coated with 75 μm carboxen-polydimethyl-siloxane (Supelco, Bellefonte, PA), was employed to capture VOCs in Tedlar bags. The SPME fibre was manually inserted into the bag for 30 min. The SPME fibre coating containing the volatile compounds was inserted into the GC injection port at 230ºC and remained for 3 min for desorption. After each sample injection, fibres were kept inside the SPME needle to prevent possible contamination and were conditioned with helium at 250 ºC for 10 min before reuse.

The desorption of volatile compounds was performed using a Agilent 6890 gas chromatograph system, coupled to a quadrupole Agilent 5973 electron ionisation (70 eV) mass spectrometric detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipped with a Agilent HP-5MS fused silica capillary column (30m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness). The gas chromatograph system was equipped with a split/splitless injection port operating in Splitless mode. The oven temperature was programmed from 40 ºC (5 min) to 270 ºC (20 min) by increasing the temperature at 5 ºC min^{-1}. The transfer line was heated at 280 ºC. The carrier gas was helium with a constant flow of 1 mL min^{-1} (mean velocity 36 cm s^{-1}). The mass spectrometer was operated in scan mode (35–550 amu). Identification of volatile compounds was achieved comparing the gas chromatograph retention times and mass spectra with those, when available, of the pure standard compounds. All mass spectra were also compared with the data system library (NIST 98). Quantification of samples was conducted by the external standard method following the same sampling procedure as that for on-site samples.

2.6. E-NOSE ANALYSIS PROCEDURE

For the instrumental sensory analysis a portable electronic nose PEN3 (Airsense Analytics GmbH, Schwerin, Germany) equipped with an automatic sampling device was used. The PEN3·was equipped with 10 different thermo-regulated (150–500 °C) metal oxide semiconductors sensors that are slightly sensitive to different classes of chemical compounds. The equipment works with clean air (through an activated charcoal filter) as reference gas. The ten sensors used to discriminate compounds in samples were: 1 “Aromatic”; 2 “Polar and NO_x”; 3 “Aromatic compounds, ketones, and aldehydes”; 4 “H_2”; 5 “Low polarity aromatic and alkane”; 6 “Broad-methane”; 7 “Sulphur organic”; 8 “Broad alcohols, ketones, and partially aromatic”; 9 “Sulphur and aromatic”; 10 “Methane-aliphatic”.

Measurement procedure was controlled by a computer program. The measurement phase lasted for 50 s, which was enough for the sensors to reach stable values. The interval for data collection was 1 s. The flush time between two sampling was 3 min and the flow rate was 300 ml/min. The procedure was repeated three times for each sample, to verify the signal stability and to get a sufficient number of data that considers all sample variations. Determinations with e-nose were done “in situ” at the moment the samples were taken in the Tedlar bags for the GC-MS analysis.

To perform data statistical correlation, e-nose measurements were taken at the same time that samples obtained for GC-MS.

2.7. STATISTICAL ANALYSIS

The e-nose sensor array yields 10 data per second and per sample. These complex data sets were submitted to Principal Component Analysis (PCA) as a projection method that allows an easy visualization of the information contained in the data sets and it also permits dimensional reduction (Yu et al., 2007).

For quantification of VOCs from e-nose sensors data, Partial Least Square (PLS) algorithm was used. The VOC concentrations determined by GC-MS were introduced as training in PLS. As a second step, the samples were considered unknown and were projected onto the model in order to evaluate their equivalent predicted level for each VOC.

Both PCA and PLS algorithms were run with WinMuster software (WinMuster 1.6.2.7. Airsense Analytics GmbH, 2008).

Among the useful statistical techniques, *t*-test, F-test and correlation analyses, (Faul et al., 2009) for comparing methods (paired samples) have been applied to actual (GC-MS) and estimated (e-nose) concentrations. The statistical package MATLAB (Release 2006a) was used for these statistical analyses. A significance level of 0.05 in Student's *t*-test was considered.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. VOCs EMITTED IN COMPOSTING PLANTS

Results of the identification of main VOCs found in previous references are presented in Table 3. The compounds identified may vary depending on the type of sorbent used during capture. Hundred of VOCs can be emitted during the biodegradation process of municipal waste organic fraction in composting plants (Müller, 2004).

Based on the results shown in Table 3, the most common VOCs from the MSW composting were alkanes, terpenes, alcohols, acids, esters of acids, ketones and aromatics. Most of these compounds are generally considered of biogenic origin (Wilkins, 1994).

Alkanes were frequently identified in composting; however, these compounds have been detected in mixed domestic waste but not in biological waste (Wilkins, 1994). Alkanes and aromatics were detected in unseeded mixed paper with food wastes (Komilis et al., 2004). Several benzene derivatives were also detected and have also been found in the highest concentrations in the ambient air at MSW composting facilities (Eitzer, 1995). Terpenes and ketones have usually been associated with decomposition of yard waste components found in composting (Turan et al., 2007). Sulfide derivates can be a result of both biological (decomposition of proteins) and non-biological reactions (Miller, 1993).

Among the most commonly compounds found (more than three references) are: acetic acid; acetone; benzene, butanol, butanone, decane, dodecane, ethyl acetate, benzene derivatives, hexane, limonene, methylsulfides, naphthalene, pentenes, pinenes, propyl benzenes, styrene, tetrachloroethene, toluene, undecane and xylene.

Among the compounds found, 6 VOCs were targeted for further GC-MS/e-nose comparison and quantification in this study. These VOCs were selected because they represent some of the more abundant families of compounds indicated above and they have high GC-MS detectability in our conditions. Moreover, they are representative of some important classes of compounds with high odor impact (Bruno et al., 2007). The selected VOCs were: limonene

(CAS Number 95327-98-3), β-pinene (CAS Number: 80-56-8), 2-butanone (CAS Number: 78-93-3), undecane (CAS Number: 61193-21-3), toluene (CAS Number: 50646-98-5), and dimethyldisulfide (dmds, CAS Number: 68920-64-9).

3.2 E-NOSE PATTERN RECOGNITION

For sample clustering and e-nose pattern study the external standard doped air samples were considered separately in the three usual phases of composting (initial, thermophilic and mesophilic-maturation). Clean air samples were also included with the samples corresponding to each composting phase for comparison purposes. The setting-up of a suitable pattern of identification and recognition of samples is probably the key step for a correct e-nose use. To obtain maximum differentiation among the target groups (selected VOCs and air) in the patterns optimization using PCA and LDA, it has been necessary to exclude the response of sensor 4 ("hydrogen") for all phases of the composting process. The three patterns obtained in this form using PCA, successfully reduced the data sets to two principal components, which accounted for 74.5, 68.8% and 62.8% of the total variance for initial composting (Figure 1), thermophilic (Figure 2) and mesophilic (Figure 3) phases respectively. The inner and outer lines in the Figures 1, 2 and 3 represent the standard deviation and the Hem class (wraping line) respectively. The discrimination among the classes of samples was clear in the initial and thermophilic patterns (Figures 1 and 2), and PCA indicated high discrimination power among all the components (>0.982), but lower values of discrimination power have been found for the mesophilic-maturation pattern (>0.934) what was observed as classes overlapping in Figure 3. One possible explanation, for these lower values, is

that the gases emitted during these phases are similar to the reference air. Under similar emitted gases - air reference, lower discrimination power could be found.

Figure 1 shows that the differentiation among the classes was distributed between the two principal components, which accounted for 47.1% of variance in the first principal component (x axis) and 27.4% in the second component (y axis). The first component (x axis) mainly discerned the clean air samples from the VOCs doped samples though some difference could be observed between toluene and dmds. The second component (y axis) discerned among limonene, undecane and 2-butanone. The last compound, 2-butanone, imposed to β-pinene.

In the termophilic phase (Figure 2) the differentiation of VOCs with respect to the reference air is maintained in the first component (x axis). Similar to that observed in figure 1, in this phase, a discrimination of 51.6% of variance corresponding to the first principal component is found. The second component (y axis) explained only 17.1% of variance but could permit the separation of some of the VOCs doped samples, with the exception of 2-butanone, β-pinene and dmds which superimposed.

Finally, under the third pattern corresponding to mesophilic-maturation phase (Figure 3), lower differences (only clean air, limonene and toluene appeared as separated classes), could be observed due to the similarity between the emitted gasses in reactors and reference air.

The study of the complete data set, including together the samples corresponding to the three composting phases, has not enabled to find a suitable pattern recognition matrix for all the stages of the composting process

in a single matrix. This may be due to differences among the gases emitted through the composting process (Tsai et al., 2008).

3.3. COMPARATIVE ANALYSIS OF E-NOSE AND GC-MS

GC-MS analyses of composting gases (at 1, 7, 18, 22 and 32 days) were used in this study as reference measurements for the interpretation and optimization of the e-nose pattern recognition and subsequent compounds quantification. The corresponding estimated VOCs composition was inferred using PLS algorithm from e-nose sensors data and the reference measurements obtained by GC-MS.

Previous results (Elwell et al., 2001, Smyth and Rynk 2004, Delgado et al., 2009), showed that moisture, aeration and C/N affect the composition of composting emitted gases. In this case, the selected experimental design permitted a wide range for the mentioned operational parameters (table 2). In this way a great diversity in the composition of composting emitted gases could be obtained and the e-nose patterns could be obtained under a wide range of gases composition.

The evolution during the composting of the selected compounds both GC-MS determined and e-nose estimated was plotted in Figures 4 to 9.

As can be seen on Figure 4, the concentration of 2-butanone decreased during composting in all the reactors, abating from 1-2.5 ppm_v to values near 0.1 ppm_v (GC-MS data). A sharp decrease was observed at short composting time. The descent was less marked at advanced composting times. The composting of most substrates is characterized by an initial period of rapid degradation followed by a longer period of low degradation. During the rapid initial

degradation microbial VOCs such as 2-butanone are more intensively generated. At the next step temperature favourers the VOCs volatilization and in the final period the low degradation does not compensate for the volatilization. Predicted concentration of 2-butanone from e-nose signals showed the decreasing trend but the final values (<0.5 ppm_v) were greater than measured ones. In general, predicted values also showed higher variability than those obtained by GC-MS, particularly during the last composting phase.

The evolution of emitted dmds under the different composting conditions is shown in Figure 5. Concentration of dmds increased during the thermophilic composting (day 7). Probably the intense micro-organisms activity depleted, at least in some extent, the oxygen in the composting reactors favouring the production of sulphur compounds (Tsai et al., 2008). After that period a continuous decrease in dmds concentration was observed. The e-nose overestimated dmds concentration from day 18 to the composting end.

Limonene contents (Figure 6) decreased continuously for all reactors reaching values practically null at the trial ending. The decreasing trend was also predicted by e-nose, thought contents were overstimed. Terpenes such as limonene are present in the plant material and are emitted in the composting from the first moment.

Toluene, a biomass degradation product (Komilis et al. 2004), is often detected in relatively high concentrations in composting processes (Bruno et al., 2007). Toluene can also evolve from an anthropogenic source. The evolution of the toluene content (Figure 7) was similar to that observed for the dmds content, but in this case the peak emission was delayed to day 18 and the decrease was

less pronounced. The e-nose fitted the evolution pattern of toluene content but also overestimated toluene content during the entire process.

Figure 8 shows β-pinene content evolution. This evolution was similar to that of limonene (Figure 6) since both are terpenes. The range of concentrations for both compounds at the starting of composting was similar but β-pinene decay was less pronounced, with remaining contents in the range of 0.5 ppm_v at the end of composting (day 32). In the case of β-pinene the predicted contents from e-nose data were similar to actual contents.

Undecane evolution is shown in Figure 9. High undecane concentrations have been occasionally detected in MSW raw material (Pierucci et al., 2005) but in this case the initial air contents were less than 0.2 ppm_v leading to a rapid disappearance of this compound. Prediction from e-nose clearly failed for this compound.

The above results have been resumed in Table 4. A general mean has been calculated using the data corresponding to each compound and each composting date. The statistical techniques (t-test, F-test and correlation analyses) for comparing methods (paired samples) have been applied to these general means and the statistical coefficients are also shown in Table 4. The difference between actual and estimated means was 0.141 ppm_v and this illustrated that the e-nose could be a useful tool for detecting differences in the main VOCs composition of the composting gases.

Typically, if the p-value is above a certain level (usually the significance level α= 0.05), the conclusion is that there is not a difference between the two group means. Only six paired general means were statistically different according to p

values. These data pairs corresponded to the mesophilic-maturation phase (days 22 and 32) in which VOCs recognition from e-nose data pattern failed.

The t-test (t values greater than -1.997 indicated no statistical differences) and F-ratio variances offered similar information: e-nose estimated VOCs concentration did not agree at the end of the composting process neither for undecane along the entire composting period.

In general the statistical tests show that the GC-MS determined VOCs composition and e-nose inferred data were statistically similar during the most active phases in the composting process (except for undecane).

4. CONCLUSIONS

The results of this study indicate that an electronic nose equipped with 10 metal oxide sensors was able to detect differences in volatile profiles of emitted gases from the composting of Municipal Solid Waste – Legume Trimming Residues. However, different patterns (initial, thermophilic and mesophilic) have been necessary to obtain adequate classification of the data. In this form, PCA successfully reduced the data sets from the sensors to two principal components, which accounted for 74.5, 68.8 and 62.8% of the total variance for initial, thermophilic and mesophilic composting phases respectively.

Using the concentration of main VOCs obtained by GC-MS as training data for a Partial Least Squares algorithm it was also possible to quantify VOCs concentration from data sets. Results of the comparative analysis (t and F-tests) for e-nose and GC-MS determined VOCs concentration indicate a good relationship between both procedures except for undecane and the final stages of composting.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support from the CICYT (Science and Technology Inter Ministerial Commission, Spanish Government)-FEDER, project number CTM2007-62117/TECNO. Special thanks to Juan Revilla (SADECO) for his collaboration.

6. REFERENCES

Akhnazarova S., Kafarov V., 1982. Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering. Mir Publisher, Moscow.

Ampuero S., Bosset J.O., 2003. The electronic nose applied to dairy products: A review. Sensors Actuators B. 94, 1-12.

Baby R.E., Cabezas M., Walsöe de Reca, E.N., 2000. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. Sensors Actuators B. 69, 214-18.

Barisci J.N., Wallace G.G., Andrews M.K., Partridge A.C., Harris P., 2002. Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose. Sensors Actuators B. 84, 252-57.

Bidlingmaier W., Müsken J., 2007. Chapter 11 Odor emissions from composting plants, in: Diaz LF, et al., (Eds.), Waste Management Series: Elsevier London. pp. 215-324.

Bremner J.M., 1996. Nitrogen-Total, in: Sparks D.L., (Ed.), Soil Science Society of America: Madison, WI. Vol. III, p. 1085-1121.

1 Bruno P., Caselli M., De Gennaro G., Solito M., Tutino M., 2007. Monitoring of
2 odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive
3 samplers. Waste Management. 27, 539-44.
4 Bueno P., Tapias R., López F., Díaz M.J., 2008. Optimizing composting
5 parameters for nitrogen conservation in composting. Bioresour. Technol.
6 99(11), 5069–77.
7 Cadena E., Colón J., Sánchez A., Font X., Artola A., 2009. A methodology to
8 determine gaseous emissions in a composting plant. Waste Management.
9 29, 2799-807.
10 Chiriac R., Carre J., Perrodin Y., Fine L., Letoffe J., 2007. Characterisation of
11 VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. J. Hazard
12 Mater. 149, 249-63.
13 Craven M.A., Gardner J.W., Bartlett P.N., 1996. Electronic noses - development
14 and future prospects. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 15, 486-93.
15 Delgado-Rodríguez M., Ruiz-Montoya M., Giraldez I., Cabeza I.O., López R.,
16 Díaz M.J., 2010. Effect of control parameters on emitted volatile compounds
17 in municipal solid waste and pine trimmings composting. J. Environ. Sci.
18 Health, A. 45 (7), 855-62.
19 Dewettinck T., Van Hege K., Verstraete W., 2001. The electronic nose as a
20 rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater . Water
21 Res. 35, 2475-83.
22 D'Imporzano G., Crivelli F., Adani F., 2008. Biological compost stability
23 influences odor molecules production measured by electronic nose during
24 food-waste high-rate composting. Sci. Total Environ. 402, 278-84.

EC. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union 2008b L312(November), 3–30.

Eitzer B.D., 1995. Emissions of Volatile Organic Chemicals from Municipal Solid Waste Composting Facilities. Environ. Sci. Technol. 29, 896-902.

Elwell D.L., Keener H.M., Wiles M.C., Borger D.C., Willett L.B., 2001. Odorous emissions and odor control in composting swine manure/sawdust mixes using continuous and intermittent aeration. Transac ASAE. 44(5), 1307-1316.

EPA US Test methods for the evaluation of solid waste 1986. Laboratory Manual Physical Chemical Methods: Method 6010: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy V 1A. Washington, DC.

Faul F., Erdfelder E., Buchner A., Lang A.G., 2009. Statistical power analyses using G*Power 3.1: Tests for correlation and regression analyses. Behavior Research Methods. 41 (4), 1149-1160.

Fernandes D.L., Gomes M.T., 2008. Development of an electronic nose to identify and quantify volatile hazardous compounds. Talanta. 77 (1), 77-83.

Gage J., 2003. Checklist for odor management at compost facilities. BioCycle. 44(5), 42-47.

Hamacher T., Niess J., Schulze Lammers P., Diekmann B., Boeker P., 2003. Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit. Sensors Actuators B. 95, 39-45.

Hanajima D., Kuroda K., Morishita K., Fujita J., Maeda K., Morioka R., 2010. Key odor components responsible for the impact on olfactory sense during swine feces composting. Bioresour. Technol. 101, 2306-10.

1 Harper J.W., 2001. The strengths and weaknesses of the electronic nose. In:
2 Rouseff M, Cadwallader J, (Eds.). Headspace Analysis of Food and Flavors:
3 Theory and Practice. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers.
4 Haug R.T., 1993. The Practical Handbook of Compost Engineering: Lewis
5 Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
6 Kissel J.C., Henry C.L., Harrison R.B., 1992. Potential emissions of volatile and
7 odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities.
8 Biomass Bioenergy. 3, 181-94.
9 Komilis D.P., Ham R.K., Park J.K., 2004. Emission of volatile organic
10 compounds during composting of municipal solid wastes. Water Res. 38,
11 1707-14.
12 Laothawornkitkul J., Moore J.P., Taylor J.E., Possell M., Gibson T.D., Hewitt
13 C.N., Paul N.D., 2008. Discrimination of Plant Volatile Signatures by an
14 Electronic Nose: A Potential Technology for Plant Pest and Disease
15 Monitoring. Environ. Sci. Technol. 42 (22), 8433-39.
16 Lasaridi K.E., Stentiford E.I., 1998. Biological parameters for compost stability
17 assessment and process evaluation. Acta Horticulture. 469, 119-28.
18 Lieberzeit P.A., Rehman A., Najafi B., Dickert F.L., 2008. Real-life application of
19 a QCM-based e-nose: quantitative characterization of different plant-
20 degradation processes. Anal. Bioanal. Chem. 391, 2897-903.
21 Liu Q., Li M,, Chen R,, Li Z,, Qian G, An T, Fu J, Sheng G. 2009. Biofiltration
22 treatment of odors from municipal solid waste treatment plants. Waste
23 Manag. 29(7), 2051-58.

López M., Soliva M., Martínez-Farré F.X., Fernández M., Huerta-Pujol O., 2010. Evaluation of MSW organic fraction for composting, Separate collection or mechanical sorting. Resour. Conserv. Recycling. 54, 222-8.

MacLeod I., Savage A.L., Pahl O., Baird J., 2008. Decline in microbial activity does not necessarily indicate an end to biodegradation in MSW-biowaste: A case study. Bioresour. Technol. 99 (18), 8626-30.

Mao I., Tsai C., Shen S., Lin T., Chen W., Chen M., 2006. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Sci. Total Environ. 370, 323-9.

Miller F.C., 1993, Minimizing Odor Generation In Hoitink H.A.J., Keener H.M., (Eds.). Science and Engineering of Composting, Renaissance Publications: Worthington, OH. p. 219-241.

Müller T., Thissen R., Braun S., Dott W., Fischer G., 2004. (M)VOC and composting facilities part 2: (M)VOC dispersal in the environment. Env. Sci. Pollut. Res. 11, 152-7.

Nicolas J., Romain A., Ledent C., 2006. The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall. Sensors Actuators B. 116, 95-9.

Peris M., Escuder-Gilabert L., 2009. A 21 st century technique for food control: electronic noses. Anal. Chim. Acta. 638 (1), 1-15.

Perucci P., Corazzi E., Pardo Martinez M., Adani F., Carati C., Rubino F.M., Colombi A., Calcaterra E., Benfenati, E., 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. Chemosphere. 59 (3), 423-430.

Romain A.C., Godefroid D., Nicolas J., 2005. Monitoring the exhaust air of a compost pile with an e-nose and comparison with GC-MS data, Sensors Actuat B. 106 (1), 317-24.

Romain A.C., Nicolas J., 2009. Monitoring an Odour in the Environment with an Electronic Nose: Requirements for the Signal Processing, in: Gutierrez A., Marco S. (Eds.). Biologically Inspired Signal Processing for Chemical Sensing: Vol. 188, Springer, Berlin. p. 121-34.

Schlegelmilch M., Streese J., Biedermann W., Herold T., Stegmann R., 2005. Odour control at biowaste composting facilities. Waste Manage. 25(9), 917-27.

Sironi S., Capelli L., Céntola P., Del Rosso R., Il Grande M., 2007. Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. Waste Manage. 27, 389-97.

Sironi S., Capelli L., Céntola P., Del Rosso R., Il Grande M., 2006. Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW. Atmosph. Environ. 40, 7632-43.

Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R., Il Grande M., 2005. Odour emission factors for assessment and prediction of italian msw landfills odour impact. Atmosph. Environ. 39, 5387-94.

Smyth B., Rynk R., 2004. Can Composting BMPs Reduce Air Emissions? BioCycle. 45(3), 46-50.

Staley B.F., Xu F., Cowie S.J., Barlaz M.A., Hater G.R., 2006. Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. Environ. Sci. Technol. 40(19), 5984-91.

Tsai C., Chen M., Ye A., Chou M., Shen S., Mao I., 2008. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. Atmosph. Environ. 42, 8246-51.

Turan N.G., Akdemir A., Ergun O.N., 2007. Emission of Volatile Organic Compounds during Composting of Poultry Litter. Water Air Soil Pollut. 184, 177-182.

Wilkins K., 1994. Volatile organic compounds from household waste. Chemosphere. 29(1), 4753-56.

Wilson A.D., Baietto M., 2009. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. Sensors. 9, 5099-148.

Yu H., Wang J., 2007. Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose. Sensors Actuat B. 122, 134-140.

Yuwono A.S., Lammers, P.S., 2004. Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation. Agric Eng Int: CIGR J. Sci. Res. Develop. VI, 1-33.

Figure Capt

Figure 1. Principal Component Analysis of VOCs-added air samples at the initial phase of MSW-LTR composting process.

Figure 2. Principal Component Analysis of VOCs-added air samples at the thermophilic phase of MSW-LTR composting process.

Figure 3. Principal Component Analysis of VOCs-added air samples at the mesophilic-maturation phase of MSW-LTR composting process.

Figure 4. Determined and estimated evolution of 2-butanone in the composting reactors.

Figure 5. GC-MS and e-nose data for dimethyl disulfide evolution among reactors (vertical error bars – Std. Dev).

Figure 6. GC-MS and e-nose data for limonene evolution among reactors (vertical error bars – Std. Dev).

Figure 7. GC-MS and e-nose data for toluene evolution among reactors (vertical error bars – Std. Dev).

Figure 8. GC-MS and e-nose data for β-pinene evolution among reactors (vertical error bars – Std. Dev).

Figure 9. GC-MS and e-nose data for undecane evolution among reactors (vertical error bars – Std. Dev).

Figure

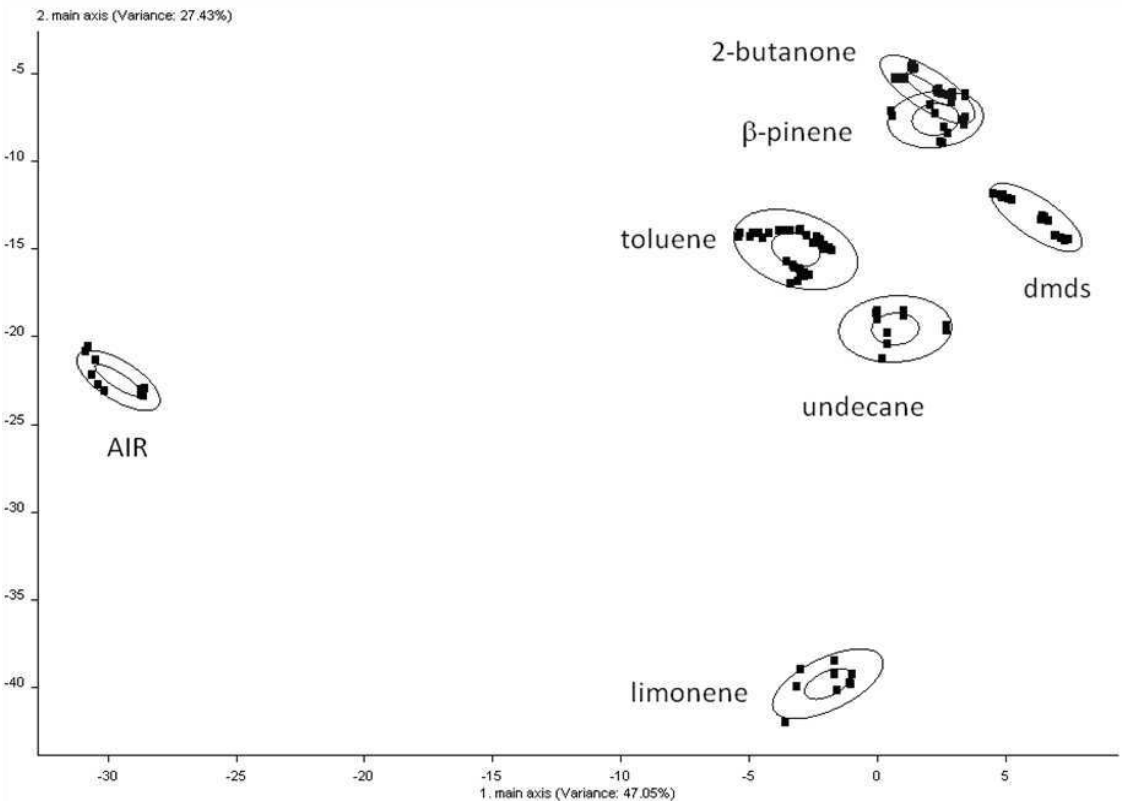


Figure 1

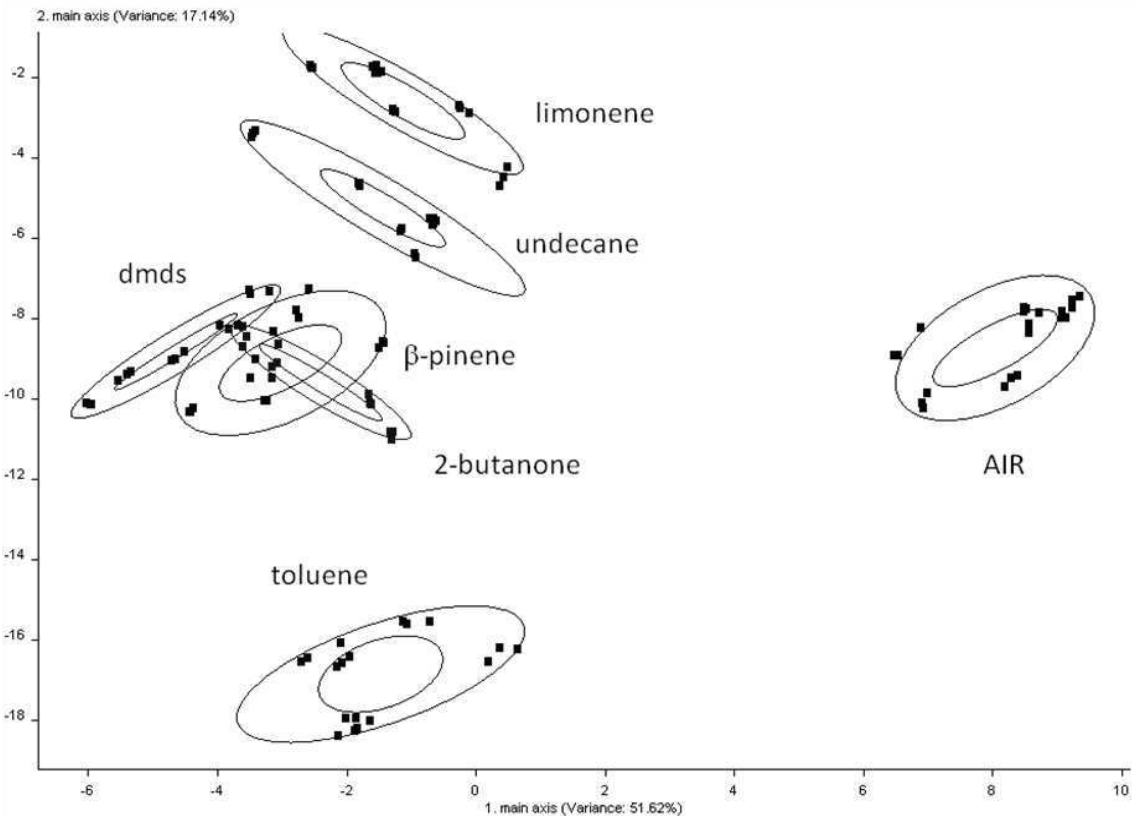

2. main axis (Variance: 17.14%)
limonene
undecane
dmds
β-pinene
2-butanone
AIR
toluene
1. main axis (Variance: 51.62%)

Figure 2

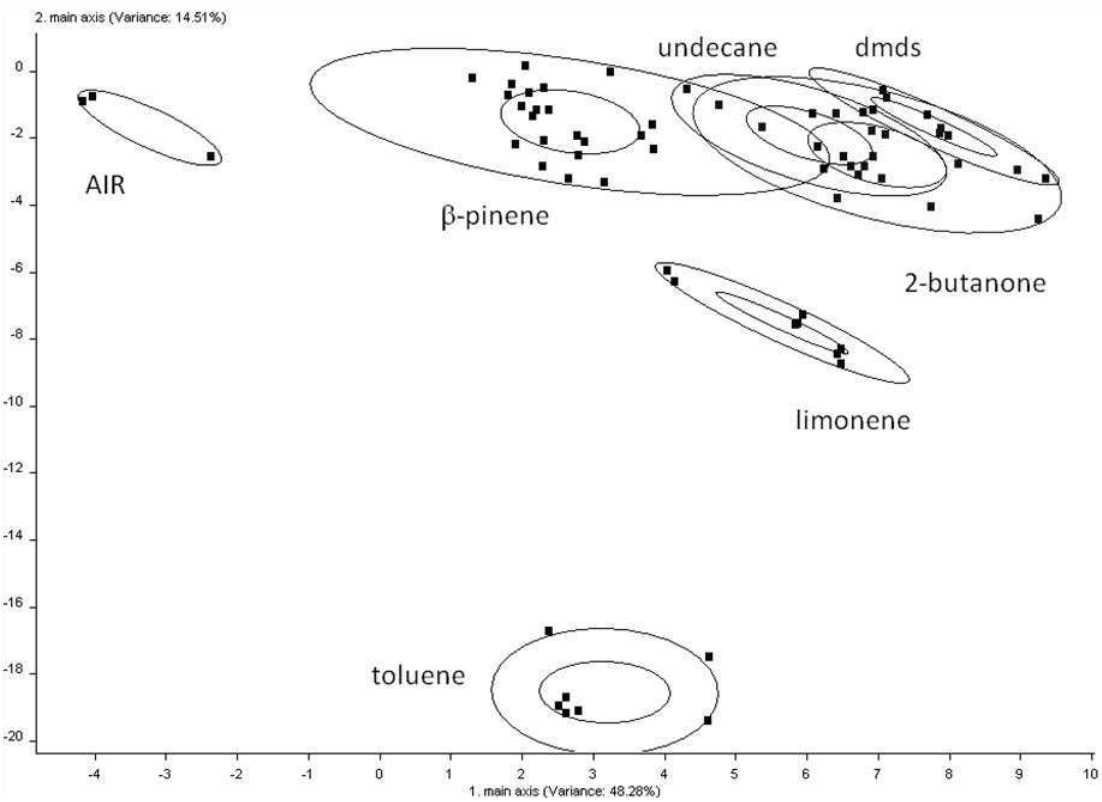

2. main axis (Variance: 14.51%)
undecane
dmds
AIR
β-pinene
2-butanone
limonene
toluene
1. main axis (Variance: 48.28%)

Figure 3

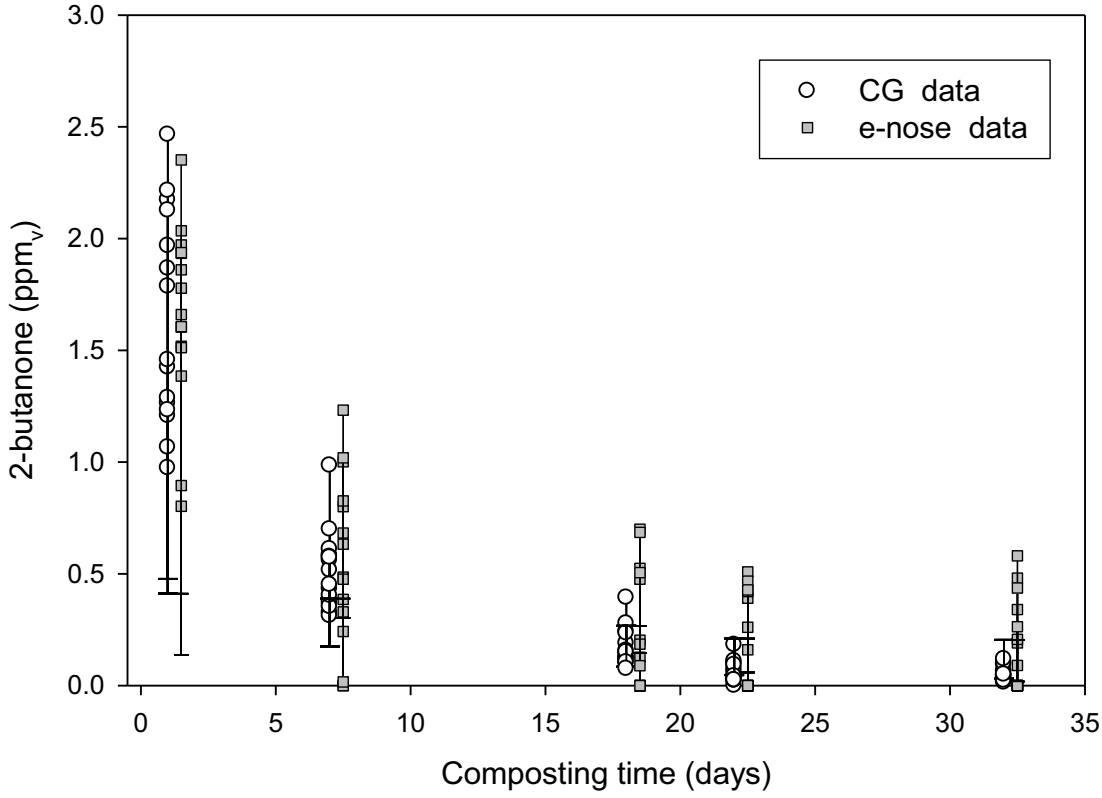

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
2-butanone (ppm$_v$)
0
5
10
15
20
25
30
35
Composting time (days)
CG data
e-nose data

Figure 4

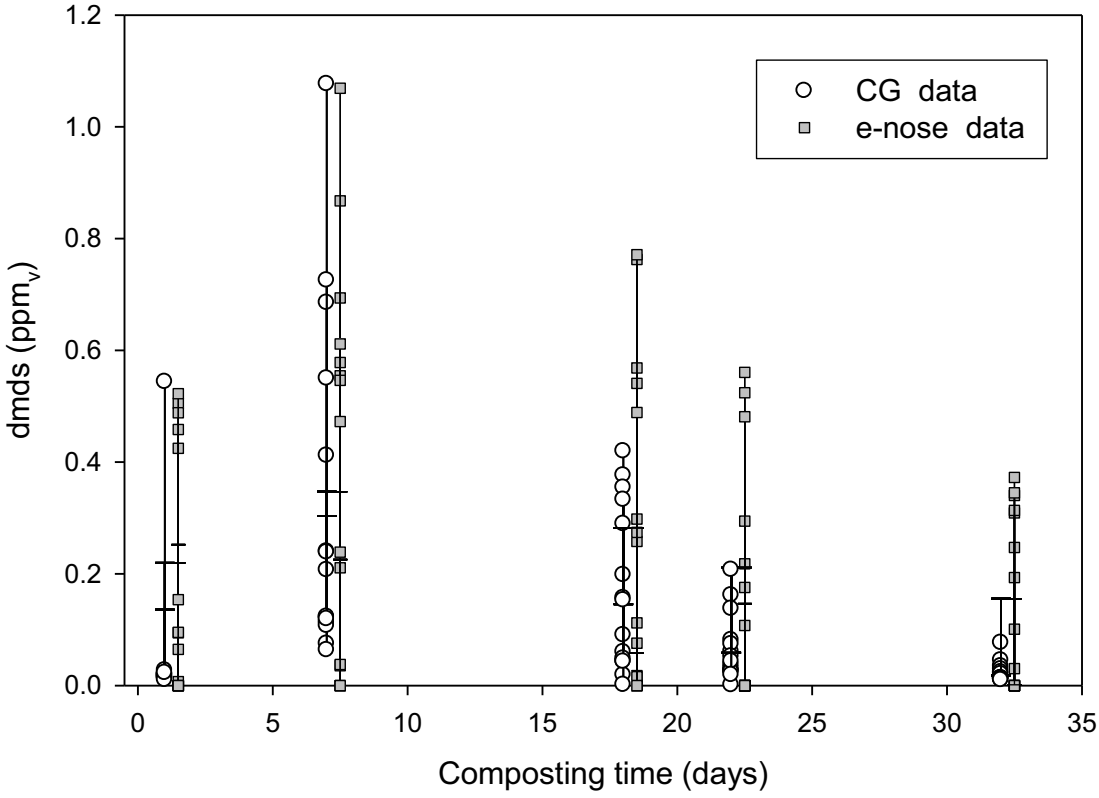

CG data
e-nose data
dmds (ppm$_v$)
Composting time (days)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
5
10
15
20
25
30
35

Figure 5

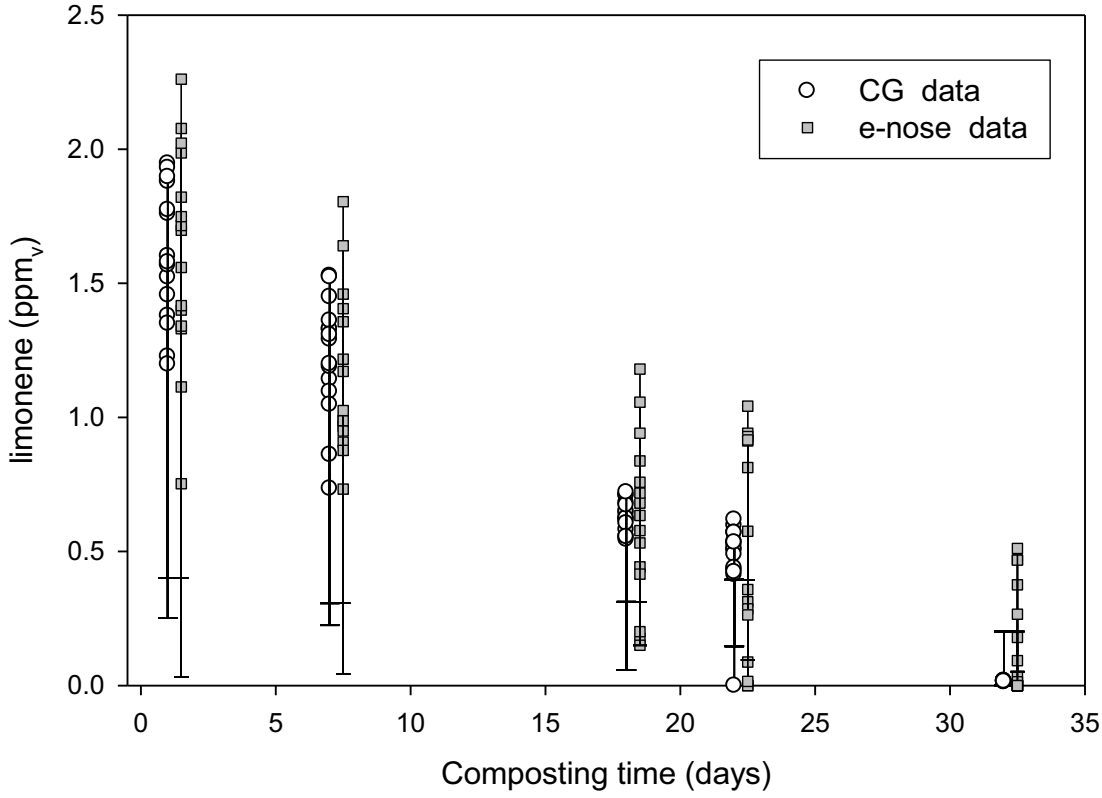

CG data
e-nose data
limonene (ppm$_v$)
Composting time (days)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
0
5
10
15
20
25
30
35

Figure 6

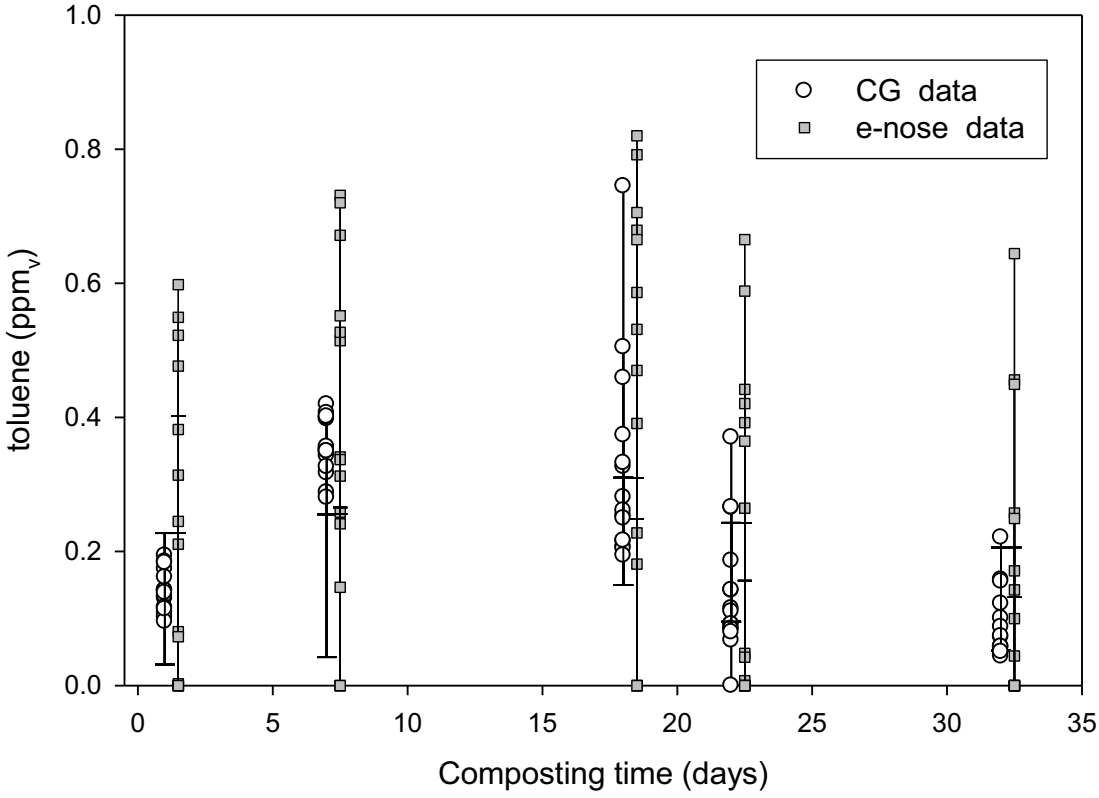

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
toluene (ppm$_v$)
0
5
10
15
20
25
30
35
Composting time (days)
CG data
e-nose data

Figure 7

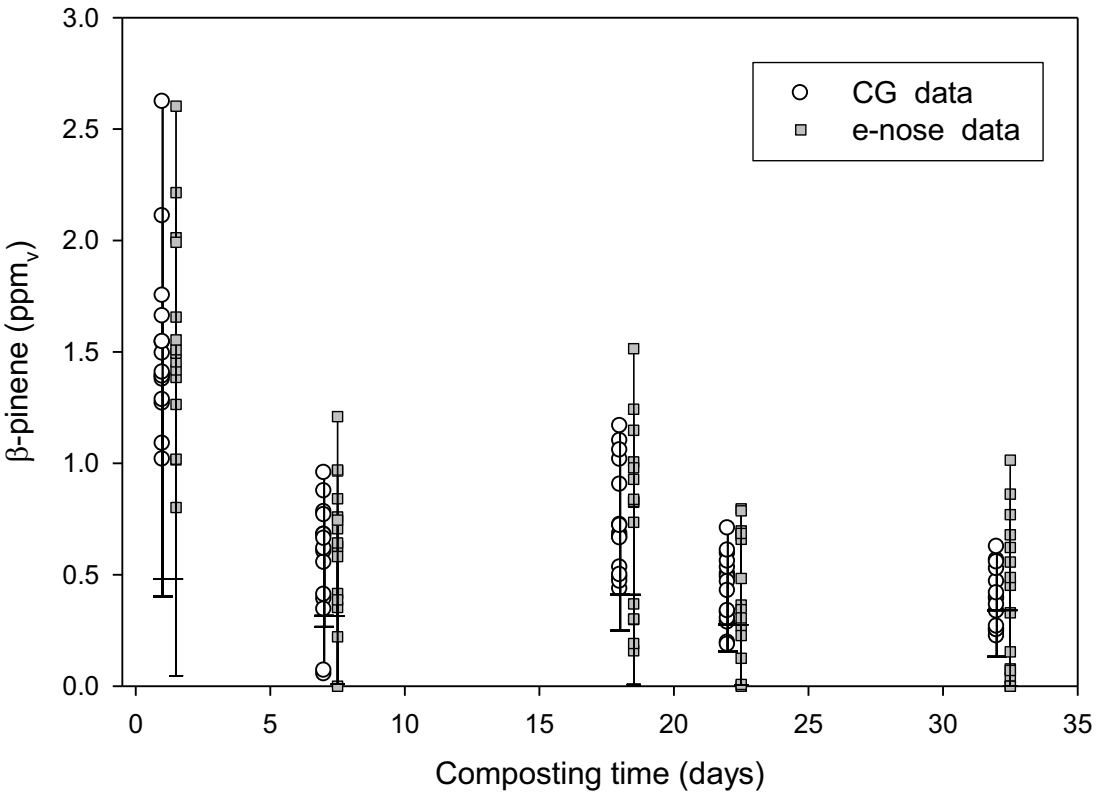

CG data
e-nose data
β-pinene (ppm$_v$)
Composting time (days)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
0
5
10
15
20
25
30
35

Figure 8

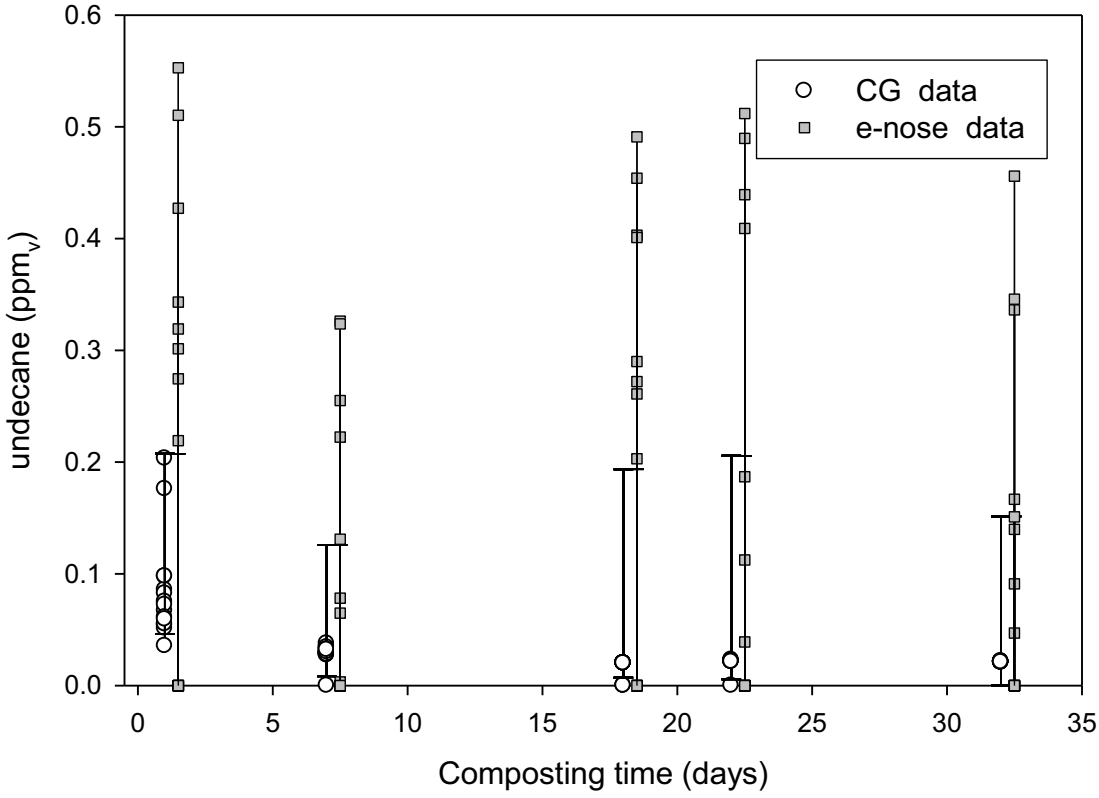

0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
undecane (ppm$_v$)
0
5
10
15
20
25
30
35
Composting time (days)
CG data
e-nose data

Figure 9

Table

Click here to download Table: 2 Electronic nose and GC-MS correlation (TABLES 2).doc

Table 1. Relevant characteristics of feedstocks (average ± standard deviation)

		MSW[a]	LTR[b]
pH (1:5 extract)		5.95 ± 0.22	6.93 ± 0.1
EC (1:5 extract)	dS m^{-1}	8.29 ± 0.15	2.12 ± 0.04
Organic Matter	g kg^{-1}	690.6 ± 8.3	790.3 ± 5.6
N[c]	g kg^{-1}	21.29 ± 1.03	3.24 ± 0.19
C/N		17.1	128.4
Ca	%	6.35	4.14
K	%	0.799	0.581
Mg	%	0.902	0.342
Na	%	0.561	0.076
P	%	0.729	0.215
S	%	1.28	0.438
Cd	mg/kg	0.08	<0.05
Co	mg/kg	1.48	2.67
Cr	mg/kg	69.5	33.4
Cu	mg/kg	36.8	14.0
Fe	mg/kg	2589	21640
Mn	mg/kg	72.1	182
Ni	mg/kg	30.9	11.0
Zn	mg/kg	72	9.4
Bulk density	g l^{-1}	290.6 ± 33.5	92.4 ± 13.2
Particle size			
>25 mm	%	476 ± 6.0	--
25-10 mm	%	28.4 ± 2.9	--
10-5 mm	%	13.1 ± 2.2	--
5-2 mm	%	7.0 ± 0.8	--
<2 mm	%	3.9± 0.1	--
Impurities >2 mm	%	31. 6 ± 3.6	--

[a]MSW: Municipal solid waste

[b]LTR: Legume Trimming Residues

Table 2. Factorial design used in the study.

Reactor	MSW[a]:LTR[b] (w:w)ratio	C/N	Aeration L_{air} kg^{-1} min^{-1}	Moisture %
1	1:2	73	0.300	70
2	1:0	23	0.300	70
3	1:2	73	0.300	40
4	1:0	23	0.300	40
5	1:2	73	0.050	70
6	1:0	23	0.050	70
7	1:2	73	0.050	40
8	1:0	23	0.050	40
9	1:1	50	0.300	55
10	1:1	50	0. 050	55
11	1:1	50	0.175	70
12	1:1	50	0.175	40
13	1:2	73	0.175	55
14	1:0	23	0.175	55
15	1:1	50	0.175	55

[a]MSW: Municipal solid waste
[b]LTR: Legume Trimming Residues

Table 3. Common VOC compounds (cited in more than 5 references) associated with MSW composting

VOC	Reference
Acetic acid	Kissel et al., 1992; Hamacher et al., 2003; Müller, 2004;Schlegelmilch et al., 2005; Pierucci et al., 2005; Tsai et al., 2008;
Acetone	Eitzer, 1995; Müller, 2004; Schlegelmilch et al., 2005; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Tsai et al., 2008
Benzene	Eitzer, 1995; Müller, 2004; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Pierucci et al., 2005; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Butanone	Eitzer, 1995, Hamacher et al., 2003; Müller, 2004; Schlegelmilch et al., 2005, Mao et al., 2006, Müller, 2004; Staley et al., 2006, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008
Butenes	Hamacher et al., 2003; Müller, 2004; Komilis et al., 2004; Schlegelmilch et al., 2005; Staley et al., 2006; Liu et al., 2009
Decane	Eitzer, 1995; Müller, 2004; Pierucci et al., 2005; Schlegelmilch et al., 2005; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007;
Ethyl acetate	Schlegelmilch et al., 2005; Müller, 2004; Staley et al., 2006; Mao et al., 2006, Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Ethylbenzene	Eitzer, 1995; Komilis et al., 2004; Müller, 2004; Pierucci et al., 2005; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Hydrogen sulfide	Kissel et al., 1992; Schlegelmilch et al., 2005; Pierucci et al., 2005; Staley et al., 2006; Liu et al., 2009
Limonene	Eitzer, 1995, Kissel et al., 1992, Hamacher et al., 2003, Müller, 2004; Pierucci et al., 2005, Schlegelmilch et al., 2005, Staley et al., 2006, Chiriac et al., 2007, Bruno et al., 2007, Tsai et al., 2008, Mao et al., 2006
Methylsulfides	Kissel et al., 1992; Mao et al., 2006; Bruno et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Methylbenzenes	Eitzer, 1995; Müller, 2004; Pierucci et al., 2005; Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Naphthalene	Eitzer, 1995, Komilis et al., 2004, Pierucci et al., 2005, , Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Phenol	Müller, 2004; Schlegelmilch et al., 2005; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Bruno et al., 2007; Tsai et al., 2008
Pinenes (α, β)	Pierucci et al., 2005; Hamacher et al., 2003; Schlegelmilch et al., 2005; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007; Bruno et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Propyl benzenes	Eitzer, 1995; Müller, 2004; Komilis et al., 2004; Pierucci et al., 2005; Schlegelmilch et al., 2005; Staley et al., 2006; Liu et al., 2009
Styrene	Eitzer, 1995; Komilis et al., 2004; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Tsai et al., 2008
Tetrachloro-ethene	Eitzer, 1995; Pierucci et al., 2005; Chiriac et al., 2007; Bruno et al., 2007; Liu et al., 2009
Toluene	Eitzer, 1995; Kissel et al., 1992; Müller, 2004; Pierucci et al., 2005; Schlegelmilch et al., 2005; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Undecane	Pierucci et al., 2005; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009
Xylenes	Eitzer, 1995; Komilis et al., 2004; Pierucci et al., 2005; Schlegelmilch et al., 2005; Mao et al., 2006; Staley et al., 2006; Chiriac et al., 2007; Tsai et al., 2008; Liu et al., 2009

Table 4. F and t-test results[a] among paired data[b] (GC-MS determination and e-nose estimation)[c].

		GC-MS		e-nose		t-value	p	F-ratio	p
	Day	Mean	Std Dev.	Mean	Std Dev.			Varian-ce	Varian-ce
2-buta-none	1	1.634	0.477	1.657	0.411	-0.140	0.890	1.345	0.586
	7	0.517	0.174	0.542	0.389	-0.228	0.821	5.005	0.005
	18	0.170	0.085	0.233	0.267	-0.867	0.393	9.978	0.000
	22	0.058	0.047	0.176	0.210	-2.121	0.043	10.004	0.005
	32	0.052	0.031	0.173	0.204	-2.267	0.031	22.969	0.005
Dmds[d]	1	0.053	0.136	0.188	0.220	-2.020	0.053	2.615	0.083
	7	0.324	0.303	0.394	0.347	-0.593	0.558	1.307	0.623
	18	0.172	0.146	0.279	0.282	-1.301	0.204	3.744	0.019
	22	0.066	0.059	0.157	0.211	-1.620	0.116	12.881	0.623
	32	0.023	0.018	0.150	0.156	-3.142	0.004	24.780	0.019
Limo-nene	1	1.604	0.252	1.616	0.401	-0.098	0.923	2.526	0.094
	7	1.226	0.226	1.166	0.307	0.605	0.550	1.855	0.260
	18	0.633	0.058	0.620	0.312	0.152	0.880	8.702	0.044
	22	0.477	0.147	0.497	0.395	-0.180	0.858	7.247	0.001
	32	0.015	0.001	0.161	0.201	-2.791	0.009	10.146	0.045
Toluene	1	0.141	0.032	0.230	0.228	-1.499	0.145	21.503	0.001
	7	0.356	0.043	0.357	0.256	-0.014	0.989	16.112	0.095
	18	0.322	0.150	0.403	0.310	-0.919	0.366	4.272	0.010
	22	0.140	0.095	0.216	0.243	-1.126	0.270	6.463	0.001
	32	0.090	0.052	0.168	0.206	-1.409	0.170	15.626	0.011
β-pine-ne	1	1.530	0.402	1.560	0.481	-0.185	0.855	1.431	0.511
	7	0.563	0.266	0.628	0.315	-0.615	0.544	1.410	0.529
	18	0.742	0.248	0.758	0.411	-0.128	0.899	2.739	0.069
	22	0.435	0.157	0.429	0.275	0.078	0.938	3.098	0.043
	32	0.392	0.132	0.407	0.340	-0.160	0.874	6.640	0.001
Unde-cane	1	0.085	0.046	0.197	0.208	-2.034	0.051	20.199	0.043
	7	0.029	0.008	0.094	0.126	-1.997	0.056	21.781	0.002
	18	0.017	0.007	0.185	0.194	-3.353	0.002	56.412	0.044
	22	0.020	0.006	0.146	0.206	-2.364	0.025	60.383	0.002

[a]Variables were treated as independent samples
[b]Degrees of freedom: 28 for each compound
[c]data in ppm_v
[d]Dmds: dimethyl disulfide